

УДК 535.37:539.19:541.14

СПЕКТРОСКОПИЯ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЦИНКА(II) С 3,3'-бис(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ) В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2012 г. Р. Т. Кузнецова*, Г. В. Майер*, О. О. Сикорская*, И. Н. Лапин*,
В. А. Светличный*, Л. А. Антина**, Г. Б. Гусева**

* Томский государственный университет
634050, Томск, просп. Ленина, 36

E-mail: kuznetri@phys.tsu.ru

** Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

153045, Иваново, ул. Академическая, 1

Поступила в редакцию 24.06.2011 г.

В окончательном виде 18.09.2011 г.

Измерены спектры нестационарного короткоживущего поглощения бис(дипирролилметенового) металлокомплекса в циклогексане и этаноле, обладающего различными фотофизическими и фотохимическими свойствами в этих растворителях, оценены выходы триплетно-возбужденных состояний. Показано, что выход триплетов определяется внутримолекулярной структурой, а различие выходов флуоресценции и фотопревращений обусловлено межмолекулярными взаимодействиями возбужденных молекул с сольватной оболочкой.

Создание новых материалов на основе линейных тетрапиррольных лигандов — 3,3'-бис(дипирролилметенов) связано с широкими перспективами применения их координационных соединений в конкретных высокотехнологичных устройствах, выступающих в качестве оптических зондов, маркеров, сенсоров, светочувствительных ячеек и т.п. [1, 2]. Для целенаправленного синтеза определенных структур под конкретную задачу необходимо изучение взаимосвязи молекулярного строения со свойствами соединений этого класса, а также влияния на эту связь среды, в которую помещается выбранное соединение. Следует отметить нарастающий интерес к изучению координационных соединений, образованных олигопиррольными лигандами, структурно родственными хромофорным биомолекулам, участвующими в функционировании живых организмов, например, порфирина, билирубина и т.п. [1, 3]. Комплексный подход к изучению такого рода комплексов 3,3'-бис(дипирролилметенов) с различными металлами, проводимый с применением результатов теоретических расчетов, подчеркивает интерес к соединениям этого класса. В работе [3] приведена интерпретация экспериментальных результатов по поглощению в ИК- и видимой области комплексов цинка(II) и никеля(II) с одним из 3,3'-бис(дипирролилметена), полученных с использованием квантово-химических расчетов, в том числе методом *ab-initio*, однако отсутствуют результаты по излучательным характеристикам, изученным для ряда цинковых комплексов 3,3'-бис(дипирролилметенов) в [2]. Очень важной ха-

рактеристикой оптического материала при взаимодействии со светом разных длин волн является ресурс работы, обусловленный фотохимической стабильностью соединений в данных условиях. Если количественную характеристику фотопревращений можно определить на основании изменения стационарных спектров поглощения из основного состояния в результате облучения [2, 4], то для выяснения механизма фотопревращений и последующего влияния на него необходимо изучение поглощения из возбужденных состояний. Это поглощение позволяет в ряде случаев выяснить природу возбужденных состояний и их участие в образовании промежуточных и конечных фотопродуктов. В связи с этим в данной работе изучены спектры наведенного короткоживущего поглощения (6–30 нс) в этаноле и циклогексане комплекса цинка(II) с алкилированным 3,3'-бис(дипирролилметеном), для которого при незначительном различии стационарных спектров поглощения и излучения в разных растворителях наблюдаются существенные изменения фотофизических и фотохимических свойств [2].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура изучаемого биядерного гомолептического комплекса цинка(II) с бис(1,3,7,9-тетраметил-2-этилдипирролилметен-8-ил)метаном (H_2L) состава $[Zn_2L_2]$ приведена на рис. 1. В молекуле комплекса $[Zn_2L_2]$ тетрапиррольные цепи каждого из двух лигандов находятся в спиралевидной “ridge-tile” конформации и оплетают два координ-

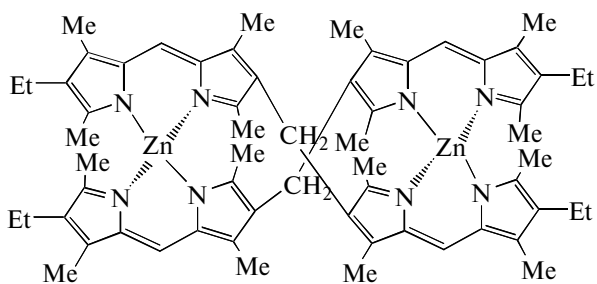


Рис. 1. Структура комплекса $[Zn_2L_2]$.

