_____ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.165

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО КРАУН-ПОРФИРИНАТА РОДИЯ(III) В МАТРИЦЕ ПОЛИСТИРОЛА

© 2019 г. А. Ю. Чернядьев^{1,} *, В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: chernyadyev@mail.ru Поступила в редакцию 08.04.2019 г. После доработки 05.06.2019 г. Принята к публикации 11.06.2019 г.

При взаимодействии тетра-15-краун-5-порфирина (H2TCP) с хлоридом родия(III) в бензонитриле получен и выделен соответствующий порфиринат родия(III) (**RhCl-TCP**), содержащий хлорид-ион в качестве аксиального аниона в координационной сфере катиона Rh³⁺. Строение полученного соединения установлено по данным ¹Н ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и масс-спектрометрии. Проведен анализ люминесцентных характеристик **RhCl-TCP** в полимерной основе (полистирол) при температурах 298 и 77 К. Установлено, что полученный комплекс может рассматриваться как люминесцентный сенсор температуры по изменению отношения интенсивности фосфоресценцентного и флуоресцентного свечения, а также по изменению времени жизни фосфоресценции при изменении температуры.

DOI: 10.1134/S0044185619060068

введение

Краун-порфиринаты металлов представляют интерес как активные компоненты электроннооптических устройств [1, 2], как люминесцентные сенсоры на катионы металлов [3] и нейтральные молекулы, такие как фуллерены [4]. Ранее нами было показано, что данные соединения можно эффективно применять для повышения КПД фотовольтаических преобразователей на основе композиции политиофен-фуллерен С₇₀ [5]. Также был проведен анализ влияния природы металлакомплексообразователя на люминесцентные свойства молекул краун-порфиринатов металлов [6-8]. Было установлено, что краун-порфиринаты легких металлов непереходного ряда, таких как Mg²⁺, Al³⁺, обладают высокой интенсивностью флуоресцентного свечения и не обладают фосфоресцентным свечением при температуре 298 К [7]. Краун-порфиринаты металлов переходного ряда с выраженным эффектом "тяжелого атома" [9] $(Os^{2+}$ и Pt²⁺ в качестве центрального катиона металла), напротив, обладают фосфоресцентным свечением при температуре 298 К и очень слабой флуоресценцией [8]. На примере краун-порфирината палладия(IV), обладающего "средним" эффектом тяжелого атома, была показана возможность создания люминесцентных сенсоров температуры на основе порфиринатов металлов по изменению соотношения интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции с изменением температуры [10]. Также было установлено, что краун-порфиринат меди(II) обладает большим изменением времени жизни фосфоресценции при изменении температуры и, соответственно, может рассматриваться как перспективный люминесцентный сенсор температуры [8] по изменению этой характеристики люминесцентного свечения. В данной работе нами получен новый краун-замещенный порфиринат родия(III), характеризующийся "средним" эффектом тяжелого атома катиона-комплексообразователя (Rh³⁺), с целью анализа его люминесцентных свойств и оценки перспективности применения нового соединения в качестве люминесцентного сенсора температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краун-порфиринат родия(III) получали реакцией хлорида родия(III) со свободным краунпорфирином в кипящем бензонитриле – методом, который ранее упешно применялся для синтеза порфиринатов родия(III) различного строения [11, 13]. Целевой продукт выделяли хроматографически, поскольку известно, что реакции металлирования порфиринов сопровождаются по-



Рис. 1. ЭСП порфирината родия(III) **RhCl-TCP** в растворе бензонитрила.

бочным образованием хлоринов [12], а в случае такого химически активного катиона как Rh³⁺ представляется возможным также и побочное образование металлорганических соединений с пе-

риферийными фрагментами бензо-15-крауна-5 при порфириновом цикле и с молекулами растворителя – бензонитрила [13]. Выход целевого продукта **RhCl-TCP** составил 74%.



Схема 1. Синтез порфирината родия(III) RhCl-TCP.

