

02

Люминесценция Pd и Pt бензогидропорфиразинов в ближнем ИК диапазоне

© П.П. Першукевич¹, Д.И. Волкович¹, Е.А. Макарова², Е.А. Лукьянец², К.Н. Соловьёв¹✉¹ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь² Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИОПИК), 123995 Москва, Россия

✉ e-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

В окончательной редакции 25.03.2020 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

Исследована фосфоресценция в ближнем ИК диапазоне при стационарном ламповом возбуждении новых трех палладиевых и трех платиновых комплексов бензоконденсированных гидропорфиразинов — аналогов фталоцианина, в молекуле которого один или два изоиндольных фрагмента замещены на гидрированное пиррольное кольцо, что дает макроциклы типа хлорина, бактериохлорина и изобактериохлорина — аналогов фотосинтетических пигментов. Впервые зарегистрированы спектры фосфоресценции комплексов транс-дибензотетрагидропорфиразинов (и для платины, и для палладия), которые долгое время не удавалось обнаружить вследствие рекордного удаления 0–0-полос от видимой области (1.67 и 1.52 μm для Pd и Pt), а также из-за малого квантового выхода фосфоресценции. Обнаружена также флуоресценция этих комплексов в ближнем ИК диапазоне. На основе сопоставления результатов эксперимента с собственными и литературными данными для палладиевых комплексов ряда тетрапирролов показана приближенная аддитивность влияния структурных факторов — гидрирования пиррольных колец, азамещения и бензозамещения — на энергию нижнего триплетного состояния T_1 . Полученные сведения существенны для целенаправленного создания излучателей в ближнем ИК диапазоне (1.0–1.7 μm).

Ключевые слова: палладиевые и платиновые комплексы бензогидропорфиразинов, транс-дибензотетрагидропорфиразин, аналоги фталоцианина, ближний ИК диапазон, спектр поглощения, спектр фосфоресценции, квантовый выход фосфоресценции, нижнее триплетное состояние, люминесценция синглетного кислорода.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50169.119-20

Введение

В плане изучения связи физических свойств со строением молекул тетрапирролов и поиска путей их практических применений в ИК диапазоне нами были синтезированы Pd- и Pt-комплексы на основе новых аналогов фталоцианина и гидропорфиразинов — бензогидропорфиразинов. Ареногидропорфиразины [1–4] и их производные [5] — новый подкласс тетрапиррольных соединений с интенсивным поглощением в ближнем ИК диапазоне (БИК, NIR). Спектрально-люминесцентные свойства бензогидропорфиразинов — цинковых комплексов [6] и соответствующих свободных оснований [6,7] — исследовались нашей научной группой. В работе [8] была зарегистрирована БИК-фосфоресценция комплексов палладия и платины с тетраметилтрибензодигидропорфиразином и октаметилдибензотетрагидропорфиразином с соседним расположением гидрированных пиррольных колец. В настоящей работе, чтобы избежать использования громоздких сокращений и длинных названий химических соединений, мы применили (по всему тексту) обозначения: Pd1 и Pt1 — для комплексов замещенного трибензодигидропорфиразиона;

Pd2 и Pt2 — для комплексов замещенного дибензотетрагидропорфиразиона с противоположным расположением гидрированных пиррольных колец (транс-); Pd3 и Pt3 — для их изомеров с соседним расположением гидрированных колец (цис-). Иными словами, аналоги хлоринов обозначены цифрой 1, бактериохлоринов — 2, изобактериохлоринов — 3; в работе [8] — ТБТАХ, ДБТАБХ, ДБТАиБХ соответственно.

В работе [8] не удалось обнаружить фосфоресценцию молекул Pd2 и Pt2 (симметрия сопряженной системы D_{2h}) ни при стационарном возбуждении на установке, охарактеризованной в [9,10]), ни при лазерном возбуждении на установке, описанной в [11]. В настоящей работе представлены результаты изучения фосфоресценции Pd2 и Pt2 при стационарном возбуждении с использованием новой техники — модульного спектрофлуориметра Fluorolog-3 производства фирмы HORIBA Scientific, а также — специально настроенной под задачу применявшейся ранее техники эксперимента [9,10]. Зарегистрирована флуоресценция этих объектов; её спектры расположены также в БИК диапазоне. Выборочно исследовано влияние внешней среды на параметры люминесценции. Получены дополнительные данные о спектрах

фосфоресценции Pd1, Pt1, Pd3 и Pt3, а также сведения о фотостабильности.

Объекты и методы эксперимента

Синтез всех полученных комплексов палладия и платины подробно описан в работе [8]. Комплексы бензогидропорфиразинов были специально синтезированы для исследования фосфоресценции, однако в принципе они могут быть использованы как сенсбилизаторы для разных целей.

Структура объектов исследования показана на схеме, в которой (и далее по тексту) М—металл (Pd, Pt и другие металлы).

Измерения скорректированных спектров люминесценции (фосфоресценции — PS и флуоресценции — FS) и спектров возбуждения люминесценции (PES и FES) проводились на многофункциональном спектрофлуориметре модели Fluorolog-3 с Т-канальной оптикой производства фирмы HORIBA Scientific (Япония, США, Франция), а также на модернизированном спектрофлуориметрическом комплексе СДЛ-2 (ЛОМО, СССР), основанном на монохроматорах возбуждения и регистрации соответственно МДР-12 и МДР-23 [9,10]. В дальнейшем используются краткие названия этих комплексов — соответственно Fluorolog-3 и Люмоскан (Lumoscan).

В комплексе Fluorolog-3 в качестве источника возбуждения использовалась стационарная ксеноновая лампа мощностью 450 W, свет от которой пропускаться через двойной монохроматор. Спектры фосфоресценции и спектры возбуждения фосфоресценции регистрировались в стандартной 90-градусной геометрии расположения осей монохроматоров, но при возбуждении, осуществляемом системой зеркал, под углом 22° к нормали передней грани кюветы („на отражение“), — с помощью дифракционного спектрометра iHR320-FAS (HORIBA Scientific) и охлаждаемой жидким азотом InGaAs линейной матрицы FL-1100-05 (800–1700 nm) в

качестве детектора. При этом спектры обоих типов регистрировались в специальном режиме развертки по длинам волн возбуждения и регистрации фосфоресценции с получением в конечном итоге матрицы возбуждения-регистрации (Excitation-Emission Matrix, ЕЕМ). Затем из ЕЕМ выбирались кривые, соответствующие максимумам в спектре фосфоресценции или спектре возбуждения фосфоресценции.

На комплексе Lumoscan при измерении спектров фосфоресценции в БИК диапазоне (в отличие от обычной геометрии измерения спектров люминесценции под углом 90° к направлению распространения возбуждающего света) был использован продольный вариант возбуждения с соосным расположением системы регистрации. Возбуждение образца осуществлялось излучением ксеноновой лампы ДКсШ-120 мощностью 120 W, сфокусированным с помощью двухлинзового конденсора, через стопу из четырех или пяти стеклянных фильтров. Образец располагался в точке совпадения фокусов задней линзы возбуждения и передней линзы системы регистрации. Максимумы полос пропускания фильтров, расположенные вблизи 560 и 500 nm с полуширинами около 200 и 100 nm, показаны на рис. 1, а. При описанном продольном варианте возбуждения, кроме увеличения мощности возбуждения примерно на порядок, в поле зрения передней собирающей линзы попадало значительно большее количество возбужденных молекул, чем при поперечном. Как установлено экспериментально, в широком диапазоне регистрации (900–1700 nm) низкий уровень помех от возбуждающего и рассеянного света позволил получить надежные данные по спектрам фосфоресценции, в частности, в области 1600–1700 nm. В качестве фотоприемника использовался InGaAs-фотодиод IGA-050-TE2-H с приемной площадкой диаметром 5 mm фирмы „Electro-Optical Systems Inc“ (Канада, США). Предварительно усиленный сигнал с фотодиода подавался на основной усилитель с синхродетектором Lock-in nanovoltmeter type 232B (Польша, США).

