

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.165

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НОВОГО
ПАРАМАГНИТНОГО ТЕТРА-КРАУН-ПОРФИРИНАТА ОСМИЯ(IV)
В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 77 И 298 К

© 2020 г. А. Ю. Чернядьев¹, *, В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: chernyadyev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2019 г.

После доработки 05.01.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

При взаимодействии тетра-15-краун-5-порфирина осмия(II) (Os(II)TSP) с молекулярным иодом с высоким выходом получен соответствующий порфирилат осмия(IV), содержащий иодид-ионы в аксиальных положениях атома осмия(IV) и обладающий парамагнитными свойствами по данным ¹H ЯМР. Анионы иода в составе комплекса создают дополнительный эффект тяжелого атома в добавление к такому эффекту от катиона осмия(IV), что представляет определенный интерес с точки зрения увеличения вероятности переходов фосфоресценции в молекулах краун-порфирина осмия(IV). Парамагнетизм краун-порфирина осмия(IV) также оказывает влияние на вероятность переходов фосфоресценции, и такое влияние зависит от температуры. Два этих эффекта (парамагнетизм и эффект тяжелого атома) создают определенный интерес с точки зрения возможности создания фосфоресцентного сенсора температуры на основе нового краун-порфирина осмия(IV). Проведен сравнительный анализ кинетики затухания фосфоресценции порфирилатов осмия(IV), осмия(VI) и осмия(II) в матрице полистирола при температурах 298 и 77 К. Обнаружено, что новый краун-порфирилат осмия(IV) обладает наиболее высоким ходом времени жизни фосфоресценции с температурой в данной серии и может рассматриваться как люминесцентный сенсор температуры по изменению времени жизни фосфоресценции.

DOI: 10.31857/S0044185620030092

ВВЕДЕНИЕ

Краун-порфирилаты металлов представляют интерес как активные компоненты электронно-оптических устройств [1, 2], как люминесцентные сенсоры на катионы металлов [3] и нейтральные молекулы, такие как фуллерены [4]. Ранее нами было показано, что порфирилаты платиновых металлов (палладия(IV), родия(III)) в матрице полистирола могут еще и представлять интерес как люминесцентные сенсоры температуры по изменению отношения интенсивности переходов флуоресценции и фосфоресценции тетрапиррольного люминофора [5, 6]. Также было показано, что порфирилаты платиновых металлов с сильным эффектом тяжелого атома (платины(II), осмия(II)) обладают свойствами фосфоресцентных сенсоров температуры по изменению кинетики затухания фосфоресценции с температурой [7]. Однако было установлено, что краун-порфирилат меди(II) (сравнительно легкого металла), обладает более высоким ходом времени жизни фосфоресценции с температурой по сравнению с порфирилатами осмия(II) и платины(II) [7]. Ока-

залось, что магнитный момент катиона меди(II), обусловленный наличием неспаренного электрона в *d*-оболочке катиона металла, значительно увеличивает вероятность электронных переходов с изменением спина между уровнями сопряженной системы электронов макроциклического лиганда [7]. В данной работе мы попытались получить новый краун-порфирилат осмия(IV), который может обладать одновременно усиленным внутренним эффектом тяжелого атома за счет анионов иода и парамагнитными свойствами [11], а также провести анализ характеристик фосфоресценции нового комплекса при температуре 77 и 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краун-порфирилат осмия(IV) получали окислением соответствующего краун-порфирина осмия(II) молекулярным йодом в хлор-бензоле при умеренном нагревании для ускорения протекания реакции. Строение полученного комплекса было установлено по данным ¹H ЯМР спектро-

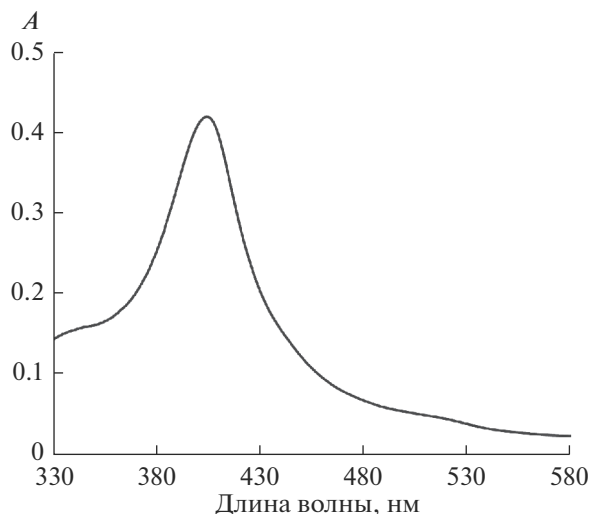


Рис. 1. Спектр поглощения краун-порфирирата осмия(IV) $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCP}$ в хлороформе.

