

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37:539.19:541.14

# КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОН(АТ)ЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2012 г. Е. Г. Ермолина\*, Р. Т. Кузнецова\*, Н. Н. Семенишин\*\*

\*Томский государственный университет

\*\*Национальная академия наук Украины, физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

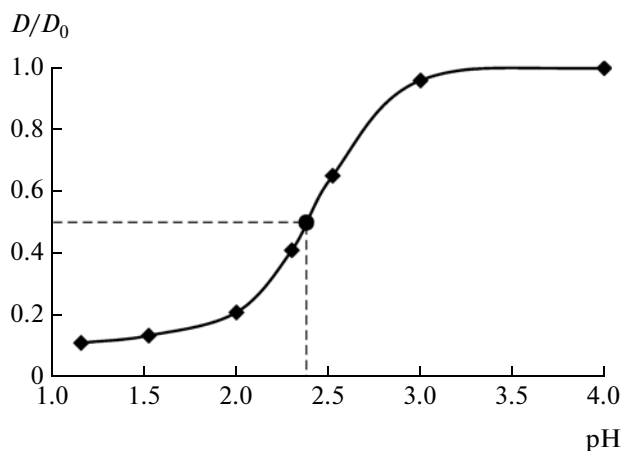
Поступила в редакцию 01.07.2011 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства ряда производных тетрафенилпорфирина, содержащих в одном из фенильных циклов заместитель—комплексон или его комплекс с редкоземельным ионом (Lu(III) или Gd(III)). Исследована основность соединений в основном и электронно-возбужденных состояниях, измерены квантовые выходы фотопревращений под действием мощного импульсного излучения. Обсуждена связь фотохимической стабильности соединений с их кислотно-основными свойствами.

**Ключевые слова:** порфирины, комплексоны, кислотно-основные свойства, фотопревращения.

В последние годы возрос интерес к цикло-тетрапиррольным соединениям в свете возможности создания на их основе различных устройств молекулярной электроники [1]. Благодаря высокой вариабельности структуры, особым химическим и оптическим свойствам, они успешно используются для создания полупроводниковых устройств, жидких кристаллов, сенсоров и концентраторов солнечной энергии, в фотодинамической терапии и нелинейной оптике [1–3]. Для создания надежных устройств необходимы соединения, обладающие высокой термической и химической стабильностью в условиях работы конкретного устройства. Введение различных заместителей значительно влияет на распределение электронной плотности макрокольца, зачастую кардинально меняя функциональные свойства молекулы. Задачей данной работы является изучение кислотно-основных свойств новых замещенных тетрафенилпорфирина и связи их с фотохимическими превращениями в условиях мощного лазерного возбуждения.