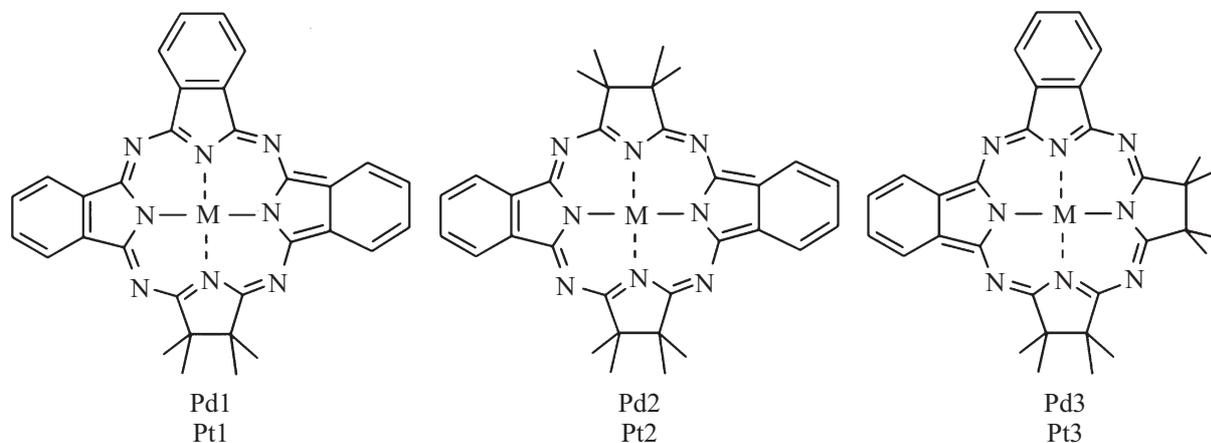


Схема.

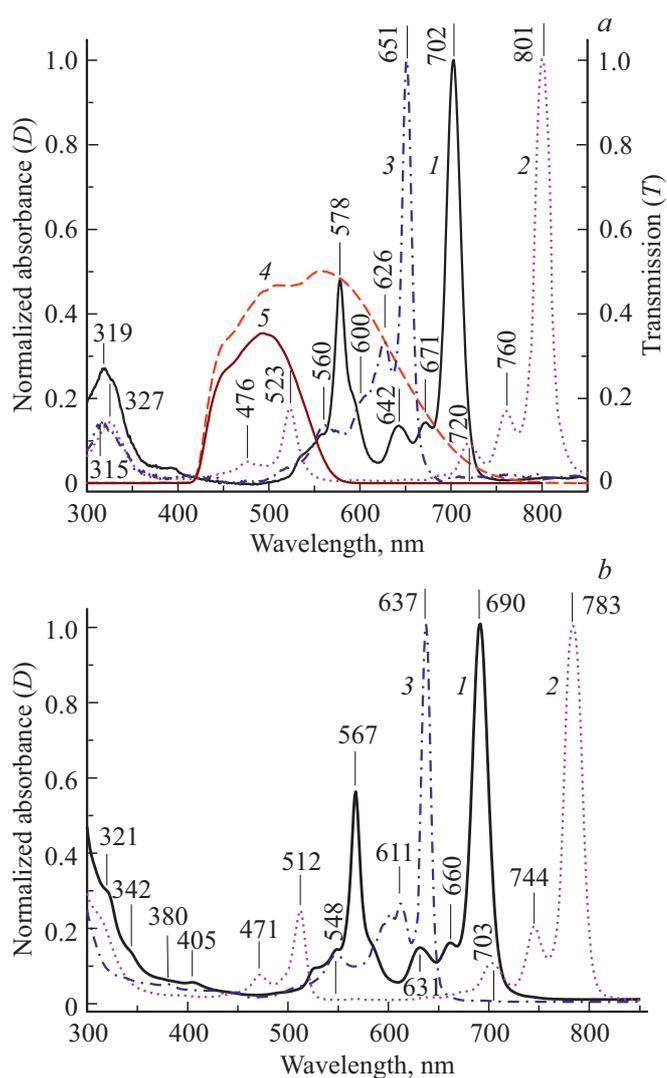


Рис. 1. Спектры поглощения растворов в МТГФ: *a* — Pd1 (1), Pd2 (2) и Pd3 (3); *b* — Pt1 (1), Pt2 (2) и Pt3 (3) при 293 К; 4 и 5 — полосы пропускания стеклянных фильтров, через которые проходило возбуждающее излучение при продольном возбуждении образцов в Lumoscan.

При комнатной температуре в отличие от низкой (77 К) приведенные на рисунках спектры в большинстве случаев были получены „сшиванием“ спектров, записанных на обоих приборах: вблизи максимума полосы контуры брались с Lumoscan, в остальной спектральной области — с Fluorolog-3. На Lumoscan спектры измерялись в узкой области (100–150 нм) в течение 2–3 мин (во избежание фоторазложения при возбуждении мощным излучением), на Fluorolog-3 спектры записывались в широкой спектральной области (~760 нм) в течение 20–30 с. Регистрация осуществлялась при спектральной ширине щелей 14.0 нм на Fluorolog-3, 11.0 нм — на Lumoscan.

Контуры спектров фосфоресценции, записанные на обоих приборах при 77 К в широкой области

(900–1600 нм), совпадали с погрешностью не более 3–5%, что свидетельствовало о правильности методики коррекции спектров, несмотря на разницу в оборудовании, применявшемся для коррекции, а также различие способов возбуждения и регистрации.

Электронные спектры поглощения растворов, а также спектры пропускания фильтров регистрировались на спектрофотометре Cary-500 Scan UV-Vis-NIR (Varian, США, Австралия). Квантовые выходы фосфоресценции φ_p прозрачных растворов при 293 и 77 К оценивались относительным методом. В качестве эталона был принят раствор Pt3 в 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) (при 293 и 77 К значения $\varphi_p = 0.053$ и 1.68% из [8]).

В качестве основного растворителя для спектрально-люминесцентных исследований использовался МТГФ фирмы Aldrich, хорошо растворяющий многие тетрапирролы и образующий прозрачное стекло при 77 К. Дополнительно использовались растворители толуол, диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА).

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения исследованных соединений в МТГФ при 293 К. Спектры нормированы к 1 в максимуме длинноволновой полосы. Спектры поглощения всех трех исследованных комплексов Pt представлены в работе [8] в виде рисунков (в МТГФ, толуоле и ДМСО) и в виде численных данных (λ_{\max} , $\lg \varepsilon$) — в хлорбензоле и гексане. В [8] приведены также данные для комплексов Pd в хлорбензоле, а в работе [6] — для Zn1 в толуоле; спектры поглощения последнего комплекса в ДМСО даны там в рисунках. Эта информация позволяет оценить влияние на абсорбционные спектры растворителя и природы металла. Из данных по $\lg \varepsilon$ следует, в частности, что рис. 1 достаточно хорошо качественно представляет абсолютную интенсивность полос. Величина $\lg \varepsilon$ для длинноволновой полосы в хлорбензоле близка к 5.2, отклоняясь до 5.16 у Pt1 и до 5.37 у Pt3 (в гексане).

В случае металлокомплексов типа 1 спектры в толуоле и хлорбензоле близки, МТГФ и ДМФА дают небольшой гипсохромный сдвиг (~5 нм) полос в видимой области. Здесь уместно отметить, что в работе [12] для алюминиевых комплексов фталоцианина (Pc) показана связь положения полос поглощения с донорным числом Гутмана (DN, см. [13–15]) растворителя, а в шкале DN тетрагидрофуран имеет меньшее значение, что коррелирует с нашими данными по спектрам поглощения в МТГФ (метильная группа слабо влияет на DN).