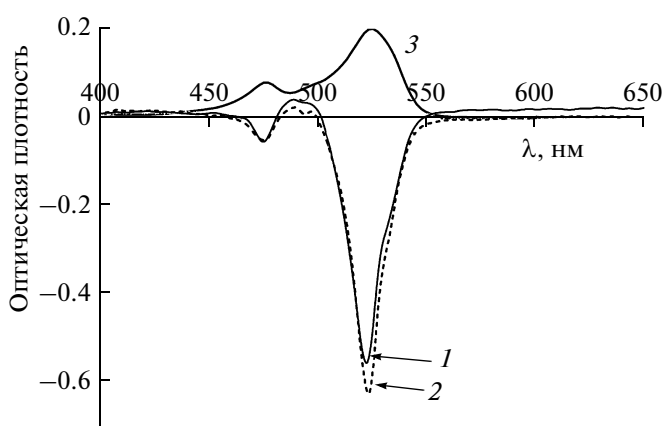


Рис. 2. Спектры НКП (1, 2) и стационарного (3) поглощения $[Zn_2L_2]$ в этаноле. $c_0 = 3 \times 10^{-6}$ М. 1 – в течение импульса (без задержки), 2 – с задержкой на 30 нс после начала возбуждающего импульса. $W_{\text{возб}} = 50$ МВт/см²; ордината 3 умножена на 0.22.

национных атома металла [3, 5]. В каждом координационном центре атом металла координирует четыре атома азота дипирролилметеновых доменов двух лигандов с геометрией координационных узлов в виде искаженного тетраэдра. Все это обеспечивает трехмерную архитектуру молекулы в виде двойной спирали. Между металлическими центрами и атомами азота тетрапиррольных лигандов наряду с ковалентными связями имеют место координационные взаимодействия донорно-акцепторной природы, обусловленные частичным перераспределением электронной плотности между металлом и органическим лигандом, что приводит к возникновению электронных состояний, влияющих на поглощение и дезактивацию энергии возбуждения. Синтез соединения подробно описан в [5]. Соединение не растворяется в воде, ограничено (до $\sim 10^{-3}$ моль/л) растворимо в неполярных (в том числе ароматических) и значительно хуже – в полярных органических растворителях. Межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль в дезактивации энергии возбуждения комплекса $[Zn_2L_2]$: практическое отсутствие флуоресценции в этаноле и близкий к еди-

нице квантовый выход флуоресценции в циклогексане при очень малых сдвигах спектров стационарного поглощения и излучения, – что обеспечивает генерацию вынужденного излучения $[Zn_2L_2]$ в циклогексане при возбуждении 2^{ой} гармоникой Nd-YAG-лазера [2]. Несмотря на такое соотношение эффективности излучения, в [2] также установлено, что квантовый выход фотопревращений при возбуждении в длинноволновую полосу в циклогексане выше, чем в этаноле, а интенсивность флуоресценции в замороженном этанольном растворе возрастает на два порядка по сравнению с комнатной температурой.

Нестационарное короткоживущее поглощение (НКП) красителя исследовалось методом накачка-зонд [6] на оригинальной установке с флуоресцентным зондом [7]. Установка позволяет регистрировать спектры нестационарного поглощения с наносекундным временным разрешением в диапазоне 350–900 нм. Экспериментально зарегистрированное нестационарное поглощение было проанализировано, используя подход, развитый в [8, 9]. Особенностью данного подхода является то, что при правильном выборе длины волны для анализа результатов по спектрам НКП для соединений, имеющих узкие высокоинтенсивные полосы в спектрах стационарного поглощения, можно оценить выход триплетно-возбужденных состояний без использования стандартов с известным значением экстинкции T – T -поглощения. Следует отметить, что в литературе имеются аналогичные подходы, например [10], где при аналогичном выборе соединений и спектральных областей на основании измерения кинетической кривой возврата молекул в основное состояние при пикосекундном импульсе возбуждения также оценивается квантовый выход триплетно-возбужденных молекул без использования стандартов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучалось соединение $[Zn_2L_2]$, имеющее в растворах органических растворителей узкополосное интенсивное поглощение из основного состояния (рис. 2, 3). Растворы в этаноле и циклогексане имеют очень близкие спектральные характеристики поглощения, подробно изученные в [2]: S_0 – S_1 (526 нм, $\epsilon_{\text{макс}} = 306250$ М⁻¹ см⁻¹), S_0 – S_2 (476 нм), S_0 – S_3 (360 нм) – в этаноле и 530 ($\epsilon_{\text{макс}} = 260000$ М⁻¹ см⁻¹), 478 и 360 нм – в циклогексане, соответственно. Положение максимума флуоресценции также мало отличается: 544 нм в этаноле и 548 нм – в циклогексане, а квантовый выход этого излучения меняется на 2 порядка: в этаноле – 0.007, в циклогексане – 0.5 при УФ-возбуждении (355 нм) и 0.9 при возбуждении в длинноволновую полосу [2].