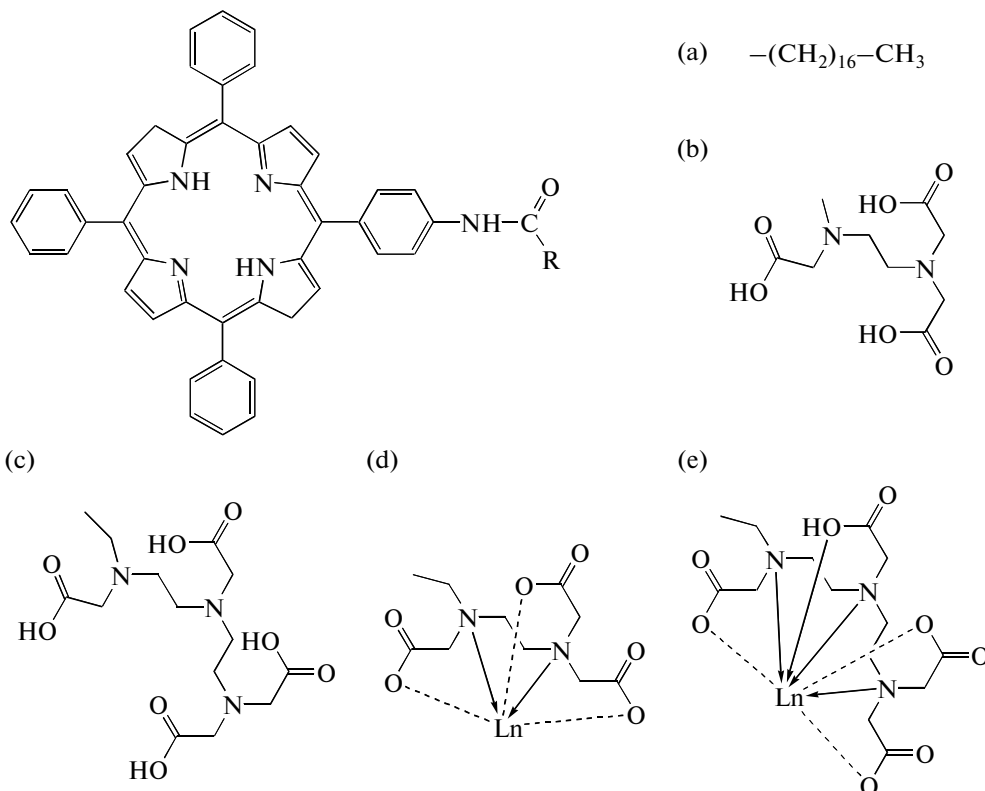
фенилпорфирина, содержащие в качестве заместителей алкильную группу (а), этилендиамин-тетрауксусную кислоту (EDTA) (b) или диэтилен-триаминпентауксусную кислоту (DTPA) (c), а также их комплексы с металлами (d, e). Структурные формулы изученных соединений приведены ниже:



**Рис. 1.** Кривая титрования, построенная по падению интенсивности поглощения нейтральной формы молекулы  $H_2ATPP-LuEDTA$  в этаноле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения являются свободные основания комплексон(ат)замещенного тетра-



$H_2ATPP-C_{17}H_{35}$ : R = a;  $H_2ATPP-EDTA$ : R = b;  $H_2ATPP-DTPA$ : R = c;  $H_2ATPP-LuEDTA$ : R = d, Ln =  $Lu^{3+}$ ;  $H_2ATPP-LuEDTA$ : R = e, Ln =  $Lu^{3+}$ ;  $H_2ATPP-GdEDTA$ : R = d, Ln =  $Gd^{3+}$ ;  $H_2ATPP-GdDTPA$ : R = e, Ln =  $Gd^{3+}$ .

Соединения синтезированы по методикам, описанным в [4]. В качестве растворителей использовали этанол и хлороформ марки "х.ч.". Спектры поглощения измерялись на спектрометре CM2203 (СОЛАР); спектры люминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77K) — на спектрометре Cary Eclipse (Varian) с криостатом Optistat DN (Oxford Instruments). Квантовые выходы излучения определялись по стандартной методике с погрешностью 10% при использовании в качестве эталона  $ZnTPP$  [5].

В качестве характеристики основности молекулы выбрана величина  $pK_a$ , характеризующая вероятность отрыва протона от кислоты, сопряженной данному основанию, которая представляет вероятность присоединения протона основанием при взаимодействии с протонодонорным растворителем. Величина  $pK_a$  определялась методом спектрофотометрического титрования этанольных растворов исследуемых соединений водно-этанольными растворами соляной кислоты [6, 7]. При этом наблюдались обратимые изменения электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции, по которым строились экспериментальные кривые титрования (рис. 1): зависимость относительного изменения поглощения —  $\Delta D$  или относительного изменения интенсивно-

сти флуоресценции  $\Delta I$  от  $-\lg[H^+] = -\lg[HCl]$  (для разбавленных водных растворов эта величина равна pH), по точке перегиба которой определялось значение  $pK_a$  для основного и возбужденного состояний соответственно. Погрешность в определении  $pK_a$  этим способом составляет  $\pm 0.2$ .

Кроме величины  $pK_a$  для возбужденного флуоресцентного состояния, определяемой из экспериментальной кривой титрования, построенной по изменениям спектров флуоресценции, оценено значение  $pK_a$  в возбужденных франк-кондоновских состояниях, из которых происходят фотопревращения, по сдвигам полос спектров поглощения из соотношения, предложенного Фёрстером и применяемого в спектроскопических исследованиях:  $pK_a^* = pK_a + 0.002(\nu_B - \nu_{Bn+})$  [7], где  $\nu_{Bn+}$  и  $\nu_B$  — значения волновых чисел (в  $cm^{-1}$ ) в максимумах полос поглощения протонированной и нейтральной форм соответственно.