В области аналога полосы Core ситуация несколько сложнее и сдвиги больше, особенно в шкале частот, но всё же различия небольшие.

Замена одного изоиндольного фрагмента в молекуле металлофталоцианина (MPc) на гидрированное пиррольное кольцо приводит к понижению симметрии сопряженной системы молекулы от D_{4h} , точной или прибли-

женной (в зависимости от структурных факторов), и снятию двукратного вырождения возбужденного состояния $S_{1,2}$ (обычно обозначаемого $Q_{1,2}$ или просто Q), ответственного за интенсивную длинноволновую полосу $Q(0-0)$ МРс, и расщеплению её на две компоненты Q_1 и Q_2 , или Q_x и Q_y , при наличии приближенной симметрии C_{2v} .

В ряду Zn1, Pd1 и Pt1 имеет место повышение уровня $S_1(Q_x)$ от 13870 cm^{-1} (721 nm) на 380 cm^{-1} (до 702 nm) и на 620 cm^{-1} (до 690 nm). Уровень Q_y соответственно повышается от 16780 cm^{-1} на 520 cm^{-1} и на 860 cm^{-1} . Для M2 и M3 соответственно из данных рис. 1 получают аналогичные сдвиги при переходе от Pd к Pt: 290 cm^{-1} (Q_x), 410 cm^{-1} (Q_y) и 340 cm^{-1} (Q_x), 390 cm^{-1} (Q_y).

В спектрах поглощения Zn1 полоса Q_y имеет сложную структуру, что интерпретировано как проявление сложного вибронного аналога резонанса Ферми ([6] и ссылки там). Данные рис. 1 для Pd1 и Pt1 показывают, что этот эффект здесь значительно слабее — полоса Q_y уширена несильно, усиление соседних полос незначительно. Причиной этого является возрастание энергетического интервала $Q_y - Q_x$, $\Delta E_{Q_{xy}}$, — система как бы выходит из резонанса при замене атома Zn атомами Pd и Pt. Значения $\Delta E_{Q_{xy}}$ составляют соответственно 2910 (Zn1), 3060 (Pd1) и 3140 cm^{-1} (Pt1).

Такое же гидрирование второго, противоположного, пиррольного кольца (приближенная симметрия D_{2h}) приводит к батохромным сдвигам $Q_x(0-0)$ полос на 99 nm , т.е. 1760 cm^{-1} (Pd) и на 93 nm (1720 cm^{-1}) (Pt) и к возрастанию $\Delta E_{Q_{xy}}$ до 6640 cm^{-1} (т.е. на 3580 cm^{-1}) для Pd2 и до 6760 cm^{-1} (т.е. на 3620 cm^{-1}) для Pt2. Гидрирование соседнего пиррольного кольца (приближенная симметрия C_{2v}), наоборот, приводит к гипсохромным сдвигам $Q_x(0-0)$ полос на 51 nm , т.е. 1120 cm^{-1} (Pd3) и на 53 nm (1210 cm^{-1}) (Pt3) и уменьшению $\Delta E_{Q_{xy}}$ до 2500 cm^{-1} (Pd3) и 2550 cm^{-1} (Pt3) — по данным для растворов в МТГФ. Если интенсивность $Q_x(0-0)$ полос остается высокой, то интенсивность $Q_y(0-0)$ полос уменьшается, особенно у M3.

Описанные изменения аналогичны наблюдаемым при гидрировании пиррольных колец у металлопорфиринов.

В области аналога полосы Core у комплексов гидропорфиразинов регистрируется диффузная полоса с двумя максимумами. Для Zn1 измерения поляризации флуоресценции выявили частичную поляризацию этих близких полос по осям x и y , но различия в значениях степени поляризации невелики [6]. Это интерпретировано как проявление здесь нескольких электронных переходов с различной поляризацией. Квантово-химический расчет молекулы Mg1 также выявил в этой области несколько электронных переходов [6].

Как следовало из оценок [8], основанных на влиянии структурных факторов на величину интервала $S_1 - T_1(\Delta E_{ST})$, $0-0$ -полоса флуоресценции Pt2 должна была иметь $\lambda_{\text{max}} \sim 1500\text{ nm}$. В соответствии с этим предположением вначале с помощью Fluorolog-3 при исполь-

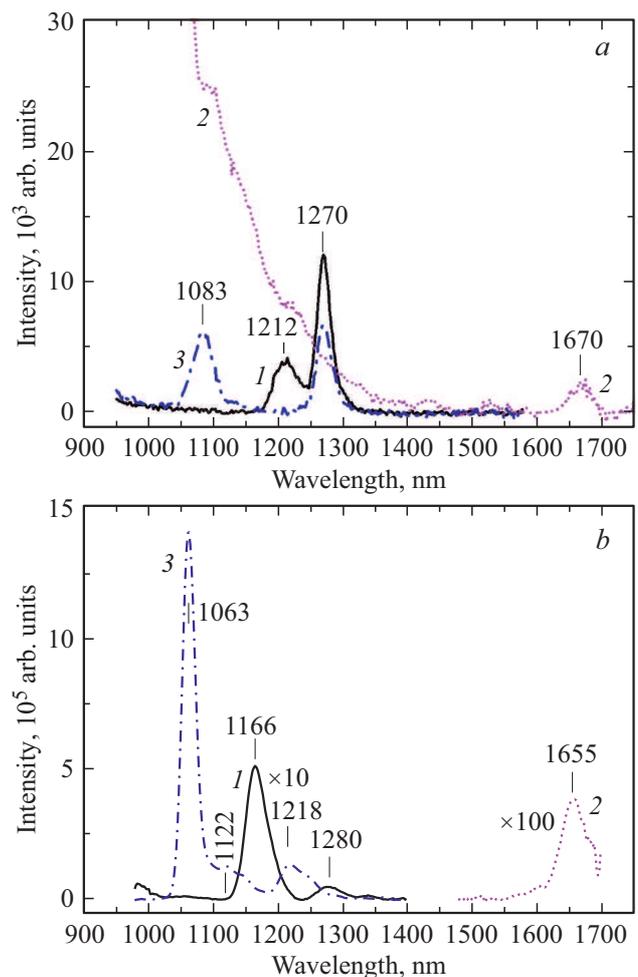


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов Pd1 (1), Pd2 (2) и Pd3 (3) в МТГФ при 293 К (а) и 77 К (б); $\lambda_{\text{exc}} = 578$ (1), 523 (2) и 560 nm (3).

зовании матричного InGaAs-детектора, охлаждаемого жидким азотом, был зарегистрирован спектр с полосой $\lambda_{\text{max}} = 1520\text{ nm}$ для раствора Pt2 в толуоле при 293 К. Однако впоследствии по ряду причин мы вынуждены были для получения спектров флуоресценции использовать и Lumoscan. Этими причинами были: затруднения с получением на Fluorolog-3 полосы Pd2, ожидаемой из подобных оценок в области 1600–1700 nm, из-за высокого уровня рассеянного и возбуждающего света; более высокая точность определения максимумов полос в области 1000–1100 nm и лучше отлаженная методика сравнения пиковых интенсивностей при 293 и 77 К на Lumoscan, чем на Fluorolog-3. В связи с применением новой техники эксперимента естественным развитием работы был повтор исследований остальных бензоконденсированных гидропорфиразинов, изучавшихся в работе [8] и при стационарном, и при лазерном импульсном возбуждении.