Комплекс $[Zn_2L_2]$ в этаноле. Дифференциальные спектры нестационарного короткоживущего поглощения $[Zn_2L_2]$ в этаноле, приведенные на рис. 2, измерялись при возбуждении излучением 3-й гармоники Nd-YAG-лазера LS-2132UTF (LOTIS TII, $\lambda = 355$ нм, $\tau = 6$ нс, $E_{\text{имп}} = 40$ мДж) с плотностью мощности 25–50 МВт/см². Нестационарное поглощение регистрировалось в диапазоне 370–700 нм: либо синхронно с возбуждением среды, либо с временной задержкой 30 нс. Спектр дифференциального поглощения представлялся в единицах оптической плотности как отрицательный логарифм отношения сигналов зондирующего излучения после прохождения через невозбужденную и возбужденную исследуемую среду на каждой длине волны. Мощное импульсное возбуждение красителя приводит к уменьшению населенности основного состояния, что проявляется в спектрах нестационарного дифференциального поглощения в виде “просветления”, т.е. отрицательного поглощения (кривая ниже оси абсцисс) в области линейного стационарного поглощения, за счет ухода молекул в течение наносекундного импульса из основного состояния. Это согласуется с результатами по увеличению пропускания излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм) с плотностью мощности 50 МВт/см² раствором $[Zn_2L_2]$ в этаноле, в то время как для УФ-излучения (355 нм) этой же интенсивности пропускание уменьшается, как показано в [2]. При мощном возбуждении все молекулы, находящиеся в возбужденном объеме, переходят в S_1 -состояние (т.е. $c_0 = c_{S1}$), поскольку концентрация молекул c_0 составляет 3×10^{-6} М (1.8×10^{15} молекул/см³), а интенсивность светового потока равна 50 МВт/см² ($>10^{25}$ фот/см² с $>10^{17}$ фот/см² имп.), что согласуется с насыщением спектров НКП при увеличении интенсивности возбуждения выше 25 МВт/см², как показано в [9]. Часть молекул возвращается в течение импульса в основное состояние в результате флуоресценции или безызлучательным путем, а часть – в соответствии с константой интеркомбинационной конверсии, переходит в триплетные состояния, время жизни которых значительно больше длительности возбуждающего импульса. Следует отметить, что некоторая доля молекул может в течение импульса перейти и в синглетно-возбужденные состояния, но они релаксируют в S_1 возбужденное состояние за пико- и фемтосекунды и практически не влияют на НКП в наносекундном диапазоне. Задержка молекул в возбужденных состояниях в течение возбуждающего импульса и 30 нс после него приводит к уменьшению “отрицательного поглощения” по сравнению со стационарным. Эта разность определяет долю молекул, оставшихся в триплетных состояниях. Таким образом, в течение лазерного импульса концентрация молекул,

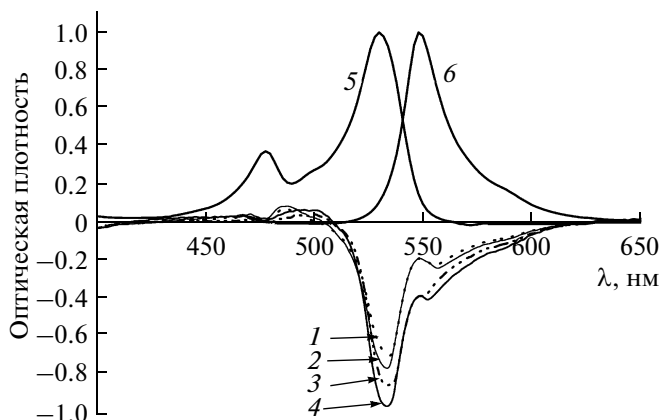


Рис. 3. Спектры НКП – 1–4, нормированные спектры стационарного поглощения (5) и флуоресценции (6) комплекса $[Zn_2L_2]$ в циклогексане. 1, 2 – регистрация в течение возбуждающего импульса; 3, 4 – с задержкой 30 нс после начала импульса. $W_{\text{возб}} = 25$ (1, 3) и 50 (2, 4) МВт/см²; $c_0 = 3 \times 10^{-6}$ М. Спектры НКП измерены без учета флуоресценции.

