

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.165

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
ПАРАМАГНИТНЫХ КОПРОПОРФИРИНАТОВ ВАНАДИЛА И МЕДИ(II)
В ПЛЕНКАХ ПОЛИСТИРОЛА

© 2022 г. А. Ю. Чернядьев¹, *, 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 22.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

Получены копропорфиринаты ванадила и меди(II), а также композиционные материалы в пленках полистирола на их основе, обладающие люминесцентными свойствами в красной области спектра. Проведен анализ изменения спектров люминесценции пленок при нагревании от 77 до 298 К. Установлено, что соотношение интенсивностей переходов фосфоресценции изменяется с ростом температуры у обоих порфириновых комплексов наряду с сильным изменением времен жизни фосфоресценции при изменении температуры. Копропорфиринаты ванадила и меди(II) в пленках полистирола могут рассматриваться как люминесцентные сенсоры температуры по изменению характеристик люминесцентного свечения.

DOI: 10.31857/S004418562204009X

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с порфириновыми лигандами, как известно, находят широкое применение в различных областях техники [1–4] и медицины [5, 6] благодаря их способности интенсивно поглощать видимый свет, люминесцировать, а также генерировать активные формы кислорода в фотохимических процессах [1, 6]. Ранее нами была показана возможность применения порфиринатов переходных металлов в качестве люминесцентных сенсоров температуры по изменению соотношения интенсивности переходов фосфоресценции и флуоресценции на примере диамагнитных краунзамещенных порфиринатов палладия(IV) [7], родия(III) [8], в которых катион металла обладает эффектом “тяжелого атома” [9]. Определенный интерес в области создания молекулярных люминесцентных сенсоров температуры представляют также комплексы парамагнитных катионов металлов с порфиринами, у которых может очень значительно изменяться величина времени жизни фосфоресценции при изменении температуры, как это происходит, например, у тетракраун [10] и тетрафлуоренилзамещенных [11] порфиринатов меди(II). Однако переходы фосфоресценции у этих соединений наблюдаются частично в дальней красной области видимого спектра, а в основном лежат в ближней ИК-области, где интенсивность фосфоресценции максимальна, но

ее наблюдение и анализ времени жизни требуют применения дорогостоящего оборудования на основе полупроводниковых детекторов, для которых затруднено совмещение с фосфориметром. В красном диапазоне видимого света регистрировать спектр фосфоресценции можно с помощью стандартных и недорогих ФЭУ с возможностью подключения стандартных фосфориметров с широким диапазоном измеряемых времен жизни от микросекунд до секунд. Как известно, октаэтилпорфиринаты меди(II) и ванадила обладают люминесцентными свойствами в красном видимом диапазоне [12], однако данные соединения труднодоступны ввиду многостадийности их синтеза. Цель данной работы состояла в получении и проведении анализа люминесцентных свойств полусинтетических копропорфиринатов меди(II) и ванадила, структурно близких к октаэтилпорфиринатам меди(II) и ванадила, но при этом сравнительно легкодоступных благодаря возможности выделения исходного копропорфирина из биоматериалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Копропорфиринаты меди(II) и ванадила получали исходя из свободного основания копропорфирина II и ацетата меди(II), сульфата ванадила соответственно. Копропорфиринат меди был по-