На рис. 2 и 3, а также в табл. 1 представлены основные результаты исследований, сопоставлены спектры

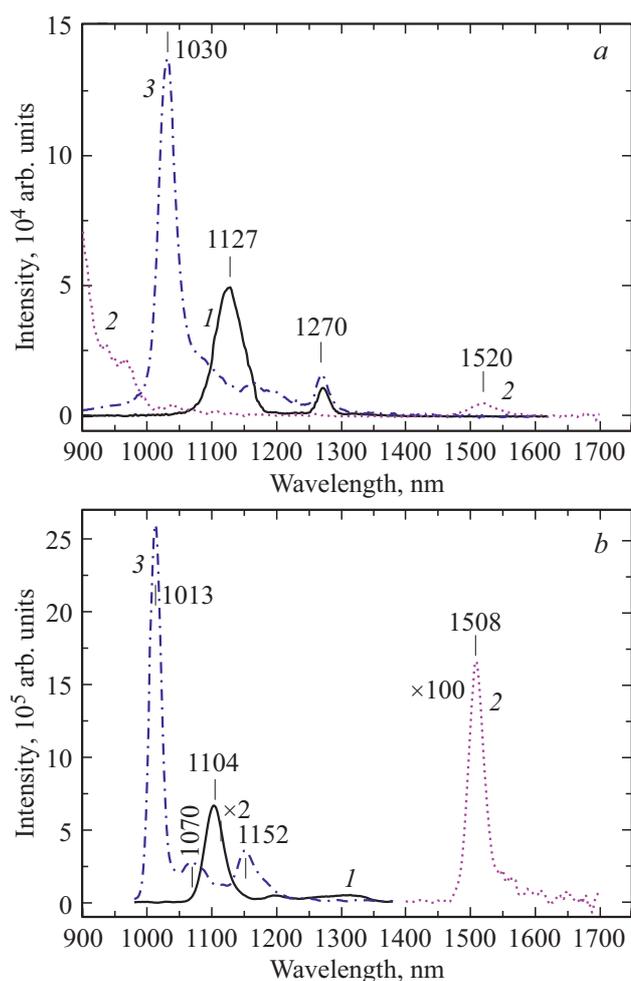


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов Pt1 (I), Pt2 (2) и Pt3 (3) в МТГФ при 293 К (а) и 77 К (б); $\lambda_{\text{exc}} = 567$ (I), 512 (2) и 550 nm (3).

флуоресценции исследованных палладиевых и платиновых комплексов в МТГФ при комнатной и низкой температурах (293 и 77 К). Приведенные на рис. 2 и 3 спектры построены в единой шкале и, таким образом, по ним можно сравнивать пиковые интенсивности каждого из образцов при условии одинаковой интенсивности возбуждения (значения оптической плотности (D) растворов, соответствующие λ_{exc} , различались не более чем в 2 раза). Как можно легко убедиться, благодаря применению новой техники эксперимента даже при стационарном возбуждении удалось получить спектры флуоресценции более высокого качества и в более широком спектральном диапазоне, чем в [8].

Главным результатом настоящего исследования является то, что удалось зарегистрировать полосы слабой флуоресценции и Pt2 (1520 nm), и особенно 0–0-полосу Pd2, расположенную еще дальше в БИК диапазоне (1670 nm). Как уже сказано, сначала в стандартном варианте комплекта на Fluolog-3 была зарегистрирована полоса 1520 nm, а затем (в специаль-

ном нестандартном варианте) на Lumoscan — полоса 1670 nm. Одна из трудностей при регистрации полосы 1670 nm, кроме помехи от неотфильтрованной части возбуждающего и рассеянного света, заключалась в резком падении чувствительности InGaAs-детекторов в области 1600–1700 nm. Подтверждением того факта, что полоса 1520 nm принадлежит именно 0–0-флуоресценции Pt2, служит хорошее совпадение PES и спектра поглощения Pt2 в МТГФ (рис. 4). Отметим, что и для всех остальных исследуемых соединений, кроме Pd2, наблюдалось достаточно близкое совпадение PES и электронных спектров поглощения.

Из-за технических трудностей PES Pd2 нам не удалось получить. Однако можно привести ряд соображений в пользу того, что полоса испускания при 1670 nm действительно является 0–0-полосой флуоресценции Pd2. Во-первых, положение этой полосы хорошо согласуется с указанными выше оценками, давшими верный результат для Pt2; во-вторых, при переходе от 293 к 77 К 0–0-полоса флуоресценции Pt2 и рассматриваемая полоса Pd2, имея близкие значения полуширин, почти одинаково гипсохромно смещаются (соответственно на 12 и 15 nm), а также сужаются. В-третьих, эта полоса не связана с неотфильтрованной частью возбуждающего и рассеянного света, что проверено при использовании в качестве образца чистого растворителя.

Из рис. 2, а и 3, а видно, что спектр люминесценции Pt2 и, особенно Pd2, в МТГФ при 293 К характеризуется уширенной полосой при $\lambda < 900$ nm, которая, как оказалось впоследствии, принадлежит флуоресценции. Последнюю мы позднее подробно исследовали (только при комнатной температуре). Для остальных четырех соединений полос флуоресценции ни при 293 К, ни при 77 К в области λ короче 900 nm мы не обнаружили. Что касается этих соединений, то следует отметить, что общей закономерностью для них является присутствие в их спектрах при 293 К полосы люминесценции синглетного кислорода 1270 nm, возникающей при переходе из состояния $^1\Delta_g$. Для платиновых комплексов интенсивность полосы 1270 nm ниже, чем полосы 0–0-флуоресценции, а для палладиевых комплексов, наоборот, — несколько выше. При понижении температуры этих растворов до 77 К полосы люминесценции синглетного кислорода исчезают, что свидетельствует о контролируемом поступательной диффузией переносе электронной энергии на молекулы кислорода.

Из рис. 2, а и 3, а также видно, что спектры флуоресценции Pd1, Pd3, Pt1 и Pt3 представляют собой узкие 0–0-полосы со слабо выраженными вибранными полосами с длинноволновой стороны, перекрывающимися с полосами люминесценции синглетного кислорода. Максимумы 0–0-полос спектра флуоресценции комплексов Pt (1127, 1520, 1030 nm) гипсохромно сдвинуты относительно аналогичных значений для комплексов Pd (1212, 1670, 1083 nm). Наибольшей интенсивностью при 293 К характеризуется 0–0-полоса флуоресценции Pt3,

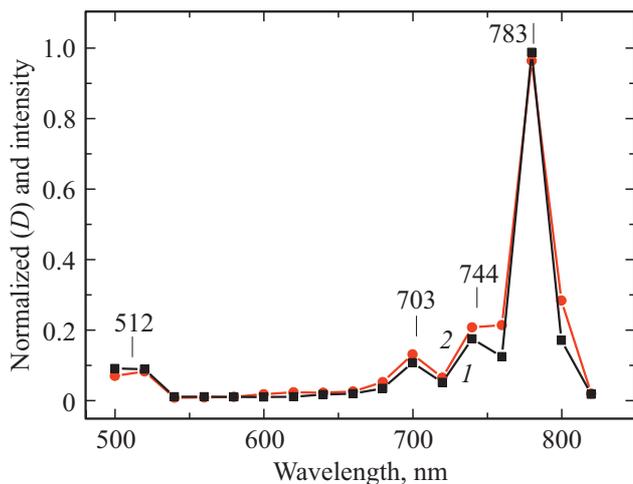


Рис. 4. Спектры поглощения (1) и возбуждения флуоресценции (2) ($\lambda_{\text{мон}} = 1520 \text{ nm}$) раствора Pt2 в МТГФ при 293 К (построены по точкам с интервалом 20 nm).