кул, вернувшись в возбужденном объеме в основное состояние – c^* , будет меньше, чем начальная $-c_0$ на величину концентрации молекул, перешедших в триплеты – c_T , значит $c_T = c_0 - c^*$. Тогда выход триплетных состояний: $\phi_T = c_T/c_{S1} = (c_0 - c^*)/c_0 = 1 - c^*/c_0 = 1 - D^*/D_0$, где D^* – оптическая плотность, соответствующая отрицательному поглощению молекул из основного состояния в возбужденном объеме (по модулю), D_0 – оптическая плотность в стационарном спектре (в максимуме интенсивной полосы поглощения). Погрешность оценки выхода триплетов при таком подходе определяется, в основном, погрешностью в определении D^* , обусловленной нестабильностью работы лазера, и составляет $\pm 10\%$. Кроме того, длину волны, на которой определяются D^* и D_0 , надо выбирать так, чтобы коэффициент экстинкции T – T -поглощения был не выше 10% от экстинкции стационарного поглощения в этой области. Как видно на рис. 2, в максимуме длинноволновой полосы стационарного поглощения это условие выполняется, поскольку по обе стороны от него наведенное поглощение не превышает 5% от стационарного.

Такая методика хорошо работает, если в данной спектральной области флуоресценция отсутствует или имеет низкую эффективность ($<1-3\%$). Это условие выполняется для растворов $[Zn_2L_2]$ в этаноле (рис. 2), где квантовый выход флуоресценции с максимумом на 544 нм составляет 0.007 при возбуждении на 350 нм [2]. Квантовый выход в триплеты, в соответствии с приведенной методикой составляет: $\phi_T = 1 - 0.54/0.915 = 0.41 \pm 10\%$. Поскольку флуоресценция в этаноле малоэффе-

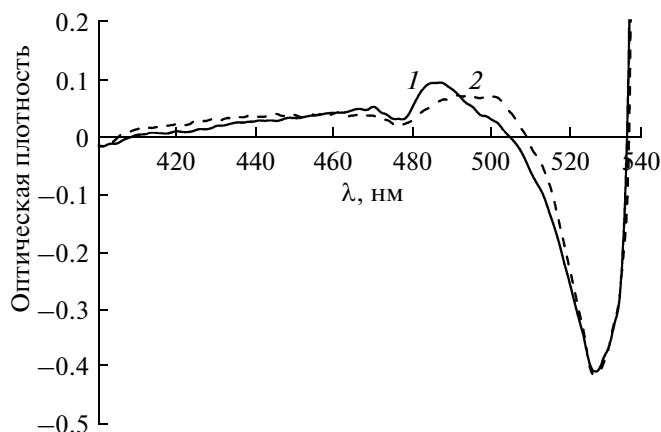


Рис. 4. Спектры НКП $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в циклогексане. 1 – регистрация в течение возбуждающего импульса; 2 – с задержкой 30 нс после начала импульса. $W_{\text{возб}} = 50 \text{ МВт/см}^2$. $c_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ М}$. Спектры измерены с учетом флуоресценции в области полосы стационарного поглощения.

тивна, отсюда следует, что большая часть энергии возбуждения в этанольном растворе $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ дезактивируется безызлучательным путем не только за счет интерконверсии, но и за счет межмолекулярной S_1-S_0 -релаксации при взаимодействии с растворителем в возбужденном S_1 -состоянии. Это согласуется с результатами [2], где показано, что в замороженном этаноле эффективность флуоресценции возрастает на порядки по сравнению с жидким, потому что уменьшается перестройка сольватной оболочки в возбужденном состоянии, ответственная за релаксацию возбуждения. Общая форма спектра НКП, зарегистрированного в течение импульса и с задержкой 30 нс, не изменяется. Незначительное (<10%) увеличение отрицательного поглощения при одновременном (тоже несущественном) уменьшении наведенного поглощения в спектрах НКП, полученных с задержкой регистрации (рис. 2), находится в пределах погрешности методики и связано с нестабильностью лазера.