скопии в дейтерохлороформе, ЭСП в хлороформе и элементного анализа. В спектре ^1H ЯМР полученного соединения наблюдалась группа сигналов в области 4.0–5.15 м.д., по характеру расщепления соответствующая С–Н протонам полиэфирных цепочек фрагментов бензо-15-крауна-5 [8], однако значительно смещенная в об-

ласть слабого поля по отношению к спектрам краун-порфириратов осмия(II), осмия(IV) [9] и других металлов [10]. Сигналы С–Н протонов бензольных колец также значительно смещены в область слабого поля (мультиплеты в области 8.33–8.45 и 9.82–10.10 м.д.) по сравнению с исходным краун-порфириратом осмия(II) и ранее нами полученным краун-порфириратом осмия(VI) [9]. Синглет при 3.07 м.д. соответствует, по-видимому, сигналу С–Н протонов пиррольных колец порфиринового цикла, который сдвинут в область сильного поля за счет влияния неспаренных электронов катиона осмия(IV), что ранее наблюдалось и для тетрафенил-замещенных порфириратов осмия(IV), содержащих хлорид-, бромид- или йодид-ионы в качестве ацидолигандов [11]. Влияние природы ацидолигандов на магнитные свойства в порфириратах осмия(IV) ранее обсуждалось в работах [11–13], где было дано объяснение диамагнетизма диалкил-, дифенил-, дитиолат-порфириратов осмия(IV), и парамагнетизма галогенид-порфириратов осмия(IV). Оказалось, что в молекулах диалкил-, дифенил-, дитиолат-порфириратов осмия(IV) может реализовываться эффект снятия вырождения электронных уровней d -оболочки катиона Os^{4+} за счет понижения симметрии молекулы порфирирата металла, в то время как для галогенид-порфириратов осмия(IV) такая возможность отсутствует [11–13].

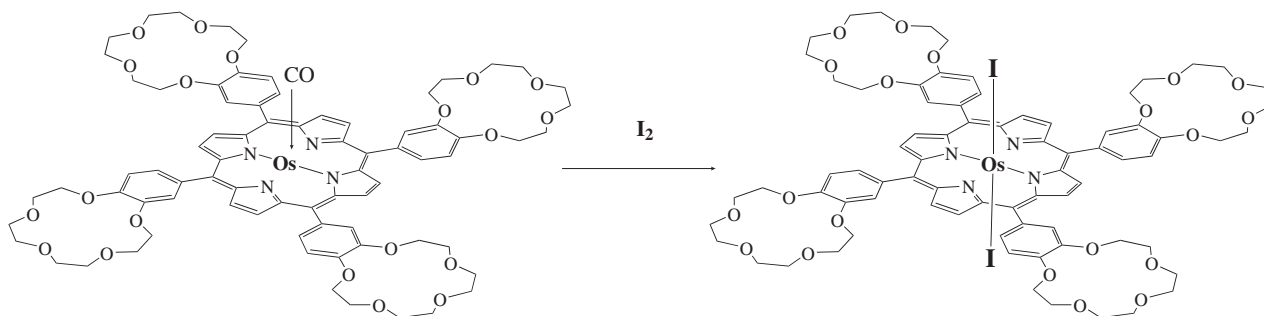


Схема 1. Синтез краун-порфирирата осмия(IV) $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCP}$.

ЭСП полученного комплекса в хлороформе также хорошо согласуется с данными для полученных ранее порфириратов осмия(IV). В спектре (рис. 1) наблюдается широкая полоса Soret , захватывающая даже область Q -полос порфиринового цикла. Q -полосы в результате такого наложения проявляются в виде плеча очень широкой полосы Soret (рис. 1). Близкий характер спектра наблюдается у полученного нами ранее порфирирата осмия(VI), а также у порфириратов осмия(IV) без краун-эфирных заместителей [9].

Данные элементного анализа на осмий и йод также подтверждают предложенное строение нового краун-порфирирата осмия(IV). Отношение процентного содержания осмия и йода в образце

близко соответствует мольному соотношению один к двум (эксп. часть). Однако содержание этих элементов в образце оказывается более низким по сравнению с рассчитанным для структурной формулы $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCP}$, представленной на схеме, что может объясняться наличием сольватированных молекул воды в краун-эфирных фрагментах порфирирата металла [14].