наименьшей — Pd2. При 293 К расположение соединений в порядке убывания интенсивности 0–0-полосы: Pt3, Pt1, Pd3, Pt2, Pd1, Pd2. В конкретных условиях наших экспериментов интенсивность 0–0-полос спектров флуоресценции на рис. 2 и 3 качественно передает соотношение квантовых выходов флуоресценции, φ_p , у разных соединений. Численные значения φ_p , измеренные нами, представлены в табл. 1.

При понижении температуры от 293 до 77 К (рис. 2, b и 3, b) квантовый выход значительно возрастает: в большей степени для Pd1, Pd3, чем Pt1, Pt3, а для Pt2 и Pd2 возрастание невелико — ~ 3 раза (табл. 1); происходит гипсохромный сдвиг и сужение главных полос, а также усиление колебательной структуры. При 77 К расположение соединений в порядке убывания интенсивности несколько изменяется и имеет вид: Pt3, Pd3, Pt1, Pd1, Pt2, Pd2. Наибольшими абсолютными значениями φ_p характеризуются Pt3 и Pd3 (табл. 1) — соответственно 1.68 и 1.17%, наименьшими — Pt2 и Pd2 при 293 К (0.0007 и 0.0014%).

Минимальные значения φ_p для Pt2 и Pd2 компенсируются, как уже упоминалось, наличием флуоресценции у этих комплексов, которая не зарегистрирована для четырех остальных исследуемых соединений. На рис. 5, a и 5, b сопоставлены нормированные спектры: поглощения, возбуждения флуоресценции (FES) и флуоресценции (FS) растворов Pd2 и Pt2 в МТГФ при 293 К. FES на рис. 5 хорошо согласуются со спектрами поглощения. Это свидетельствует о том, что зарегистрированные полосы с максимумами 814 и 799 nm являются именно флуоресценцией, а также о достаточно высокой чистоте веществ. Спектры флуоресценции лишь приближенно зеркально симметричны области перехода $G \rightarrow Q_x$ спектра поглощения. Значения полуширины спектра флуоресценции трехкратно превышают аналогичные параметры спектра поглощения. Значения стоксовых сдвигов

составляют для Pd2 и Pt2 соответственно 14 и 16 nm. Нарушение зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции свидетельствует о перестройке молекулы в возбужденном S_1 -состоянии.

В ходе проводимых исследований были накоплены некоторые сведения о фотостабильности и растворимости исследуемых комплексов, а также о влиянии растворителей на эти свойства для четырех растворителей: МТГФ, толуол, ДМСО и ДМФА. По убыванию фотостабильности исследуемые платиновые и палладиевые комплексы располагаются следующим образом: Pt1, Pt2, Pt3 и Pd1, Pd2, Pd3, а по снижению степени растворимости — Pt3, Pt1, Pt2 и Pd3, Pd1, Pd2. При этом соответствующие платиновые комплексы более фотостабильны, чем палладиевые. По растворимости МТГФ, толуол примерно одинаковы, ДМФА, ДМСО примерно одинаковы. По зависимости фотостабильности от растворителя в порядке её снижения: толуол, МТГФ, ДМФА, ДМСО. Замечено, что растворимость в ДМФА и ДМСО сильно зависит от содержания в них воды,

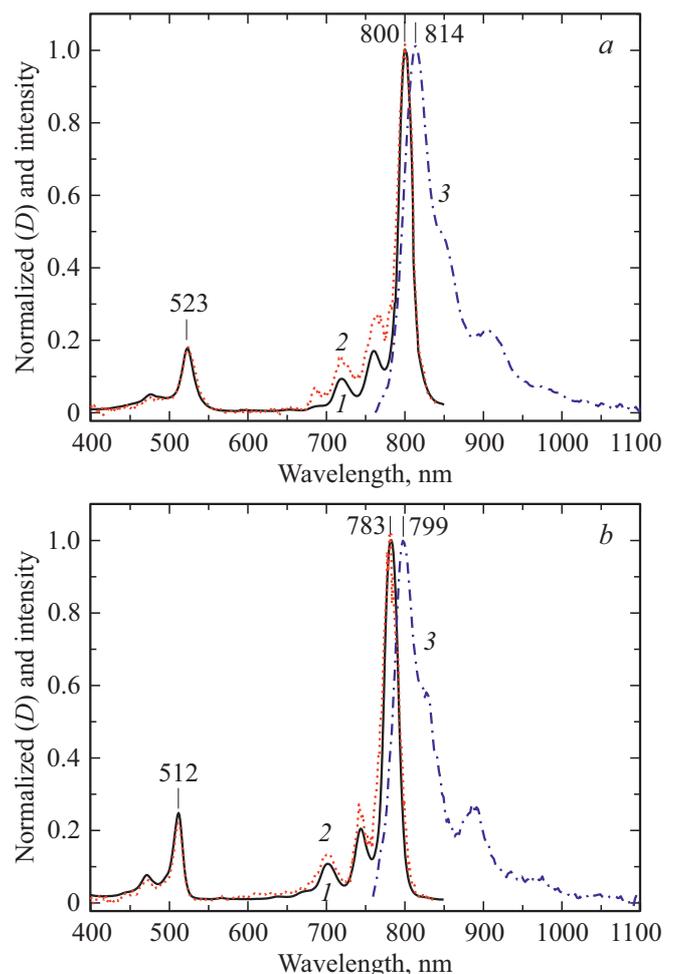


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) растворов в МТГФ при 293 К: a — Pd2 ($\lambda_{\text{мон}} = 900 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 523 \text{ nm}$); b — Pt2 ($\lambda_{\text{мон}} = 880 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 512 \text{ nm}$).

Таблица 1. Фотофизические характеристики комплексов бензозамещенных гидропорфиразинов с Pd и Pt, измеренные при стационарном возбуждении

Вещество	Растворитель	T , К	$\lambda_{Qx}, \lambda_{Qy}$, nm	λ_p^{00} , nm	φ_p , %	Δ_λ^T , nm	Δ_V^T , cm^{-1}
Pd1	МТГФ	293	702, 578	1212	0.0013	46	325
		77	–	1166	0.043		
Pd2	МТГФ	293	801, 523	1670	0.0007	15	54
		77	–	1655	0.0021		
Pd3	МТГФ	293	651, 560	1083	0.0023	20	173
		77	–	1063	1.17		
Pt1	МТГФ	293	690, 567	1127	0.0154	23	185
		77	–	1104	0.126		
Pt2	МТГФ	293	783, 512	1520	0.0014	12	52
		77	–	1508	0.0045		
Pt3	МТГФ	293	637, 548	1030	0.053	17	163
		77	–	1013	1.68		
Pt2	толуол	293	784, 512	1517	0.0016	–	–

уменьшаясь с его увеличением. МТГФ вместо толуола нами выбран только по причине его способности образовывать хорошее стекло при замораживании.

Обсуждение результатов

Как отмечено выше, главный результат работы — обнаружение фосфоресценции комплексов Pd и Pt с дибензогидропорфиразами в средней части ближней ИК области, с аксимумами 0–0-полос (λ_p^{00}) около 1650 и 1500 nm соответственно, что является, насколько нам известно, рекордными значениями для молекулярной фосфоресценции тетрапирролов. Для сравнения приведем λ_p^{00} для молекул Pd- и Pt-фталоцианинов: 990 nm [16–18] (PdPc) и 945 nm (PtPc) [18] (при 77 К), а также для комплексов октабутокси-2,3-нафталоцианина ($\text{Nc}(\text{OBU})_8$) [19] (при 293 К) — 1343 и 1265 nm для Pd и Pt комплексов соответственно.

Вместе с тем полученные результаты с учетом литературных данных позволяют проследить на примере палладиевых и некоторых платиновых комплексов ряда тетрапирролов влияние структурных факторов на энергию состояния T_1 . В молекулах бензогидропорфиразинов сочетаются три фактора, способные существенно влиять на электронную структуру и физико-химические свойства при сохранении в молекуле внутреннего 16-членного кольца сопряженных связей: гидрирование пиррольных колец, азамещение и бензозамещение (в более общем случае — арензамещение).