Строение полученного соединения было установлено по данным ЭСП, ¹Н ЯМР спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. В ЭСП наблюдается характерная для порфиринов полоса Соре с максимумом при 434 нм, а также две Q-полосы с максимумом при 540 и 578 нм, что объясняется для порфиринатов металлов их более высокой симметрий молекулы по сравнению со свободным основанием порфирина [12]. В спектре ¹Н ЯМР наблюдается сигнал атомов водорода при пиррольных циклах — синглет при 8.92 м. д., сигналы атомов водорода при фенильных циклах – три мультиплета в области 7.86-7.28 м. д., которые имеют сложную структуру и не описываются ожидаемыми сигналами в виде трех дублетов дублетов, что может быть связано с замедленным вращением краун-эфирных фрагментов в вязком ДМСО-d6 и наложения, соответственно, сигналов от вращательных изомеров [14] RhCl-TCP. Группа сигналов краун-эфирных фрагментов RhCl-TCP, характерная для мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфиринов [15], наблюдается области 4.50-3.65 м. д., что полностью согласуется с предложенным строением полученного продукта. В масс-спектре наблюдается один сигнал при m/z = 1475 с изотопным распределением, соответствующем катиону Rh-TCP⁺ (эксп. часть). Молекулярный ион в спектре не наблюдается, по-видимому, из-за легкого разрыва связи Rh–Cl при ионизации молекул RhCl-TCP под действием луча лазера. Наличие в составе соединения хлорид-иона в качестве экстралиганда подтверждается химически. После взаимодействия полученного продукта с гидроксидом аммония в этаноле и последующего добавления нитрата серебра(I) наблюдалось образование осадка хлорида серебра.



Рис. 2. Спектр люминесценции RhCl-TCP в полистироле при 298 К.

Анализ люминесцентных свойств краун-порфирината родия(III) проводили в полимерной основе(полистирол) с целью ограничения контакта молекул **RhCl-TCP** с кислородом воздуха, который является тушителем триплетных возбужденных состояний (схема 2) [16]. В спектре люминесценции **RhCl-TCP** в полистироле при 298 К наблюдались переходы флуоресценции с максимумами эмиссии при 585 и 630 нм и переход фосфоресценции с максимумом эмиссии при 731 нм.

При измерении спектра в импульсном режиме с задержкой регистрации сигнала от момента возбуждения 60 мкс наблюдался переход с максимумом при 731 нм, а переходы при 585 и 630 нм не были зарегистрированы. Данный эксперимент под-



Рис. 3. Динамика спектров люминесценции краунпорфирината родия RhCl-TCP в полистироле при естественном нагревании образца в течение 1.5 ч от 77 К (верхний спектр) до 298 К (самый нижний спектр) после декантации жидкого азота из сосуда Дьюра, имеющего прозрачные окна для луча возбуждения люминесценции и ее наблюдения.

тверждает флуоресцентный характер переходов с максимумом при 585 и 630 нм и фосфоресцентный характер перехода эмиссии с максимумом при 731 нм.



Схема 2. Электронные переходы поглощения, интеркомбинационной конверсии, флуоресценции и фосфоресценции в молекуле RhCl-TCP.

При охлаждении образца до температуры кипения жидкого азота (77 К) было зарегистрировано кратное возрастание интенсивности фосфоресценции при незначительном росте интенсивности переходов флуоресценции (рис. 3). Динамика изменения спектров люминесценции с температурой оценивалась при удалении жидкого азота из сосуда Дьюра с образцом через определенные интервалы времени. Характер наблюдаемых изменений позволяет сделать вывод о возможности применения краун-порфирината **RhCl-TCP** в качестве люминесцентного сенсора температуры по отношению интенсивности переходом флуоресценции и фосфоресценции. Интенсивность фос-



Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\Im M} = 630$ нм, пунктирная кривая сверху) и возбуждения фосфоресценции ($\lambda_{\Im M} = 731$ нм, кривая снизу) краунпорфирината родия(III) **RhCl-TCP**.

форесценции изменяется в 12.1 раз при переходе от 77 к 298 К, а интенсивность флуоресценции – в 1.42 раза.