Порфирират осмия(IV) $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCP}$ в матрице полистирола (используется для ограничения контакта молекул красителя с кислородом воздуха) обладает фосфоресцентным свечением в области 725–850 нм при 77 К, а также и при 298 К, как и полученные нами ранее порфирираты осмия(II) и осмия(VI) (табл. 1, рис. 2). Спектр возбуждения

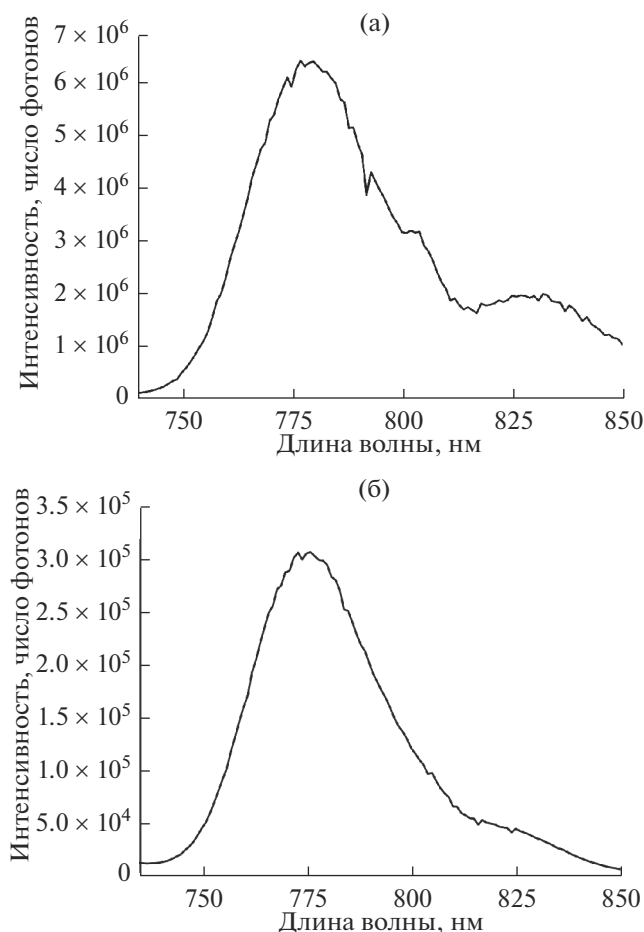


Рис. 2. Спектр фосфоресценции краун-порфирина осмия(IV) $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$ в полистироле при температуре 77 К (а) (шумность обусловлена пузырьками кипящего азота) и при 298 К (б).

фосфоресценции $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$ в полистироле (рис. 3) сильно отличается от спектра поглощения данного соединения, как это ранее наблюдалось и у краун-порфирина осмия(II) [7].

Время жизни фосфоресценции $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$ в полистироле при 298 К составляет 25 мкс (рис. 4, табл. 1) и оказывается более коротким по сравнению с краун-порфиринами осмия(II) и ос-

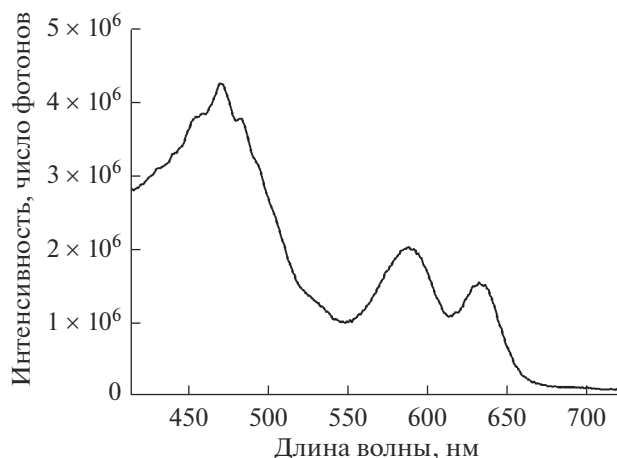


Рис. 3. Спектр возбуждения фосфоресценции краун-порфирина осмия(IV) $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$ в полистироле при температуре 77 К.

мия(VI) (45 и 44 мкс соответственно), что может объясняться “усиленным” эффектом тяжелого атома для нового порфирина осмия(IV) за счет наличия в составе молекулы двух атомов йода, которые способствуют увеличению вероятности, а следовательно, и скорости электронных переходов, запрещенных по спину [15]. При 77 К время жизни фосфоресценции $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$ также оказывается более коротким по сравнению с краун-порфиринами осмия(II) и осмия(VI) (182 и 179 мкс соответственно) и составляет 142 мкс (рис. 4, табл. 1), что, очевидно, также связано с проявлением дополнительного эффекта тяжелого атома анионами йода в составе молекулы $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$.