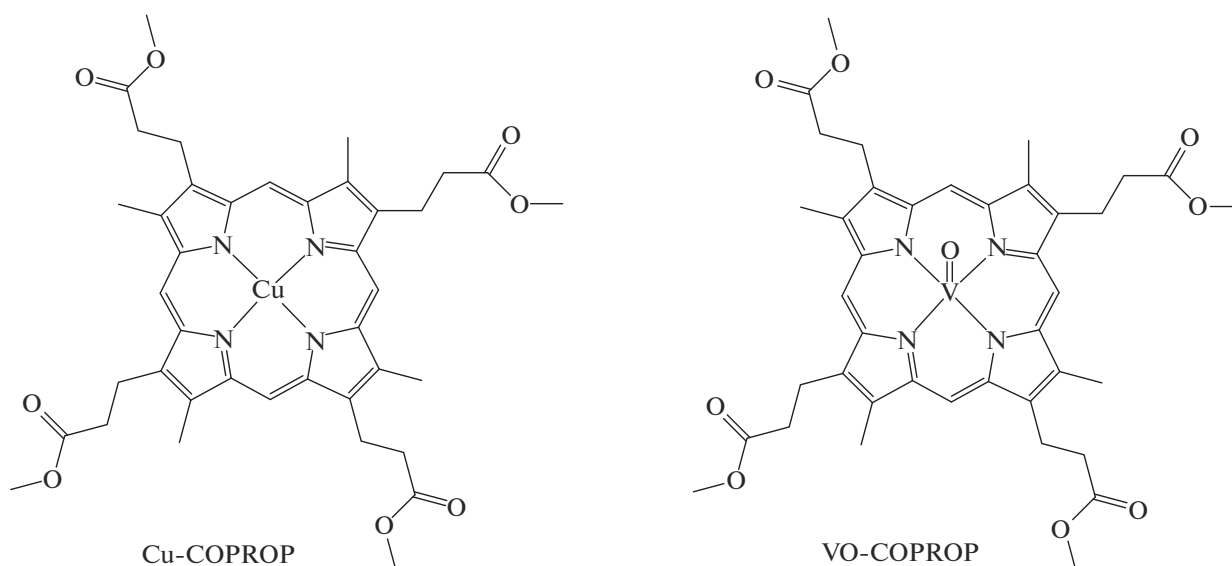


Рис. 1. Структурные формулы копропорфиринов меди(II) и ванадила, полученных из свободного основания копропорфирина II (Эксп. часть).

лучен с высоким выходом (91%) в сравнительно мягких условиях – при непродолжительном кипячении реакционного раствора при температуре кипения смеси растворителей хлороформ/этанол. Соли ванадила в таких мягких условиях, как известно, не реагируют со свободными основаниями порфиринов, а при сильном нагревании реакционного раствора в присутствии кислорода воздуха дают продукты окислительно-восстановительных реакций, а не искомым порфирином ванадила [13]. Однако кипячение реакционного раствора сульфата ванадила с тем или иным свободным основанием порфирина в диметилформамиде (температура кипения 153°C) при продувке аргоном в течение длительного времени позволяет получать порфирилаты ванадила с достаточно высоким выходом 60–85% [14]. Для получения копропорфирилата ванадила мы применили именно эту методику. После длительного кипячения реакционного раствора в течение 26 ч удалось получить желаемый копропорфирилат ванадила с выходом 77%. Строение полученных копропорфиринов меди(II) и ванадила было установлено по данным MALDI TOF масс-спектрометрии и ЭСП (экспериментальная часть). В ЭСП копропорфиринов меди(II) и ванадила наблюдалась характерная для порфиринов полоса Сорэ с максимумом поглощения при 401 и 408 нм, а также две Q-полосы в области 500–600 нм, характерные для комплексов металлов с порфиринами. В спектрах MALDI TOF обоих полученных комплексов были зарегистрированы сигналы молекулярных ионов при $m/z = 771$ для копропорфирилата меди(II) и при $m/z = 775$ для копропорфирилата ванадила с изотопным распределением,

близко соответствующим предложенному строению полученных соединений (рис. 1). Спектры люминесценции полученных соединений в пленках полистирола также подтверждают высокую чистоту полученных комплексов (рис. 3, 4). Об этом можно судить по полному отсутствию полос эмиссии исходного свободного основания копропорфирина II, главная из которых наблюдается при $\lambda_{\text{макс}} = 615$ нм. В спектрах ^1H ЯМР обоих комплексов в растворе диметилсульфоксида – d6 наблюдались только широкие линии в диапазоне –5–15 м. д., что свидетельствует о парамагнетизме копропорфиринов меди(II) и ванадила, очевидно, вызванном наличием неспаренного электрона в оболочке катионов Cu^{2+} , VO^{2+} . Эти данные также хорошо согласуются с предложенным строением полученных комплексов (рис. 1).