Сравнивая порфиринат родия(III) и полученный нами ранее порфиринат палладия(IV) [14], который также обладает свойствами фосфоресцентного сенсора температуры [10], можно отметить примерно в три раза более высокую интенсивность фосфоресценции по отношению к переходам флуоресценции при 298 К для порфирината палладия(IV) по сравнению с порфиринатом родия(III). Очевидно, что эффект "тяжелого атома" катионов Pd⁴⁺ и Rh³⁺ [9] довольно близок и вряд ли может объяснять более низкую интенсивность фосфореценции **RhCI-TCP** по отношению к переходам флуоресценции при 298 К. Однако катион Rh³⁺в отличие от катмиона Pd⁴⁺ в соответствующих порфиринатах металлов способен координи-

ровать нейтральные лиганды, такие как вода, спирты, азот-содержащие гетероциклы [17], которые могут за счет колебаний своих фрагментов активизировать канал безызлучательной деградации возбужденного триплетного состояния (схема 2) [16]. Этим и может объясняться более низкая интенсивность фосфоресценции по отношению к переходам флуоресценции у порфирината родия(III) по сравнению с порфиринатом палладия(IV).

Спектры возбуждения флуоресценции и фосфоресценции RhCl-TCP фактически совпадают (рис. 4), что указывает на возможность применения ланного сенсора температуры при любой выбранной длине волны возбуждения. Время жизни фосфоресценции порфирината родия RhCl-TCP изменяется более значительно при нагревании от 77 ло 298 К (41 и 565 мкс соответственно) по сравнению с порфиринатами платины(II) и осмия(II) [8]. Для порфирината родия RhCl-TCP время жизни изменяется в 13.8 раз при нагревании от 77 до 298 К. а у краун-порфиринатов платины(II) и осмия(II) лишь в 5.7 и 4 раза также при нагревании от 77 до 298 К [8]. Значительный ход времени жизни фосфоресценции RhCl-TCP открывает возможность применения нового соединения и в качестве люминесцентного сенсора по изменению кинетики затухания фосфоресценции с температурой! Также можно отметить и возможность пришивки молекул краун-порфирината родия(III) к различным поверхностям за счет образования координационных связей с атомом родия(III), входящего в состав порфириновой молекулы. Отметим, что в случае порфиринатов палладия(II) и палладия(IV) такая возможность отсутствует в силу насыщенности координационной сферы катионов палладия(II) и палладия(IV) [18]. Атомы кислорода краун-эфирных фрагментов молекул RhCl-TCP за счет участия в формировании сетки водородных связей с гидроксильными группами поверхности также могут



Рис. 5. Кинетика затухания фосфоресценции **RhCl-TCP** в полистироле при температуре 77 К (а) и при 298 К (б). Сплошной линией показаны экспоненциальные зависимости, моделирующие кинетику затухания фосфоресценции.

способствовать прочному удерживанию молекул краун-порфирината родия(III) на поверхности таких материалов как оксид алюминия(III), силикагель, TiO_x при реализации известного кооперативного эффекта водородных связей [19].

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 34 "Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов".

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полистирол фирмы Aldrich, бензонитрил и хлорид родия(III) фирмы ACRUS. Хлороформ, хлористый метилен, метанол и толуол перед использованием очищали и сушили согласно [20]. Свободный *мезо*-тетра(бензо-15-краун-5)порфин (H₂TCP) получали по методике [15].

Macc-спектры MALDI TOF, электронные спектры поглощения, ¹Н ЯМР спектры и спектры люминесценции были измерены на приборах Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на приборе Bruker 600 с рабочей частотой 600 МГи. Масс-спектры были измерены на приборе Ultraflex (Bruker Daltonics) MALDI TOF без использования матрицы. Электронные спектры поглощения измеряли на приборе фирмы Perkin Elmer марки Lambda 35 в кювете с длиной оптического пути 1 см. Спектры фотолюминесценции и фосфоресценции были измерены на приборе Флуоролог 3 фирмы Хориба (источник возбуждающего света-ксеноновая лампа с двойными монохроматорами типа Черни-Тернера, канал регистрации: ФЭУ R928 с двойными монохроматорами типа Черни-Тернера). Кривые затухания фосфоресценции регистрировали методом изменения времени задержки регистрации сигнала фосфоресценции после импульса возбуждения образца ксеноновой лампой-вспышкой. Кривые затухания фосфоресценции анализировали с помощью программы FluoroEssenceTM для вычисления значений времени жизни фосфоресценции.

