

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
2009 г.**

**ВЫП. II
ПРОБЛЕМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2010

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ
КОМПЛЕКСОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА*****Е.Г. ЕРМОЛИНА, Р.Т. КУЗНЕЦОВА, Р.М. ГАДИРОВ, Г.В. МАЙЕР,
Н.Н. СЕМЕНИШИН, Н.В. РУСАКОВА, Ю.В. КОРОВИН**

Изучены спектры поглощения и люминесценции ряда свободных оснований новых производных тетрафенилпорфирина, содержащих в структуре комплексон или комплексонат лютетция, в сравнении со свойствами незамещенного тетрафенилпорфирина. Измерены квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции жидких и замороженных растворов, оценены времена жизни долгоживущего излучения, обсуждается природа полос в спектрах поглощения и люминесценции изученных комплексов, их связь со структурой.

**LUMINESCENCE OF COMPLEXONATE-SUBSTITUTION
TETRAPHENYLPORPHYRIN****E.G. ERMOLINA, R.T. KUZNETSOVA, R.M. GADIROV, G.V. MAYER,
N.N. SEMENISHIN, N.V. RUSAKOVA, YU.V. KOROVIN**

Absorbance and luminescence spectra of differ substituted tetraphenylporphyrin are studied and compared with nonsubstituted tetraphenylporphyrin. Fluorescence and phosphorescence quantum yields at room temperature and for frozen solutions are measured. Long-lived radiation life times are estimated. The nature of absorption and luminescence bands and correlation with the structure is discussed.

Введение

В настоящее время эффективно фосфоресцирующие соединения особенно интересны благодаря возможности использования электрофосфоресценции для увеличения эффективности свечения органического светоизлучающего устройства. Особенно привлекают внимание комплексы производных порфиринов с тяжелыми атомами, для которых характерны высокие выходы интерконверсии, что предполагает эффективную фосфоресценцию, а также изменение поглощения из возбужденных состояний, обеспечивающее нелинейно-оптические свойства [1].

Данная работа посвящена изучению влияния различных заместителей на люминесцентные свойства производных тетрафенилпорфирина в жидких и замороженных растворах при возбуждении в различные электронные состояния.

Объекты и методы исследования

Объектами изучения явились свободные основания аминопроизводного тетрафенилпорфирина (АТРР), содержащие в качестве заместителя остаток предельного углеводорода гептадецил – **1**, свободный комплексон-этилендиаминтетраацетат (EDTA) – **2**, диэтилентриаминопентаацетат (ДТРА) – **3** или соответствующие комплексонаты лютетция (III) – **4** и **5** (рис.1). Представленные соединения изучались в сравнении с хо-

* Работа частично поддержана РФФИ (грант № 08-02-90003-Бел) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013».

рошо изученным незамещенным тетрафенилпорфирином (H_2TPP). Подобные замещения изучены для металлокомплексов TPP в [2 ; 4].

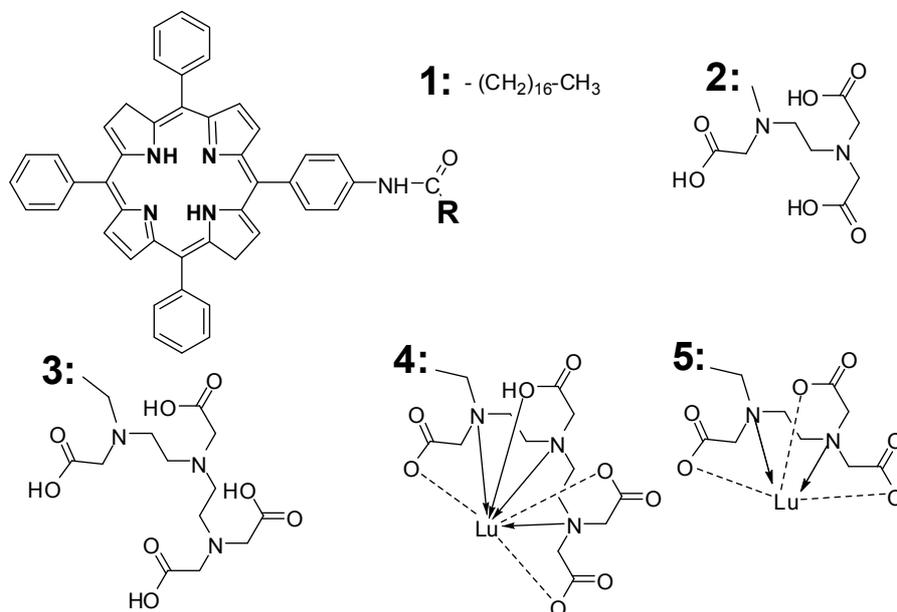


Рис. 1. Структура изучаемых соединений. Соединения синтезированы по методикам, описанным в [3]. В качестве растворителя использовался этанол