Полученные комплексы в пленках полистирола, который применялся как вязкая основа для защиты молекул копропорфиринов меди и ванадила от кислорода воздуха, обладают люминесцентными свойствами в красной области видимого спектра. При комнатной температуре спектры состоят из двух широких перекрывающихся полос эмиссии. Спектры обоих комплексов имеют сходную форму, однако спектр копропорфирилата ванадила сдвинут батохромно относительно спектра копропорфирилата меди. Спектры возбуждения люминесценции полученных комплексов также сходны между собой и фактически совпадают по положению максимумов и форме с электронными спектрами поглощения копропорфирилата меди и ванадила (рис. 2).

Времена жизни, измеренные при температуре 298 К для переходов эмиссии копропорфирина-

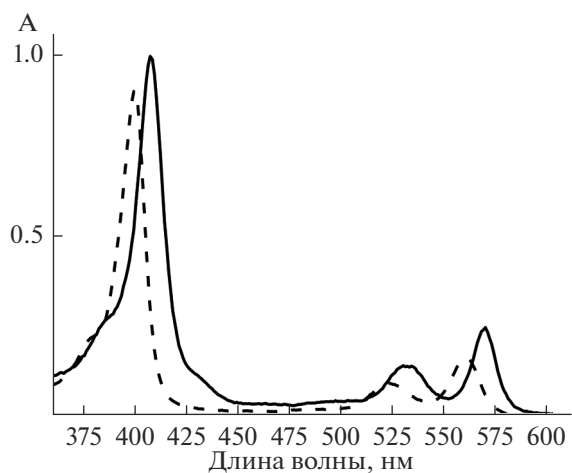


Рис. 2. Электронные спектры поглощения **Cu-COPROP** (прерывистой линией) и **VO-COPROP** (сплошной линией) в пленке полистирола.

тов меди и ванадила в полистироле, составили 7 и 11 мкс соответственно, что указывает на фосфоресцентный характер наблюдаемого излучения света. Квантовый выход наблюдаемой фосфоресценции комплексов составил 3.5 и 2.4% для копропорфирината меди и копропорфирината ванадила соответственно. При охлаждении пленок полистирола, содержащих копропорфиринаты меди и ванадила, до температуры жидкого азота (77 К) наблюдалось увеличение времени жизни фосфоресценции до 87 и 115 мкс соответственно. Температурный ход времени жизни копропорфирината меди оказался не таким высоким, как в случае ранее исследованного тетрафлуоренилпорфирината меди, у которого время жизни при 298 К составляло 7 мкс, а при 77 К – 344 мкс [15]. Однако в спектрах люминесценции копропорфиринатов меди и ванадила наблюдалось изменение соотношения интенсивности полос эмиссии в спектре фосфоресценции в отличие от тетрафлуоренилпорфирината меди [15] или тетрафенилпорфирината ванадила [16], которые характеризуются слабой структурированностью спектров фосфоресценции как при температуре 298 К, так и при температуре 77 К (рис. 5).

Кинетики затухания, измеренные при разных длинах волн эмиссии копропорфиринатов меди (690, 729 и 774 нм) оказались очень близкими и характеризующимися одним и тем же временем жизни 87 мкс при $T = 77$ К. Однако температурный ход интенсивности полос фосфоресценции с максимумом эмиссии при 690, 729 и 774 нм оказался существенно различным. Полоса эмиссии с максимумом при 690 нм имеет существенно больший температурный ход интенсивности по сравнению с другими полосами эмиссии в спектре копропорфирината меди (рис. 3, табл. 1). Данные