Отношение времени жизни фосфоресценции при 298 К к времени жизни при 77 К для $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$ оказалось равным 5.68, в то время как для краун-порфиринов осмия(II) и осмия(VI) это значение составляет ~4 (табл. 1), то есть порфирилаты осмия(II) и осмия(VI) характеризуются более слабым ходом времени жизни с температурой. Такое различие вряд ли может объясняться только дополнительным эффектом тяжелого атома от анионов йода в случае комплекса $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$,

Таблица 1

Соединение	Максимум поглощения в ЭСП (раствор в хлороформе), нм	Максимум эмиссии в спектре фосфоресценции при 298 К, нм	Максимум эмиссии в спектре фосфоресценции при 77 К, нм	Время жизни фосфоресценции при 298 К	Время жизни фосфоресценции при 77 К
$\text{Os}(\text{CO})\text{TSP}$	417.525	785.838	779.832	45 мкс	182 мкс
$\text{Os}(\text{O}_2)\text{TSP}$	403.592	787.842	781.830	44 мкс	179 мкс
$\text{Os}(\text{I}_2)\text{TSP}$	410.518 (плечо)	780.819 (плечо)	776.833	25 мкс	142 мкс

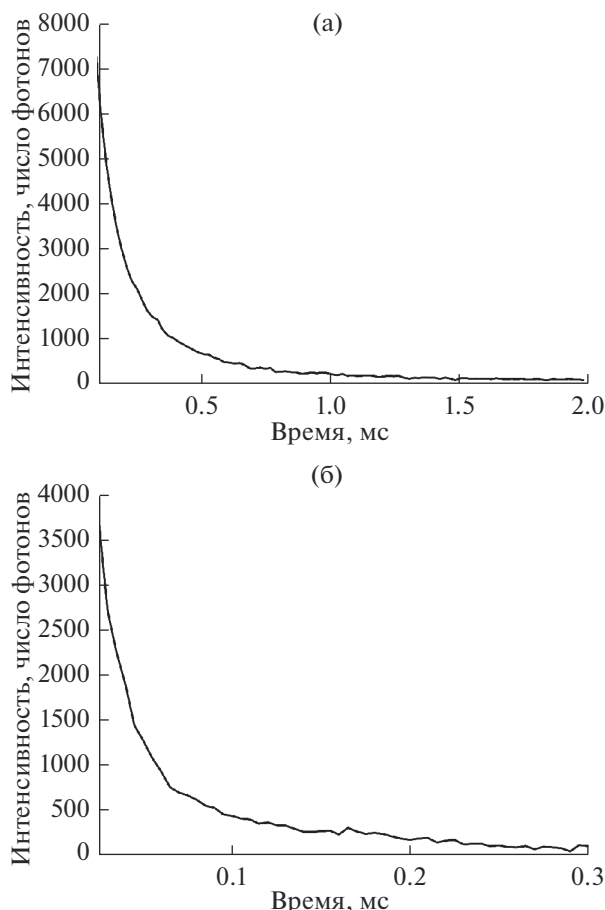


Рис. 4. Кинетика затухания $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCSP}$ в полистироле при температуре 77 К (а) и при 298 К (б).

поскольку эффект тяжелого атома реализуется как при низких, так и при высоких температурах. Более значительный ход времени жизни фосфоресценции с температурой для порфирина осмия(IV) можно объяснить наличием магнитного момента у катиона осмия(IV) от двух неспаренных электронов, который также влияет на вероятность электронных переходов с изменением спина в сопряженной системе электронов порфиринового цикла молекулы $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCSP}$ и может изменяться при изменении температуры [16]. Сравнительно высокий ход времени жизни с температурой для краун-порфирина осмия(IV) указывает на возможность применения нового соединения в качестве люминесцентного сенсора температуры по изменению кинетики затухания фосфоресценции. Однако ход времени жизни фосфоресценции $\text{Os}(\text{I}_2)\text{TCSP}$ оказывается не так велик, как у ранее нами полученных парамагнитных порфиринов меди(II) [7, 17], для которых отношение времени жизни фосфоресценции при 77 К к времени жизни фосфоресценции при 298 К достигало значения 69! [17]. Такое различие хода

времени жизни фосфоресценции с температурой у порфирина осмия(IV) и порфиринов меди(II) может объясняться локализацией двух неспаренных электронов на d -орбиталях относительно крупного катиона осмия(IV), в то время как у порфиринов меди(II) неспаренный электрон делокализован по всей ароматической системе электронов порфиринового цикла (об этом свидетельствуют данные ЭПР для порфиринов меди(II) [16]) и его магнитное поле может оказывать значительное влияние на вероятность электронных переходов с изменением спина между орбиталями сопряженной системы электронов тетрапиррольного кольца. Можно также отметить, что спин-орбитальное взаимодействие магнитных моментов в порфиринах меди(II) также может значительно меняться при изменении температуры, чем, по-видимому, и обусловлен весьма высокий ход времени жизни фосфоресценции у порфиринов меди(II).