Следует отметить, что ограничение мощного импульсного излучения, т.е. уменьшение пропускания при увеличении интенсивности падающего излучения, зарегистрированное для этанольного раствора $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в [2] на 355 нм, согласно рис. 2, будет наблюдаться не только для этой длины волны. Нелинейное поглощение из возбужденных состояний, уменьшающее пропускание импульсного излучения, наблюдается в областях 355–450, 480–500, а также 560–650 нм, причем, наиболее эффективно в области 480–500 нм.

Комплекс $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в циклогексане. В отличие от этанольных растворов комплекс $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в циклогексане эффективно флуоресцирует (квантовый выход флуоресценции при возбуждении на

350 нм = 0.5) с малым стоксовым сдвигом (рис. 3), поэтому спектр нестационарного короткоживущего поглощения искажен за счет дополнительной интенсивной флуоресценции возбужденной среды в области 510–620 нм с максимумом на 548 нм. Излучение флуоресценции суммируется с сигналом зондирующего излучения, прошедшего через возбужденный объем, уменьшая суммарную оптическую плотность в этой области, так что максимум “отрицательного поглощения” в спектрах НКП и без задержки (б/з), и с задержкой (с/з): $D_{6/3}^* = -0.75$

и $D_{c/3}^* = -0.95$ – превышает по абсолютной величине максимум в спектре стационарного поглощения раствора с концентрацией $3 \times 10^{-6} \text{ М}$: $D_0 = 0.65$ (рис. 3). Поэтому для хорошо излучающего циклогексанового раствора $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ его флуоресценция была учтена путем вычитания. Аналогичные подходы с разным учетом описаны в [10, 11]. На рис. 4 приведены спектры нестационарного поглощения, где влияние флуоресценции учтено. Видно, что “отрицательное поглощение” уменьшается и становится по абсолютной величине меньше, чем в стационарном поглощении. Выход в триплеты, оцененный по этим спектрам для $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в циклогексане, равен $1 - 0.4/0.65 = 0.39 \pm 10\%$, что в пределах погрешности не отличается от значения, полученного для этанольных растворов. Это означает, что выход триплетов, обусловленный интерконверсией, в данном соединении определяется внутримолекулярной структурой, а межмолекулярные взаимодействия с этанолом усиливают безызлучательную внутрисистемную конверсию из S_1 -состояния, уменьшая время жизни флуоресценции, как показано в [2]. Мы полагаем, что выход в триплеты для $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ должен уменьшиться при возбуждении в полосах S_0-S_1 и S_0-S_2 , поскольку квантовый выход флуоресценции при этом возрастает до 0.9 [2]. Это согласуется с экспериментальными результатами по спектрам возбуждения фосфоресценции этого соединения, приведенными в [2].

Из рис. 4 видно, что “отрицательное поглощение” в спектрах НКП, зарегистрированных в течение импульса и через 30 нс после его начала, совпадает, т.е. дополнительного расселения триплетов с возвратом в основное состояние за это время не происходит. В то же время поглощение из возбужденных состояний $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в циклогексане в области 470–510 нм за это время качественно изменяется: происходит смещение максимума в длинноволновую сторону, чего нет в этанольных растворах (сравнить рис. 2, 3, 4). Максимум НКП в области 485 нм наблюдается в течение длительности импульса как в этаноле, так и в циклогексане, что позволяет отнести его к $T-T$ -поглощению $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$. В этаноле это поглощение начинает уменьшаться через 30 нс с воз-

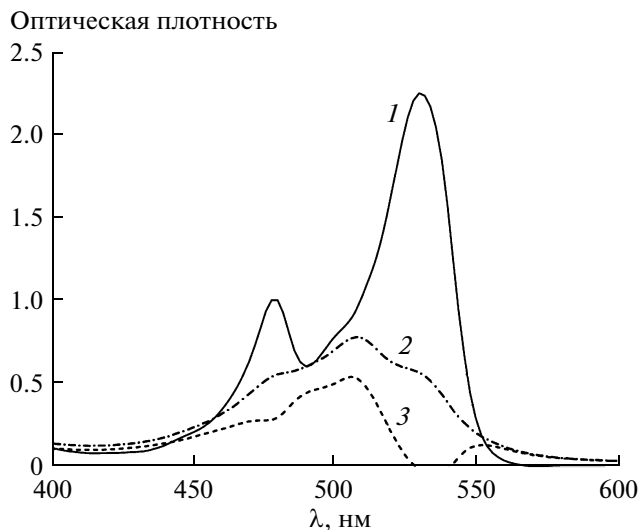


Рис. 5. Спектры стационарного поглощения $[Zn_2L_2]$ в циклогексане, 1 – до облучения, 2 – после облучения, 3 – спектр стационарных фотопродуктов.