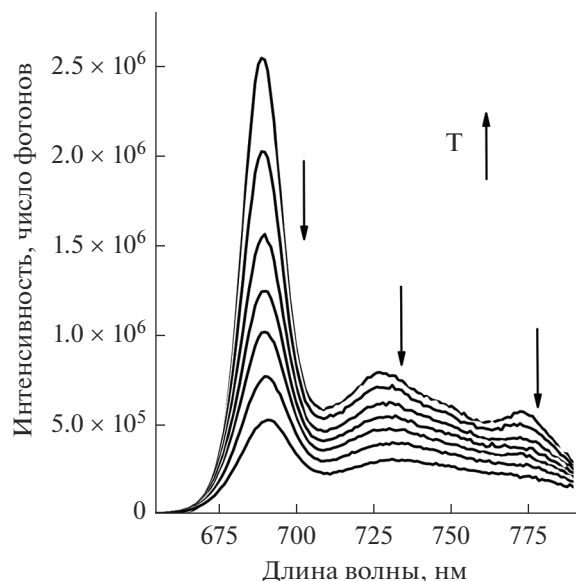


Рис. 3. Изменение спектров люминесценции (фосфоресценции) при нагревании образца **Cu-COPROP** в полистироле от 77 К (верхняя кривая) до 298 К (нижняя кривая). Длина волны возбуждающего света 405 нм.

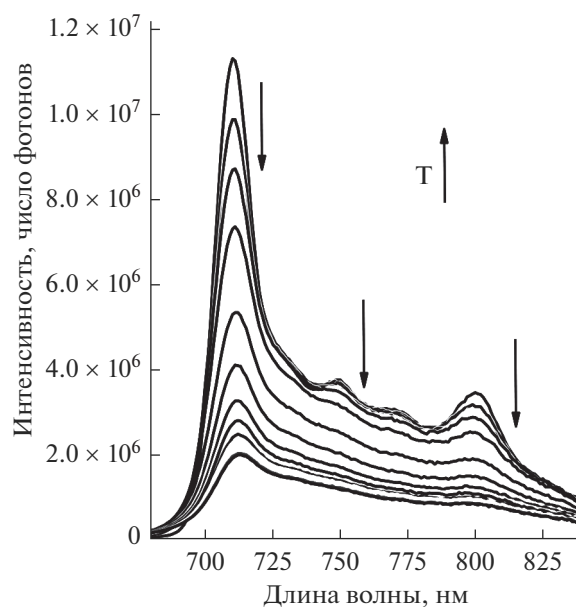


Рис. 4. Изменение спектров люминесценции (фосфоресценции) при нагревании образца **VO-COPROP** в полистироле от 77 К (верхняя кривая) до 298 К (нижняя кривая). Длина волны возбуждающего света 428 нм.

свойства, очевидно, позволяют рассматривать копропорфиринат меди в качестве люминесцентного сенсора температуры по изменению соотношения интенсивности переходов фосфоресценции в спектре эмиссии комплекса. Копропорфиринат ванадила в пленке полистирола обладает анало-

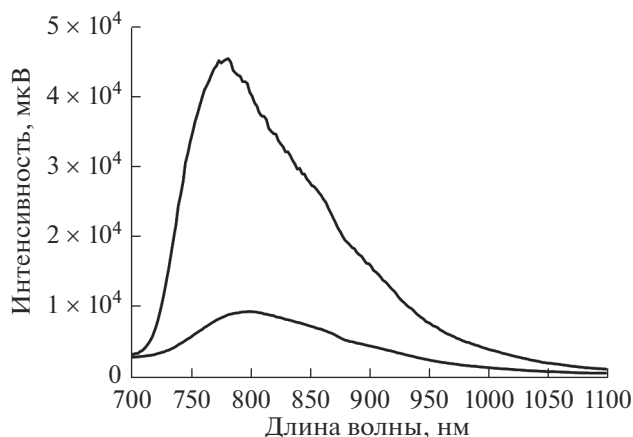


Рис. 5. Спектры флуоресценции *мезо*-тетрафлуоренил-порфирина меди(II) **CuTFP** [15] в полистироле при температуре 77 К (верхняя кривая) и при температуре 298 К (нижняя кривая).