Следует также отметить, что в предыдущей работе [8] для трех соединений: Pd1, Pd3 и Pt1 фосфоресценция не была зарегистрирована при стационарном возбуждении (была зарегистрирована при импульсном лазерном возбуждении). В данной работе этот пробел заполнен,

причем результаты двух методов (стационарного и импульсного) хорошо согласуются между собой.

Спектры фосфоресценции в МТГФ измерены при комнатной температуре и 77 К. Как обычно, при 77 К 0–0-полосы фосфоресценции сужены и смещены в коротковолновую сторону. В табл. 1 приведены величины этих сдвигов (Δ_λ^T в nm и в cm^{-1}). Для аналогов бактериохлорина они значительно меньше, чем для хлоринов и изобактериохлоринов. В первом случае молекулы исследованных тетрапирролов имеют приближенную симметрию D_{2h} , и их дипольный момент близок к нулю, а во втором случае (симметрия C_{2v}) дипольный момент молекул может быть ненулевым. Как известно, молекулы люминофора, обладающие ненулевым дипольным моментом, в возбужденном электронном состоянии могут претерпевать понижение энергии в результате сольватационных эффектов, если дипольный момент изменяется в результате перехода в возбужденное состояние (другие виды межмолекулярных взаимодействий проявляются слабее). В замороженных твердых (rigid) средах этот эффект не имеет места. Поэтому полученные данные о слабом влиянии температуры на спектры фосфоресценции молекул Pd2 и Pt2 можно связывать с отсутствием у них дипольного момента. Для Pd1 сдвиг больше, чем для Pt1, что может быть связано с меньшим радиусом атома Pd. В остальных случаях сдвиги для комплексов Pd и Pt близки.

Обсуждение влияния молекулярной структуры на фосфоресценцию комплексов тетрапирролов с Pd и Pt следует начать с общего замечания. В предыдущих наших работах основное внимание обращалось на величину интервала S_1-T_1 , ΔE_{ST} . Такой подход оправдан, когда для некоторых из исследуемого ряда соединений спектр фосфоресценции не зарегистрирован и является предметом поиска. Однако большее значение и четкий

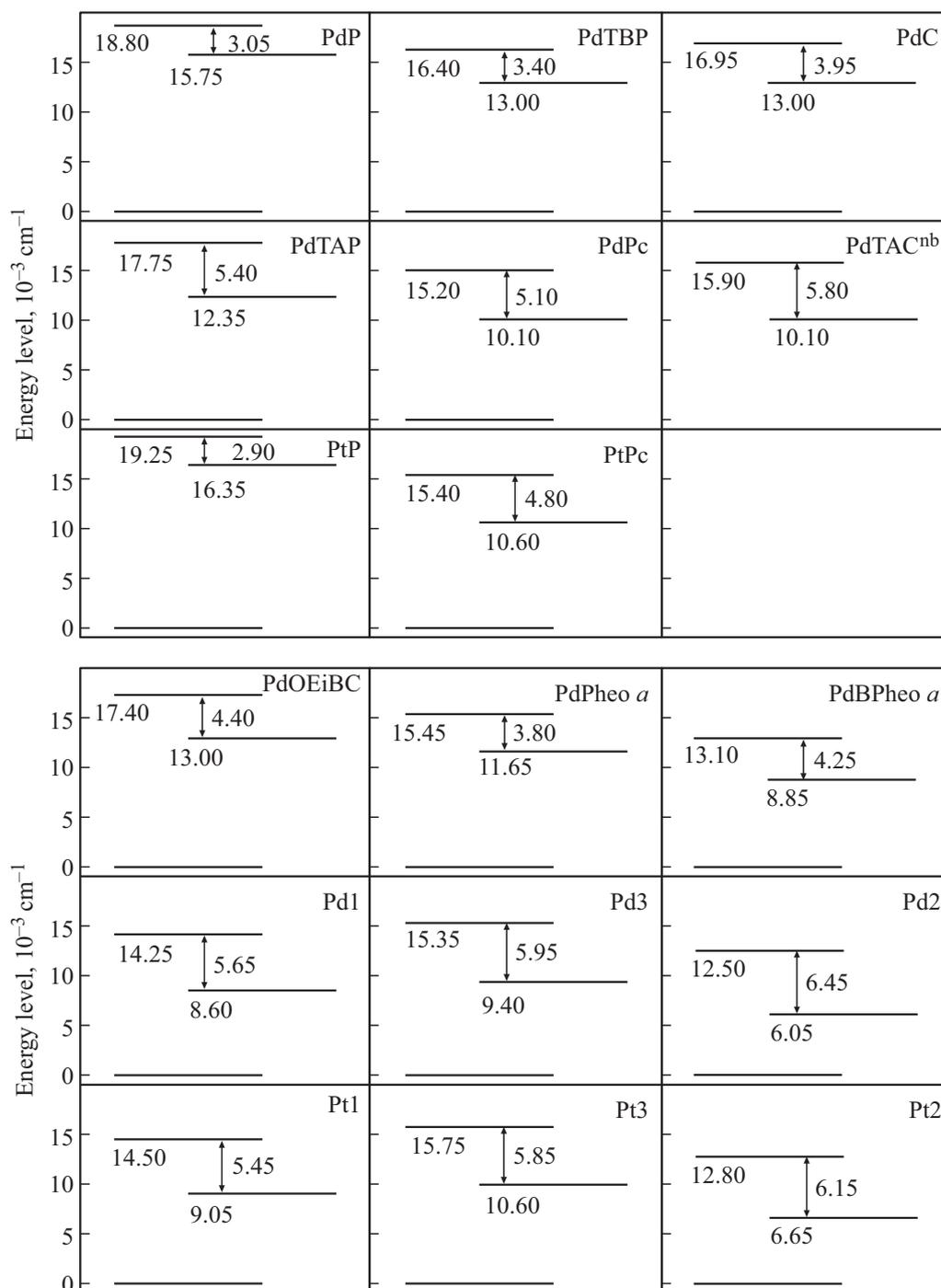


Рис. 6. Трехуровневые диаграммы (уровни S_0 , T_1 , S_1) для комплексов молекул тетрапирролов с палладием и платиной. Ссылки на литературные данные приведены в тексте, полные названия соединений даны в табл. 2.

физический смысл имеет величина энергии состояния T_1 . Именно эта величина в первую очередь определяет способность вещества участвовать в межмолекулярных фотопроцессах. В настоящей работе основное внимание обращается на величину E_{T_1} .

Первые исследования низкотемпературной фосфоресценции хлорофиллоподобных молекул были выполнены Кальвиной и Дорафом, обнаружившими фосфоресцен-

цию хлорофилла *b* и металлокомплексов тетрафенилпорфина [20,21]. В работах Беккера и Эллисон [22,23] было изучено влияние природы центрального атома металла на интенсивность фосфоресценции металлопорфиринов и найдено, что наибольшей интенсивностью обладают комплексы палладия и платины. Комплексы этих металлов предпочтительны для поиска фосфоресценции конкретного макроцикла, что и было сделано

в настоящей работе, как и в работе [8]. Отметим, что фосфоресценция свободных оснований порфиринов менее интенсивна, чем у комплексов с легкими металлами [24,25].

На рис. 6 результаты наших исследований Pd и Pt бензогидропорфиразинов представлены в виде трехуровневых диаграмм. Вместе с литературными данными для родственных структур использованы опубликованные данные для Pd-порфина [26,27], Pd-тетрабензопорфина [17], Pd-хлорина [27], Pd-октаэтилизобактериохлорина [28], Pd-феофитина *a* [29], Pd-бактериофеофитина *a* [29], Pd-тетраазапорфина [30], Pd-фталоцианина [16–18], Pt-фталоцианина [18], Pd-норборненотетраазахлорина [31].