вратом молекул в S_0 -состояние, а в циклогексане на фоне его уменьшения растет поглощение в области 500–510 нм (рис. 3, 4). Мы полагаем, что это поглощение принадлежит фотопродуктам, образующимся из триплетно-возбужденных молекул, по-видимому, для таких продуктов циклогексан является стабилизирующим растворителем. Результаты по фотостабильности, приведенные в [2], показывают, что квантовый выход фотопревращений в циклогексане в $\cong 5$ раз выше, чем в этаноле, а стационарный спектр конечного фотопродукта имеет максимум на 500–510 нм (рис. 5). В этой области, согласно [2, 5, 13], может поглощать лиганд, образовавшийся из комплекса в результате его “деметаллирования” в триплетно-возбужденном состоянии. Для подтверждения этого предположения необходимы дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты показывают, что в ряде случаев из измерений спектров нестационарного короткоживущего поглощения при возбуждении импульсом наносекундной длительности можно оценить (с погрешностью 10%) квантовый выход триплетно-возбужденных молекул не пользуясь стандартом и знанием коэффициента экстинкции $T-T$ -поглощения. Длину волны, на которой определяются необходимые величины для использования приведенной выше методики, надо выбирать так, чтобы экстинкция наведенного $T-T$ -поглощения была не выше 10% от экстинкции стационарного поглощения в этой области. Предложена методика измерения НКП

при наличии интенсивной люминесценции в исследуемой спектральной области.

Установлено, что выход триплетов, обусловленный интеркомбинационной конверсией в $[Zn_2L_2]$, определяется только внутримолекулярной структурой. Уменьшение квантовых выходов флуоресценции в полярных растворителях (спирты, ацетонитрил и т.п.) обусловлено межмолекулярными взаимодействиями в возбужденном S_1 -состоянии, которые увеличивают вероятность внутрисистемных безызлучательных процессов, уменьшающих время жизни этого состояния.

Изменение спектров нестационарного поглощения $[Zn_2L_2]$ в циклогексане в интервале 0–30 нс связано с образованием фотопродуктов из триплетно-возбужденных состояний изученных комплексов.

Работа частично поддержана ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” в 2009–2013 г.: ГК № 02.740.11.0253, № 02.740.11.0444, № П1128, НШ 2010-4297.2010.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антина Е. В., Румянцев Е. В. Химия билирубина и его аналогов. М.: КРАСАНД, 2009.
2. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Сикорская О.О., Ермолина Е.Г., Гусева Г.Б., Антина Л.А. // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 3. С. 467.
3. Li Wei, Wang Yi-Bo, Yang Lan-Ying, Shan X.F., Cai X., Zeghlmi A., Ye Y., Ma J.S., Luo M.D., Xu J., Kiefer W. // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 21958.
4. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Светличный В.А., Тельминов Е.Н., Филинов Д.Н. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5. С. 375.
5. Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А., Гусева Г.Б., Антина Л.А., Вьюгин А.И. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 6. С. 1048.
6. Tkachenko N. Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations / Elsevier B.V., 2006.
7. Светличный В.А. // Приборы и техника эксперимента. 2010. Т. 53. № 4. С. 117.
8. Savenkova N.S., Kuznetsova R.T., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Mayer G.V., Shatunov P.A. // J. Mol. Struct. 2006. V. 787. P. 184.
9. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Лапин И.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Шатунов П.А. // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. № 5. С. 783.
10. Lament B., Karpiuk J., Waluk J. // Photochemistry and Photobiology Science. 2003. V. 2. P. 267.
11. Changenet P., Zhang H., van der Meer M.J., Glasbeek M., Plaza P., Martin M.M. // Journal of Fluorescence. 2000. V. 10. № 2. P. 155.
12. Дудина Н.А., Антина Л.А., Гусева Г.Б., Березин М.Б., Вьюгин А.И. // Материалы XII Молодежной конференции по органической химии. Иваново, 2009. С. 248.
13. Гусева Г.Б., Антина Е.В., Дудина Н.А., Вьюгин А.И., Семейкин А.С. // Журн. орган. химии. 2008. Т. 78. № 6. С. 987.