Результаты и обсуждение

Спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений приведены в таблице, из которой следует, что соединения 1–5 по спектральным характеристикам близки к незамещенному H_2TPP : все соединения имеют полосу $Soret$ в области 418–420 нм и четыре Q-полосы в области 515–650 нм. Различия в $\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$ для всех полос составляют не более 5 нм. Интенсивности соответствующих полос также близки. Незначительность bathochromного сдвига при введении аминзаместителя в фенильный цикл связана с неплоской геометрией TPP и его производных – фенильные циклы вкладываются в В- и Q-полосы лишь опосредованно, через индуктивный эффект мезоуглеродов.

При возбуждении в Q-полосу при 298 и 77К флуоресценция имеет два колебательных максимума (647–650 и 716 нм). Квантовый выход флуоресценции у всех соединений в жидком растворе составляет 3–6 %. При охлаждении до температуры жидкого азота полосы сужаются и сдвигаются в коротковолновую область на 2–4 нм, эффективность флуоресценции, как правило, увеличивается на 30–40 %, введение тяжелого атома уменьшает ее выход.

Из данных таблицы следует, что при возбуждении в Q-полосу (555 нм) в спектре долгоживущего излучения замещенных соединений ($\tau = 1-3$ мс) полоса в области 850 нм, ответственная за фосфоресценцию TPP, самая малоинтенсивная. Наряду с этой полосой наблюдается излучение в области обычной флуоресценции (650 и 720 нм, $\tau \leq 1$ мс), что позволяет отнести это излучение к замедленной флуоресценции. Кроме этого, для всех соединений с разной интенсивностью присутствует излучение в области 780 нм, длительность которого отличается от длительности предыдущих полос. Учитывая наличие протоноакцепторных центров в изучаемых соединениях, можно предположить, что полоса в области 780 нм принадлежит фотокаатионной форме.

Процесс образования фотокациона изменяет соотношение излучательных и безызлучательных процессов в изученных соединениях, что проявляется в уменьшении суммарного выхода долгоживущего излучения для соединений с тяжелым атомом, для которого интенсивность полосы фосфоресценции в области 850 нм наименьшая.

Выяснение механизма замедленной флуоресценции, а также природы полосы на 780 нм требует дальнейших исследований.

**Спектрально-люминесцентные свойства
этанольных растворов изученных соединений ($\lambda_{возб}=555$ нм)**

Образец	$\lambda_{\max, \text{НМ}}^{\text{B}}$ $\lambda_{\max, \text{НМ}}^{\text{Q}}$	$\lambda_{\max, \text{НМ}}^{\text{fl}}$	γ^{fl}	$\lambda_{\max, \text{НМ}}^{\text{fl}}$	γ^{fl}	$\lambda_{\max, \text{НМ}}^{\text{ph}}$	γ^{ph}
		298К		77К			
H ₂ TPP	415, 513, 546, 590, 650	650 716	0,045	648	–	859	7×10^{-5}
1 H ₂ ATPP- NHCOС ₁₇ H ₃₅	414, 514, 549, 591, 647	651 715	0,044	650 718	0,076	660 726 783 850	0,044
2 H ₂ ATPP-EDTA	413, 513, 549, 590, 646	650 716	0,059	649 715	0,108	650 716 780 846	0,005
3 H ₂ ATPP-DTPA	414, 514, 549, 590, 646	651 716	0,033	647 716	0,041	650 714 850	0,025
4 H ₂ ATPP-LuDTPA	420, 518, 552, 592, 651	659 724	0,032	649 684 718	0,017	652 725 767 850	0,0016
5 H ₂ ATPP-LuEDTA	414, 513, 548, 590, 646	650 716	0,039	647 716	0,091	648 720 780 850	0,0034

ЛИТЕРАТУРА

1. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Светличный В.А., Майер Г.В., Иванова С.С., Стужин П.А., Калашникова И.П., Томилова Л.Г. Оптическое ограничение мощного лазерного излучения комплексами азапорфиринов и дифталоцианинов с металлами // Опт. атм. и океана. 2007. Т. 20, № 3. С.229–238.
2. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенович Н.Н., Журавлёв С.А., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесцентные характеристики комплексов тетрафенилпорфирина и его производных с лутецием // Опт. и спектр. 2009. Т. 106, № 5. С. 750–759.
3. Semenishin N., Rusakova N., Mazepa A., Korovin Yu. Synthesis of ditopic porphyrins and lanthanide complexes on their base. Luminescent features // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2, № 1. P. 57–63.
4. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенович Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция металлокомплексов комплексонатзамещенного тетрафенилпорфирина // ХВЭ. 2010. Т.44, № 2. С. 168–172.