Данные об энергии состояния T_1 для палладиевых и некоторых платиновых комплексов тетрапирролов с различной молекулярной структурой макроциклов (табл. 2) показывают, что в случае молекул тетрапирролов с углеродными метиновыми мостиками тетраазазамещение приводит к понижению уровня T_1 на 2100 cm^{-1} . Такой же сдвиг дает гидрирование одного пиррольного кольца (переход от Pd-порфина к Pd-хлорину). Влияние гидрирования второго пиррольного кольца можно определить по данным [28] для Pd-октаэтилхлорина и Pd-октаэтилизобактериохлорина — уровень T_1 повышается на 250 cm^{-1} . Гидрирование второго, противоположного, пиррольного кольца понижает уровень T_1 на 2800 cm^{-1} , как показывают данные для Pd-феофитина *a* и Pd-бактериофеофитина *a*.

В случае молекул с азотными мостиками (тетраазазамещенных) наблюдаются сопоставимые сдвиги. Так, у Pd-тетраазапорфина энергия уровня T_1 на 2750 cm^{-1} меньше, чем у Pd-порфина. Бензозамещение (переход к PdPc) понижает его ещё на 2250 cm^{-1} . Такова же величина сдвига при гидрировании пиррольного кольца (полная аналогия с тетрапирролами, у которых мостики метиновые!).

Для бензогидропорфиразинов нельзя ожидать полной аналогии с дигидро- и тетрагидропорфиразами, так как у последних отсутствуют бензольные кольца, входящие в сопряженную систему макроцикла. Как следует из результатов настоящей работы, замена одного изоиндольного фрагмента на гидрированное пиррольное кольцо понижает уровень T_1 на 1500 cm^{-1} , замена ещё одного, противоположного, изоиндольного фрагмента (транс-изомер) понижает энергию T_1 уровня ещё на 2550 cm^{-1} . Это значение сопоставимо с понижением уровня T_1 у бактериофеофитина на 2800 cm^{-1} . Для цис-изомера получается повышение уровня T_1 на 800 cm^{-1} относительно Pd1.

На основании накопленной информации о спектрах фосфоресценции Pd-тетрапирролов и частично Pt-тетрапирролов можно сделать вывод о приближенной аддитивности влияния азазамещения, бензозамещения и гидрирования пиррольных колец на энергию уровня T_1 .

Как видно из табл. 2, данные по смещению для комплексов платины — объектов настоящего исследова-

Таблица 2. Энергия уровня T_1 для комплексов палладия и платины с молекулами тетрапирролов при 77 К

Вещество	$E_{T_1}, \text{ cm}^{-1}$	Литература
Pd-порфин	15750	[26,27]
Pt-порфин	16350	[26]
Pd-тетрабензопорфин	13000	[17]
Pd-хлорин	13000	[27]
Pd-октаэтилхлорин	12750	[28]
Pd-октаэтил- изобактериохлорин	13000	[28]
Pd-феофитин <i>a</i>	11650	[29]
Pd-бактериофеофитин <i>a</i>	8850	[29]
Pd-тетраазапорфин	12350	[30]
Pd-фталоцианин	10100	[16–18]
Pt-фталоцианин	10600	[18]
Pd-норборненотетраазахлорин	10100	[31]
Pd1	8600	
Pt1	9050	
Pd2	6050	
Pt2	6650	
Pd3	9400	
Pt3	9900	

ния — аналогичны таковым для комплексов палладия. Спектры фосфоресценции Pt-бензогидропорфиразинов смещены в коротковолновую сторону, $S-T$ -интервал несколько уменьшен. Имеем соответственно для Pd1 $\Delta E_{ST} = 5670\text{ cm}^{-1}$, для Pt1 $\Delta E_{ST} = 5440\text{ cm}^{-1}$; для Pd2 и Pt2 — 6440 cm^{-1} и 6140 cm^{-1} ; для Pd3 и Pt3 — 5950 cm^{-1} и 5830 cm^{-1} . Для комплексов фталоцианина аналогичный $S-T$ -интервал составляет: PdPc — 5100 cm^{-1} [16–18], PtPc — 4800 cm^{-1} [18].

Pd-порфирины ранее считались нефлуоресцирующими, но в работе [32] слабая флуоресценция была обнаружена. Флуоресценция PdPc была зарегистрирована в [18], для Pd-феофитина *a* и Pd-бактериофеофитина — в [29], замещенного Pd-тетраазахлорина — в [33]. Данные о флуоресценции PtNc(OBu)₈ и комплексов других переходных металлов с Nc(OBu)₈ представлены в [19].

На рис. 5 представлены спектры БИК-флуоресценции основных объектов нашего исследования — Pd2 и Pt2. Они отличаются от типичных спектров флуоресценции металлокомплексов фталоцианинов и гидропорфиразинов небольшим уширением спектральных полос. Стоксов сдвиг ($200\text{--}260\text{ cm}^{-1}$) несколько больше, чем для PdPc и Pd-бактериофеофитина *a* ($\sim 150\text{ cm}^{-1}$).

Эти результаты можно сравнивать с данными работы [19] по БИК-флуоресценции PdNc(OBu)₈ и PtNc(OBu)₈ ($\lambda_A^{00} = 827$ и 811 nm). Значения λ_F^{00} — соответственно 873 и 879 nm , стоксов сдвиг — 652 и 954 cm^{-1} . Спектры флуоресценции значительно шире $Q(0-0)$ -полосы поглощения. Авторы [19] связывают возрастание стоксова сдвига у комплексов Pt с изменением геометрии молекулы в состоянии S_1 (один из двух вариантов объяснения). Однако узость $Q(0-0)$ -полосы

поглощения показывает, что в „франк-кондоновском“ S_1 -состоянии геометрия молекулы сохраняется, а изменения геометрии происходят в этом состоянии в результате межмолекулярных взаимодействий. У наших объектов стоковые сдвиги значительно меньше.

Заключение

Применение современных методов регистрации электромагнитного излучения в БИК диапазоне позволило получить спектры ранее не наблюдавшейся фосфоресценции комплексов палладия и платины с транс-октаметилдигидропорфиразином — структурным аналогом бактериохлорофилла — при 77 и 293 К. Определен квантовый выход фосфоресценции. Получены также спектры флуоресценции этих комплексов — тоже в ближнем ИК диапазоне.

С использованием результатов предшествующей работы [8] и литературных данных прослежено влияние структурных факторов на энергию нижнего триплетного уровня палладиевых и некоторых платиновых комплексов тетрапирролов. Сделан обобщающий вывод о приближенной аддитивности вкладов структурных факторов: тетраазазамещения, тетрабензозамещения, гидрирования одного пиррольного кольца и второго пиррольного кольца (как противоположного первому, так и соседнего с ним) — в энергию уровня T_1 . Результаты работы имеют теоретическое значение для физики молекул класса тетрапирролов и создают необходимую основу для создания системы знаний, способной предсказывать фотофизические свойства новых химических соединений.

Практическому использованию фосфоресценции Pd и Pt металлокомплексов фталоцианина и его производных препятствует крайне низкий выход свечения ($\sim 1\%$ даже у Pt-фталоцианина) [18], которая неизбежно уменьшается с продвижением в БИК область в силу возрастания вероятности безызлучательного размена энергии состояния T_1 на колебания молекул в основном состоянии. Впрочем, необходимо отметить как положительный момент в этом плане, что выход фосфоресценции Pt3 (1.68%) выше, чем Pt-фталоцианина, несмотря на длинноволновый сдвиг 0–0-полосы от 945 nm у Pt-фталоцианина до 1013 nm у Pt3, т.е. на 710 cm^{-1} . Для Pd3 выход возрастает ещё больше относительно Pd-фталоцианина: 1.17% против 0.3% (в четыре раза). Значения λ_p^{00} соответственно 1063 nm и 990 nm, т.е. получается сдвиг на 700 cm^{-1} (табл. 1, 2 и [18]). Вместе с тем область БИК диапазона 1.0–1.7 μm весьма актуальна для практических применений в области оптоэлектроники и в биомедицинских исследованиях [34].