Фотопревращения регистрировались по изменениям спектров поглощения растворов до и после облучения. Квантовый выход фотопревращений определялся по методике, описанной в [8].

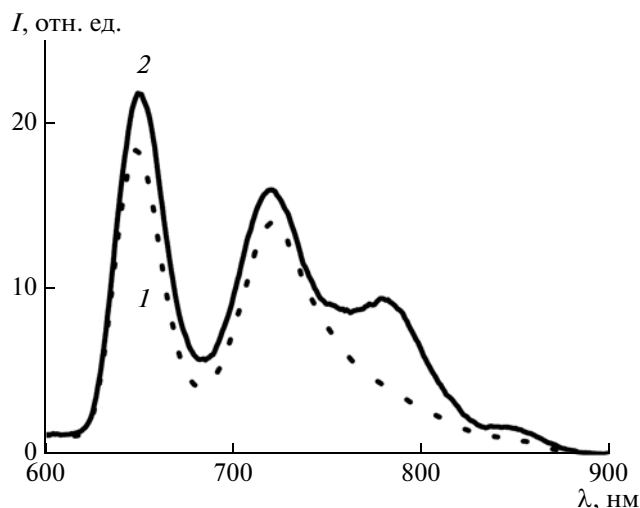


Рис. 2. Спектры долгоживущего излучения: 1 —  $\text{H}_2\text{ATPP-EDTA}$ , 2 —  $\text{H}_2\text{ATPP-LuEDTA}$ ;  $T = 77 \text{ K}$  и  $\lambda_{\text{возб}} = 555 \text{ nm}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Спектрально-люминесцентные свойства

Спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений приведены в [9], где показано, что введение заместителя-комплексон(ат)а практически не изменяет спектры поглощения молекул: различия в  $\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$  для всех полос составляют не более 3 нм. Незначительность сдвига при введении аминозаместителя в фенильный цикл связана с неплоской геометрией  $\text{H}_2\text{TPP}$  и его производных. То же можно сказать и про флуоресцентные характеристики:  $\lambda_{\text{пл}}^{\text{max}}$  и значения квантовых выходов флуоресценции при комнатной температуре и при температуре жидкого азота для замещенных TPP близки к незамещенному [9].

В спектрах долгоживущего излучения замороженных растворов свободных оснований проявляется замедленная флуоресценция (полосы на 650 и 720 нм), фосфоресценция с максимумом на 850 нм, а также полоса в области 785 нм, являющаяся фосфоресценцией промежуточного продукта (рис. 2). Структура этого продукта обусловлена образованием в замороженных растворах

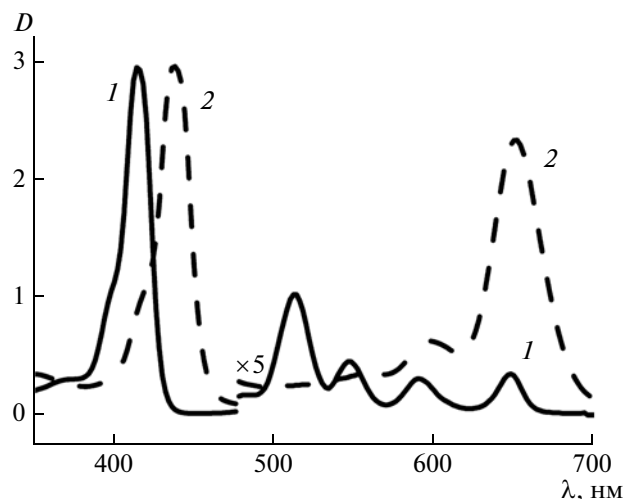


Рис. 3. Спектры поглощения нейтрального — 1 и кислого — 2 этанольного раствора  $\text{H}_2\text{TPP}$ .