Синтез мезо-тетра(бензо-15-краун-5) порфирината родия(III) (RhCl-TCP)

К раствору 100 мг H_2 TCP (0.073 ммоль) в 60 мл бензонитрила добавляли раствор 30 мг (0.146 ммоль) RhCl₃ в 40 мл бензонитрила. Реакционный раствор кипятили в течение двух с половиной часов с обратным холодильником при продувании аргоном через капилляр, помещенный в реакционный раствор. Раствор охлаждали, растворитель удаляли упариванием в вакууме. Полученный остаток растворяли в 10 мл хлороформа и переносили на колонку с оксидом алюминия. Зону красного цвета выделяли элюированием 0.1% раствором метанола в хлороформе. Растворитель удаляли под вакуумом. Полученный остаток переносили на колонку в минимальном количестве хлороформа, требуемого для растворения полученного продукта. При повторном элюировании 0.02% раствором метанола в хлороформе выделяли зону красного цвета, идущую первой при элюировании. Полученный раствор упаривали под вакуумом, остаток сушили в вакууме. Выход порфирината родия **RhCI-TCP** составил 81 мг (74% от теор.).

Спектр ¹Н ЯМР в ДМСО – d6 (δ, м. д.): 8.92 (с, 8H), 7.86–7.75 (м, 4H), 7.65–7.54 (м, 4H), 7.42–7.28 (м, 4H), 4.50–4.28 (м, 8H), 4.27–4.10 (м, 8H), 4.05–3.88 (м, 8H), 3.84–3.78 (м, 8H), 3.86–3.65 (м, 32H).

Масс-спектр (MALDI TOF), *m/z* (*I*_{отн}(%)): 1475.5 [RhTCP]⁺ (100%), 1476.5 [RhTCP]⁺ (85%), 1477.5 [RhTCP]⁺ (37%).

ЭСП в хлороформе, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgɛ): 434 (5.42), 540 (4.46), 578 (4.20).

Приготовление образца RhCl-TCP в полистироле

1 мл раствора **RhCl-TCP** в хлористом метилене (оптическая плотность в максимуме полосы Соре данного раствора составляла 0.5 в кювете с длиной оптического пути 1 см) смешивали с 5 мл раствора полистирола в толуоле (10% объемных). Раствор барботировали азотом, упаривали в вакууме, остаток порфирината металла в матрице полистирола сушили в вакууме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- 1. *Цивадзе А.Ю.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6-26.
- 2. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 2. С. 135.
- 3. *Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. //* Известия РАН. Серия химическая. 2011. № 11. С. 2209.
- D'Souza F., Chitta R. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4338.
- Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю., Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г., Ванников А.В. // Патент RU 2469440, дата публикации 10.12.2012.
- Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 385.
- Chernyadev A. Yu., Tsivadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 1086.
- Chernyad'ev A.Yu., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. P. 670.
- 9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962.
- Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 609.

- 11. Бичан Н.Г., Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 2. С. 144.
- Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
- 13. *Thompson S., Brennan M.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 929.
- Jahan M., Safari N., Khosravi H. // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 1682.
- 15. Чернядьев А.Ю., Логачева Н.М., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорг. Хим. 2005. Т. 50. № 4. С. 615.
- 16. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
- 17. Зайцева С.В., Жданович С.А. // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 12. С. 2057.
- 18. *Черняев И.И.* Избранные труды. Комплексные соединения переходных металлов. М. Наука. 1973. 467 с.
- 19. *Ленинджер А*. Основы биохимии. М.: Мир, 1985. 369 с.
- 20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М: Мир, 1976. 541 с.