Следует отметить, что подавляющее большинство практических применений с участием комплексов Pd и Pt с тетрапирролами имеет место в области, где $\lambda < 1000\text{ nm}$. Успехи в применении подобных комплексов в области $\lambda > 1000\text{ nm}$ намного скромнее, так как

для достижения этой цели, кроме высокого квантового выхода, нужно обеспечить еще и высокую фотостабильность. Среди исследованных нами комплексов самым фотостабильным оказался Pt1. Анализ результатов настоящей работы, а также [8,34] и других авторов однозначно свидетельствует, что путем подбора внешних факторов (растворитель, матрица) и химической модификации можно значительно повысить квантовый выход и фотостабильность фосфоресценции металлокомплексов на основе тетрапирролов. Но удастся ли довести отмеченные характеристики до требуемых значений для практических приложений в области БИК диапазона 1.0–1.7 μm остается пока неясным.

Финансирование работы

Результаты были получены в рамках выполнения задания 1.4.02 Государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Фотоника, опто- и микроэлектроника“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Макарова Е.А., Королева Г.В., Лукьянец Е.А. // ЖОХ. 2001. Т. 71. 5 С. 874; Makarova E.A., Koroleva G.V., Luk'yanets E.A. // Russian J. General Chemistry. 2001. V. 71. N 5. P. 821. doi 10.1023/A:1012398427529
- [2] Макарова Е.А., Королева Г.В., Лукьянец Е.А. // Патент РФ 2188200, 2002.
- [3] Fukuda T., Makarova E.A., Luk'yanets E.A., Kobayashi N. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. N 1. P. 117. doi 10.1002/chem.200305363
- [4] Makarova E.A., Fukuda T., Luk'yanets E.A., Kobayashi N. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. N 4. P. 1235. doi 10.1002/chem.200400845
- [5] Makarova E.A., Dzyuina E.V., Fukuda T., Kaneko H., Hashimoto N., Kikukawa Y., Kobayashi N., Lukyanets E.A. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. N 1. P. 164. doi 10.1021/ic801552u
- [6] Першукевич П.П., Волкович Д.И., Гладков Л.Л., Дудкин С.В., Кузьмицкий В.А., Макарова Е.А., Соловьёв К.Н. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. С. 518; Pershukovich P.P., Volkovich D.I., Gladkov L.L., Dudkin S.V., Kuzmitsky V.A., Makarova E.A., Solovyov K.N. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. P. 535. doi 10.1134/S0030400X17100198
- [7] Арабей С.М., Гало Ж.-П., Ступак А.П., Павич Т.А., Макарова Е.А., Соловьёв К.Н. // ЖПС. 2009. Т. 76. № 3. С. 376; Arabei S.M., Galaup J., Stupak A.P., Pavich T.A., Makarova E.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectrosc. 2009. V. 76. N 3. P. 352. doi 10.1007/s10812-009-9187-x
- [8] Першукевич П.П., Галиевский В.А., Сташевский А.С., Макарова Е.А., Лукьянец Е.А., Соловьёв К.Н. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 6. С. 852; Pershukovich P.P., Galievsky V.A., Stashevski A.S., Makarova E.A., Luk'yanets E.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectrosc. 2011. V. 77. N 6. P. 790. doi 10.1007/s10812-011-9404-2

- [9] Kuzmitsky V.A., Makarova E.A., Pershukevich P.P., Shushkevich I.K., Solovyov K.N., Tusov V.B. // Chem. Phys. 2004. V. 298. P. 1. doi 10.1016/j.chemphys.2003.10.039
- [10] Воропай Е.С., Самцов М.П., Радько А.Е., Каплевский К.Н., Першукевич П.П., Бельков М.В., Ермалицкий Ф.А. // Лазерная и оптико-электронная техника: сб. науч. ст. / Под ред. Манакая И.С. В. 10. Минск, Акад. Упр. При Президенте РБ, 2006. С. 200.
- [11] Галиевский В.А., Сташевский А.С., Киселев В.В., Шабусов А.Н., Бельков М.В., Джагаров Б.М. // ПТЭ. 2010. Т. 53. С. 109.
- [12] Ou Z., Shen J., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 9569. doi 10.1021/ic061072f
- [13] Gutmann V. // The Donor-Acceptor Approach in Molecular Interactions. NY.: Plenum Press, 1978.
- [14] Фиалков Ю.Я. // Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990.
- [15] Cataldo F. // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. P. 92. doi 10.17628/ecb.2015.4.92-97
- [16] Соловьёв К.Н., Машенков В.А., Качура Т.Ф. // ЖПС. 1967. Т. 7. С. 773.
- [17] Соловьёв К.Н., Машенков В.А., Качура Т.Ф. // Опт. и спектр. 1969. Т. 27. С. 50.
- [18] Vincett P.S., Voigt E.M., Rieckhoff K.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4131.
- [19] Kim J., Soldatova A.V., Rodgers M.A., Kenney V.E. // Polyhedron. 2013. V. 57. P. 64. doi 10.1016/j.poly.2013.04.022
- [20] Calvin M., Dorough G.D. // Science. 1947. V. 105. P. 433.
- [21] Calvin M., Dorough G.D. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 699.
- [22] Allison J.B., Becker R.S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1410.
- [23] Becker R.S., Allison J.B. // J. Phys. Chem. 1965. V. 67. P. 2662.
- [24] Цвирко М.П., Соловьёв К.Н., Градюшко А.Т., Дворников С.С. // ЖПС. 1974. Т. 20. С. 1528.
- [25] Цвирко М.П., Соловьёв К.Н., Градюшко А.Т., Дворников С.С. // Опт. и спектр. 1975. Т. 38. С. 705.
- [26] Eastwood D., Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 35. P. 359.
- [27] Егорова Г.Д., Машенков В.А., Соловьёв К.Н., Юшкевич Н.А. // ЖПС. 1973. Т. 19. С. 838.
- [28] Градюшко А.Т., Соловьёв К.Н., Туркова А.Е., Цвирко М.П. // Биофизика. 1975. Т. 20. С. 602.
- [29] Лосев А.П., Кнюкито В.Н., Кочубеева Н.Д., Соловьёв К.Н. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. С. 97.
- [30] Машенков В.А., Соловьёв К.Н., Туркова А.Е., Юшкевич Н.А. // ЖПС. 1974. Т. 21. С. 73.
- [31] Бельков М.В., Гришук А.А., Дудкин С.В., Макарова Е.А., Першукевич П.П., Соловьёв К.Н. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 2. С. 230; Belkov M.V., Grishchuk A.A., Dudkin S.V., Makarova E.A., Pershukevich P.P., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectrosc. 2010. V. 77. P. 213. doi 10.1007/s10812-010-9317-5.
- [32] Callis J.B., Gouterman M., Jones Y.M., Henderson B.H. // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 39. P. 410.
- [33] Першукевич П.П., Шушкевич И.К., Макарова Е.А., Соловьёв К.Н. // ЖПС. 2008. Т. 75. № 5. С. 700; Pershukevich P.P., Shushkevich I.K., Makarova E.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectrosc. 2008. V. 75. N 5. P. 706. doi 10.1007/s10812-008-9098-2
- [34] Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // Molecules. 2019. V. 24. N 7. P. 1412. doi 10.3390/molecules24071412