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 14 “Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов”, проект “Новые наноразмерные люминесцентные сенсоры температуры на основе порфиринов металлов”; а также в рамках госзадания по теме госзадания “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокompозитов”. Регистрационный номер НИ-ОКТР АААА-А19-119031490082-6.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полистирол фирмы Aldrich, хлорбензол, дейтерохлороформ и хлорид родия(III) фирмы ACROSS. Хлороформ, толуолол и хлористый метилен перед использованием очищали и сушили согласно [18]. n -Гексан марки х. ч. использовали без дополнительной очистки. Свободный мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфин (H_2TCSP) получали по методике [10]. Элементный анализ был проведен в аналитической лаборатории ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на приборе Bruker DRX500 с рабочей частотой 500 МГц (ИОХ РАН им. Зелинского) с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Электронные спектры поглощения измеряли на приборе фирмы Perkin Elmer марки Lambda 35 в кювете с длиной оптического пути 1 см. Спектры фосфоресценции были измерены на приборе Флуоролог 3 фирмы Хориба (источник возбужда-

ющего 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 (decay by delay). Кривые затухания фосфоресценции анализировали с помощью программы FluoroEs-sence™ для вычисления значений времени жизни фосфоресценции.

Синтез мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфирина осмия(IV) (OsI₂TCP)

К раствору 10 мг порфирина осмия(II) Os(CO)TCP (0.00628 ммоль) в 20 мл хлорбензола добавляли раствор 15 мг (0.05895 ммоль) молекулярного йода в 20 мл хлорбензола. Реакционный раствор нагревали до 40°C и перемешивали при этой температуре в течение получаса в не плотно закрытой стеклянной пробкой круглодонной колбе. Затем пробку снимали и охлаждали раствор при сохранении перемешивания до 25°C, давая возможность избытку йода улетучиваться. Охлажденный 5°C до реакционный раствор переливали в химический стакан с 200 мл охлажденного до 5°C *n*-гексана. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием на стеклянном фильтре, также предварительно охлажденном до 5°C. Продукт промывали последовательно 3 порциями охлажденного *n*-гексана по 30 мл, сушили на фильтре в вакууме, а затем с помощью пистолета Фишера с парафиновым наполнителем.

Выход продукта составил 9.5 мг (92% от Теор. ввиду потерь на фильтре).

Спектр ¹H ЯМР в CDCl₃ (δ, м.д.): – 3.07 (с, 8 H), 4.0–4.35 (м, 40 H), 4.40–4.58 (м, 8 H), 4.70–4.90 (м, 8 H), 5.03–5.15 (м, 8 H), 8.33–8.45 (м, 4 H), 9.82–10.10 (м, 8 H).

Элементный анализ, массовые проценты: Os (найдено 9.41%, вычислено 10.45%), I (12.51% найдено, 13.97% вычислено).

ЭСП в хлороформе, λ_{макс}, нм (lg ε): 410 (4.72), 518 (плечо).

Приготовление образца OsI₂TCP в полистироле

1 мл раствора OsI₂TCP в хлороформе метилена (оптическая плотность в максимуме полосы Сорэ данного раствора составляла 0.7 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 порфирина 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.
4. D'Souza F., Chitta R. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4338.
5. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 609.
6. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 635.
7. Chernyad'ev A. Yu., Kotenev V.A., Tsivadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. P. 670.
8. Thanabal V., Krishnan V. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3643.
9. Плачев Ю.А., Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 612–616.
10. Чернядьев А.Ю., Логачева Н.М., Цивадзе А.Ю. // Журнал неорг. хим. 2005. Т. 50. № 4. С. 615.
11. Gross Z., Mohammed A. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 7260.
12. Leung W., Hun T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 2713.
13. Collman J., Bohle D. // Inorg. Chem. 1993. 32. P. 4004.
14. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986. 363 с.
15. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. С. 247.
16. Драго Р. Физические методы в химии. Москва: Издательство “Мир”. 1981.
17. Chernyad'ev A. Yu., Kotenev V.A., Tsivadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 817.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.