гичным характером изменений спектра эмиссии при изменении температуры и, соответственно, тоже может рассматриваться как перспективный люминесцентный сенсор температуры по изменению соотношения интенсивности линий в спектре флуоресценции, а также и по изменению времени жизни флуоресценции с температурой. Кинетики затухания, измеренные при разных длинах волн (711, 750, 771 и 801 нм) так же, как и в случае медного комплекса, имеют близкую форму и характеризуются одним и тем же временем жизни 115 мкс соответственно (рис. 4, табл. 1).

Подводя итог проведенного исследования, можно отметить, что полученные копропорфирина меди и ванадила обладают свойствами люминесцентных сенсоров температуры как по изменению времен жизни флуоресценции, так и по соотношению интенсивности линий в спектре эмиссии. В отличие от диамагнитных краунпорфиринов палладия(IV) [7] и родия(III) [8], для которых соотношение интенсивности линий флуоресценции и флуоресценции в спектре эмиссии являлось чувствительным к триплетным молекулам кислорода воздуха, для спектров эмиссии копропорфиринов меди и ванадила такой чувствительности не наблюдается – соотношение линий в спектре остается неизменным в воздуш-

ной и в инертной атмосфере. То есть новые сенсоры могут работать и при изменении концентрации кислорода в окружающей среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры фотолюминесценции были измерены на приборе Флуоролог 3 фирмы Хороба (источник возбуждающего света – ксеноновая лампа с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера, канал регистрации – ФЭУ R928 с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера). Кривые затухания флуоресценции регистрировали с помощью фосфориметра и ксеноновой лампы-вспышки в качестве источника возбуждающего света. Кривые затухания флуоресценции анализировали с помощью программы FluoroEssence для вычисления значений времени жизни флуоресценции. Электронные спектры поглощения измеряли на приборе фирмы Perkin Elmer марки Lambda 35. Масс-спектры регистрировали на приборе Ultraflex (Bruker Daltonics) MALDI TOF без использования матрицы. Все указанные измерения проводили на приборах Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН. Квантовый выход люминесценции измеряли абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы Quanta-φ фирмы Хороба. Значения квантового выхода вычисляли с помощью программы FluoroEssence.

В работе использовались полистирол, толуол, хлороформ фирмы Sigma-Aldrich, 1,2-дихлорэтан, ацетон, ацетат меди, сульфат ванадила марки ч. д. а. Диметилформамид марки х.ч. дополнительно очищали согласно [17]. Свободное основание копропорфирина(II) было получено и передано нам для выполнения данной работы к. х. н Г.Л. Кожемякиным и к. х. н. И.А. Замилацковым (ИФХЭ РАН). Строение и чистота копропорфирина II были подтверждены методами ^1H ЯМР, ЭСП и люминесцентной спектроскопии.

Синтез копропорфирина меди(II) (Cu-COPROP)

К раствору 7 мг (0.01 ммоль) копропорфирина II в 15 мл хлороформа добавляли 7 мл насыщенного раствора ацетата меди(II) в 96% этаноле. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин, закрыв колбу с реакционной массой асбестовой тканью для защиты от

Таблица 1. Сравнение характеристик ЭСП и люминесценции (флуоресценции) копропорфиринов меди и ванадила в полистироле при температуре 77 и 298 К

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ ЭСП, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 77 К, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 298 К, нм	Время жизни флуоресценции при $T = 298$ К, мкс	Время жизни флуоресценции при $T = 77$ К, мкс	Квантовый выход флуоресценции при 298 К, %
Cu-COPROP	401, 525, 562	690, 729, 774	691, 730	7	87	3.5
VO-COPROP	408, 534, 571	711, 750, 771, 801	713, 802	11	115	2.4