координационного комплекса с растворителем или растворенным кислородом, как предполагается в [9].

### Кисотно-основные свойства

При подкислении растворов свободных оснований наблюдается длинноволновый сдвиг полосы Core, вместо четырех максимумов, наблюдаемых для Q-полос, возникает более длинноволновый и интенсивный максимум, характерный для дипротонированных свободных оснований с протонами на пирролениновых атомах азота [10] (рис. 3). Значения величины  $pK_a$  исследованных свободных оснований в основном, флуоресцентном и франк-кондоновском возбужденных состояниях приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют об увеличении основности моноаминопроизводных тетрафенилпорфирина в  $S_1^{\text{ФК}}$ - и  $S_{\text{Core}}^{\text{ФК}}$ -состояниях за счет увеличения электронной плотности на пирролениновых атомах азота макрокольца при возбуждении. Введение заместителя в фенильный цикл незначительно влияет

Таблица 1. Значения  $pK_a$  свободных оснований в основном и электронно-возбужденных состояниях

| Соединение                                  | $pK(S_0)$ | $pK(S_1)^{\text{Ф-К}}$ | $pK(S_1)^{\text{Фл}}$ | $pK(S_{\text{Core}})^{\text{Ф-К}}$ |
|---------------------------------------------|-----------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{TPP}$                      | 2.4       | 2.8                    | 2.7                   | 5.2                                |
| $\text{H}_2\text{ATPP-C}_{17}\text{H}_{35}$ | 2.5       | 6.4                    | 2.8                   | 5.6                                |
| $\text{H}_2\text{ATPP-DTPA}$                | 2.4       | 6.3                    | 2.9                   | 5.5                                |
| $\text{H}_2\text{ATPP-EDTA}$                | 2.2       | 6.0                    | 2.6                   | 5.4                                |
| $\text{H}_2\text{ATPP-LuDTPA}$              | 2.4       | 6.2                    | 2.7                   | 5.5                                |
| $\text{H}_2\text{ATPP-LuEDTA}$              | 2.4       | 6.2                    | 2.6                   | 5.6                                |

на основность молекулы в основном и флуоресцентном  $S_1$ -состоянии. Значительное увеличение основности в возбужденных франк-кондоновских  $S_1^{\text{ФК}}$ - и  $S_{\text{Core}}^{\text{ФК}}$ -состояниях свидетельствует о более значительном перераспределении электронной плотности в комплексон(ат)-замещенных молекулах по сравнению с незамещенным  $\text{H}_2\text{TPP}$ , что объясняется мезомерным эффектом электроно-донорных заместителей при возбуждении. Увеличение разности  $pK_a(S_1)^{\text{ФК}} - pK_a(S_1)^{\text{ФЛ}}$  для замещенных молекул по сравнению с незамещенным аналогом указывает на более эффективное взаимодействие с сольватной оболочкой возбужденных замещенных молекул [6]. Эти данные могут быть использованы при обсуждении реакционной способности свободных оснований порфириновых молекул к переносу протона и заряда в разных электронных состояниях.

#### Фотохимические превращения

При облучении растворов мощным лазерным излучением (вторая гармоника Nd:YAG-лазера,  $W = 50 \text{ МВт/см}^2$ ) наблюдались изменения спектров поглощения и флуоресценции растворов, свидетельствующие о фотохимических превращениях соединений (рис. 4).

После облучения растворов в хлороформе уменьшается интенсивность Q-полос и появляется длинноволновая Q-полоса на 660 нм. Такой спектр (кривая 2 на рис. 4) характерен для протонированной формы свободных оснований тетрафенилпорфирина (рис. 3), что свидетельствует об образовании такого рода структуры как основного продукта фотохимических превращений в этом растворителе.

Количественная характеристика эффективности фото процессов (квантовый выход фотопревращений  $\phi_{532}$ ) для всех исследованных соединений приведена в табл. 2.

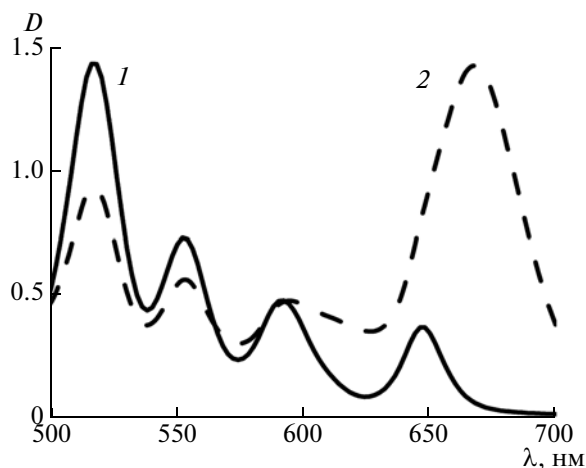


Рис. 4. Спектры поглощения  $\text{H}_2\text{TPP-GdDTPA}$  в этаноле до — 1 и после — 2 облучения раствора второй гармоникой Nd:YAG лазера;  $W = 50 \text{ МВт/см}^2$ .

Несмотря на явное совпадение спектра фотопродукта в хлороформе со спектром протонированной формы, при сравнении данных табл. 1 и табл. 2 на первый взгляд не прослеживается корреляции результатов по основности, характеризующей реакционную способность, и фотостабильности, а квантовые выходы фотопревращений замещенных TPP могут быть как больше, так и меньше незамещенного TPP. Это означает, что существенная роль в фотопревращениях принадлежит растворителю. Из табл. 2 видно, что изученные соединения на 2–3 порядка более фотостабильны в этанольных растворах ( $\phi_{532} = 10^{-5} \dots 10^{-6}$ ), по сравнению с растворами в хлороформе ( $\phi_{532} = 10^{-3} \dots 10^{-4}$ ), аналогичные данные встречаются в литературе при сравнении фотостабильности производных TPP в этанольных и галогенсодержащих растворителях [12].

Таблица 2. Фотохимические свойства и характеристики долгоживущего излучения исследованных соединений ( $c = 10^{-5} \text{ М}$ )

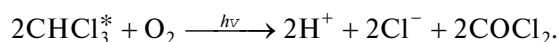
| Соединение                     | Растворитель | $(I_{785}/I_{850})^+ / (I_{785}/I_{850})^-$ | $\phi_{532}$              |
|--------------------------------|--------------|---------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{H}_2\text{TPP}$         | хлороформ    | 1.3                                         | $2.6 \times 10^{-3}$ [11] |
| $\text{H}_2\text{ATPP-EDTA}$   | хлороформ    | 1.1                                         | $6.2 \times 10^{-3}$      |
| $\text{H}_2\text{ATPP-DTPA}$   | хлороформ    | 1.6                                         | $1.2 \times 10^{-3}$      |
| $\text{H}_2\text{ATPP-LuEDTA}$ | хлороформ    | 2.1                                         | $2.0 \times 10^{-3}$      |
| $\text{H}_2\text{ATPP-LuDTPA}$ | хлороформ    | 1.0                                         | $3.6 \times 10^{-3}$      |
| $\text{H}_2\text{ATPP-GdEDTA}$ | этанол       | —                                           | $1.1 \times 10^{-6}$      |
|                                | хлороформ    | —                                           | $6.9 \times 10^{-4}$      |
| $\text{H}_2\text{ATPP-GdDTPA}$ | хлороформ    | —                                           | $3.3 \times 10^{-3}$      |

Обозначения: I — относительная интенсивность излучения на соответствующей длине волны; знак “+” означает стандартную насыщенность раствора воздухом, “—” — частичную дегазацию раствора.

Согласно литературным данным растворимость, а также время жизни синглетного кислорода в этих растворителях существенно различаются. Растворимость кислорода примерно в 2 раза выше для галогенсодержащих растворителей: 0.143 для этанола и 0.230 мг/100 г для  $\text{CCl}_4$  [13], а время жизни  $^1\text{O}_2$  в этаноле в 17 раз меньше по сравнению с хлороформом (15 и 250 мкс соответственно) [14], что указывает на участие кислорода в фотопревращениях порфириновых молекул в хлороформе. Измерение спектров долгоживущего излучения показало, что относительная интенсивность излучения с максимумом на 785 нм, которое мы отнесли к фосфоресценции промежуточного продукта (вероятно, комплекса с кислородом), выше в растворах, содержащих кислород [9].