попадания лучей видимого света. Раствор охлаждали до 25°C, растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метиле, кристаллы ацетата меди(II) отделяли фильтрованием. Раствор копропорфирина меди в хлористом метиле переносили на хроматографическую колонку с основным оксидом алюминия и элюировали сначала хлороформом для удаления следов свободного порфирина, а затем 0.2% раствором ацетона в хлороформе для выделения фракции копропорфирина меди. Растворители удаляли в вакууме, продукт сушили. Выход копропорфирина меди(II) составил 7 мг (91% от Теор.).

Спектр MALDI TOF(m/z , I%): 771 (100.0%), 773 (44.7%), 772 (43.5%).

ЭСП в пленке полистирола, λ_{\max} , нм: 401, 525, 562.

Синтез копропорфирина ванадила (VO-COPROP)

7 мг (0.01 ммоль) копропорфирина II и 3 мг сульфата ванадила последовательно растворяли в 25 мл диметилформамида при перемешивании. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в токе аргона в течение 26 ч, закрыв колбу с реакционной массой асбестовой тканью для защиты от попадания лучей видимого света. Раствор охлаждали до 25°C, диметилформамид удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метиле, раствор концентрировали до 5 мл и переносили на хроматографическую колонку с основным оксидом алюминия. Сначала смывали фракцию исходного непрорегагированного копропорфирина чистым хлористым метилом, далее выделяли фракцию копропорфирина ванадила 0.01% раствором ацетона в хлористом метиле. Растворители удаляли в вакууме, продукт сушили. Выход копропорфирина меди(II) составил 6 мг (77% от Теор.).

Спектр MALDI TOF(m/z , I%): 775 (100.0%), 776 (43.2%), 777 (9.2%).

ЭСП в пленке полистирола, λ_{\max} , нм: 408, 534, 571.

Приготовление образца Cu-COPROP и VO-COPROP в полистироле

2 мл 1×10^{-6} молярного раствора Cu-COPROP или VO-COPROP в хлороформе смешивали с раствором 0.5 г полистирола (Aldrich) в 10 мл толуола. Полученный раствор барботировали азотом для вытеснения растворенного кислорода воздуха. Раствор упаривали в вакууме, полученную пленку копропорфирина меди или копропорфирина ванадила в полистироле сушили в вакууме для удаления следов растворителей. Из полученной пленки вырезали прямоугольную пластинку размером $3 \times 3 \times 20$ мм и покрывали ее дополни-

тельным слоем вязкого раствора полистирола в толуоле и высушивали в вакууме. Полученный цилиндрический образец диаметром около 5 мм помещали в кварцевую ампулу цилиндрической формы с внутренним диаметром 5 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссаров Г.Г. Фотосинтез: физико-химический подход. М.: УРСС, 2006).
2. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорг. хим. 2020. Т. 65. С. 1662.
3. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю., Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г., Ванников А.В. // Патент на изобретение RU 2469440 C2, дата публикации 10.12.2012. Заявка № 2011104126/28 от 07.02.2011.
4. Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Румянцева В.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия А., 2006. Т. 48. С. 254.
5. Антипин И.С., Антина Е.В., Базанов М.И. Успехи химии порфиринов. Т. 5 (СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 2007).
6. Zhdanova K.A., Savelyeva I.O., Ignatova A.A. // Dyes and Pigments, 2020. V. 181. P. 108561.
7. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 609.
8. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. С. 635.
9. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 3. С. 247.
10. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 403.
11. Chernyadyev A.Yu., Aleksandrov A.E., Lypenko D. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 8613.
12. Ribeiro J., da Silva A., Pelegrino A. // Applied Cancer Research. 2005. V. 25. P. 142.
13. Thanabal V., Krishnan V. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3606.
14. Chitta R., Rogers L. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 6969.
15. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 817.
16. Jeoung S., Kim D. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 315.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.