В табл. 2 приведены отношения выхода излучения этого продукта в присутствии кислорода воздуха и в дегазированных растворах. Чем больше выход такого излучения в присутствии кислорода, тем меньше участие этого комплекса в фотопревращениях. Из табл. 2 следует, что квантовые выходы фотопревращений коррелируют с относительным выходом излучающего на 785 нм фотопродукта (в пределах погрешности измерений). Наибольшее значение квантового выхода фотопревращений получено для  $\text{H}_2\text{ATPP-EDTA}$  ( $6.2 \times 10^{-3}$ ) и  $\text{H}_2\text{ATPP-LuDTPA}$  ( $3.6 \times 10^{-3}$ ), относительный выход излучения фотопродукта при этом 1.1 и 1.0, а меньшее значение  $\phi_{532}$ :  $1.2 \times 10^{-3}$  и  $2 \times 10^{-3}$  — соответствуют относительным выходам излучения фотопродукта 1.6 ( $\text{H}_2\text{ATPP-DTPA}$ ) и 2.1 ( $\text{H}_2\text{ATPP-LuEDTA}$ ). Отсюда следует, что взаимодействие с растворенным кислородом sensibilizes образование протонированных форм при облучении растворов ТРР и его производных в хлороформе.

При облучении хлороформа мощным излучением при наличии кислорода в системе за счет двухквантовых процессов может протекать следующий процесс:



Далее образовавшиеся протоны взаимодействуют с ТРР в одном из возбужденных состояний, реакционноспособность которых с протоном больше по сравнению с основным состоянием, как видно из табл. 1. В результате последовательных шагов становится возможным протонирование свободных оснований, что наблюдается в облученных растворах (рис. 4).

Таким образом, приведенные результаты показывают, что исследованные комплексон(ат)

производные тетрафенилпорфирина обладают достаточной стабильностью для создания на их основе устройств молекулярной электроники. Основным продуктом фотохимических превращений под действием мощного лазерного возбуждения является дикатион, образование которого в возбужденном состоянии облегчается за счет увеличения электронной плотности на атомах азота макрокольца, о чем свидетельствуют значения величин  $pK_a$ . Ион-нейтральное равновесие в облученных растворах может быть сдвинуто в нейтральную сторону соответствующими добавками.

Работа поддержана ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013”, ГК № 07.514.11.4057 и грантом Президента РФ (НШ-512.2012.2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jurowa M., Schuckman A.E., Batteas J.D., Draina Ch.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 2297.
2. *Evans R., Douglas P., Winscom Ch.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 2093.
3. *Wang X., Chen H., Zhao Y. et al.* // *Trends in Anal. Chem.* 2010. V. 29. P. 319.
4. *Semenishin N., Rusakova N., Mazepa A., Korovin Yu.* // *Macrocyclics.* 2009. V. 2. № 1. P. 57.
5. *Tsvirko M., Stelmakh G., Pyatosin V. et al.* // *Chem. Physics.* 1986. V. 106. P. 467.
6. Спектроскопическое проявление межмолекулярных взаимодействий в основном и электронно-возбужденных состояниях: Учебное пособие / Сост.: Р.Т. Кузнецова. Томск, 2010. 84 с.
7. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
8. *Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Копылова Т.Н. и др.* // *Химия высоких энергий.* 2002. Т. 36. № 5. С. 375.
9. *Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М. и др.* // *Химия высоких энергий.* 2010. Т. 44. № 5. С. 419.
10. *Березин Д.Б.* Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: URSS, 2011. 424 с.
11. *Савенкова Н.С.* Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства тетрапиррольных соединений. Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2007. 165 с.
12. *Гуринович В.В., Цвирко М.П.* // *Журн. прикл. спектр.* 2001. Т. 68. № 1. С. 82.
13. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б.П. Никольского. М., Л.: Химия, 1971. 1005 с.
14. *Schweitzer K., Schmidt R.* // *Chem. Reviews.* 2003. V. 103. P. 1685.