

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ИЗ ВТОРОГО ВОЗБУЖДЕННОГО π -ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, Г. Ф. Стельмах,
В. Е. Пятосин и Т. Ф. Качура

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов тетра-пара-толуилпорфина (ТТП) с рядом редкоземельных (РЗ) ионов (Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu). Зарегистрирована коротковолновая флуоресценция в области полосы Соре, обусловленная переходами $S_2 \rightarrow S_0$. Обнаружено, что квантовый выход этой флуоресценции существенно зависит от природы РЗ ионов. Он максимален у Lu-ТТП и близок к нулю у Eu-ТТП. Показано, что тушение $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции лишь частично обусловлено парамагнетизмом РЗ ионов. Сделан вывод, что основную роль в дезактивации уровня S_2 комплексов Eu и Yb играет безызлучательный переход в состояние переноса заряда, энергия которого у Eu-ТТП меньше, чем энергия состояния S_2 .]

Изучение флуоресценции из верхних возбужденных электронных состояний дает непосредственную информацию о быстрых безызлучательных процессах в молекулах и имеет большое значение для установления общих закономерностей преобразования энергии электронного возбуждения в молекулярных системах.

Для случая порфиринов и металлопорфиринов флуоресценция с уровнем полосы Соре исследовалась в работах [1-5], в частности, такая флуоресценция описана для комплексов мезо-тетрафенилпорфина с цинком [4] и лютецием [5].

Нами обнаружена и исследована флуоресценция, обусловленная излучательными переходами из второго возбужденного синглетного π -электронного состояния в основное, для ряда комплексов мезо-тетра-пара-толуилпорфина с парамагнитными редкоземельными (РЗ) ионами, что позволило оценить время жизни S_2 -состояния и сделать ряд выводов о путях и механизмах безызлучательной релаксации верхних возбужденных электронных состояний в комплексных соединениях металлов.

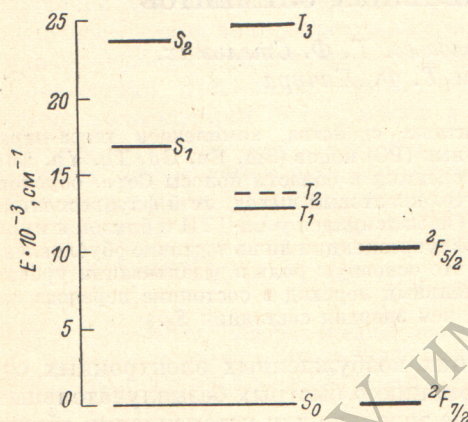
Измерение спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции проводилось на спектрофлуориметре «Fluorolog». В качестве растворителя использовался этиловый спирт. Квантовый выход флуоресценции определялся относительным методом. В качестве эталона использовался раствор Zn-тетрафенилпорфина в этаноле, имеющий квантовый выход обычно наблюдаемой «красной» $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции 0.03 [6]. При измерении длительности фосфоресценции возбуждение производилось импульсной лампой ($\tau_{1/2}=2$ мкс, $E=4$ Дж) через стеклянный фильтр СЗС-21, а регистрация осуществлялась с помощью дифракционного монохроматора Spex-1870, охлаждаемого до -50°C ФЭУ-83 и запоминающего осциллографа С8-7А.

Были исследованы комплексы тетра-пара-толуилпорфина (ТТП) с Lu, Gd, Sm, Tb, Yb, Eu, а также для сравнения комплексы мезо-тетрафенилпорфина (ТФП) с Mg и Zn. Редкоземельные комплексы ТТП были синтезированы из свободного основания ТТП и ацетилацетонатных комплексов РЗ элементов. Метод синтеза основан на реакции замещения иминоводо-

родов свободного основания РЗ ионами. Реакция осуществлялась в расплавленном имидазоле при 250—260° С в течение 5—10 мин. Комплексы были очищены колоночной хроматографией на СаО. В результате получены комплексы ТТП с РЗЭ, у которых по третьей валентности перпендикулярно порфириновому кольцу присоединен остаток ацетилацетоната.

Комплекс ТТП с $\text{Lu}^{3+} (f^{14})$ не имеет уровней, соответствующих переходам в 4f-оболочке, уровни 4f-электронов в комплексе $\text{Gd}^{3+} (f^7)$ расположены выше молекулярных уровней S_1 и S_2 , остальные ионы имеют возбужденные уровни 4f-электронов ниже S_2 . Схема относительного расположения уровней изученных комплексов приведена на рис. 1 на примере Yb-TTP . Фотофизика нижних возбужденных состояний РЗ порфиринов описана в работах [7-10].

Спектры поглощения всех исследованных РЗ комплексов практически одинаковы и состоят из двух полос умеренной интенсивности в видимой



области спектра (с максимумами при 595 и 555 нм), соответствующих 0—0- и 0—1-полосам первого электронного перехода, и интенсивной полосы Соре на границе УФ и видимой областей спектра ($\lambda_{\text{max}}=423$ нм; $\epsilon_{\text{max}}=4.1 \cdot 10^5$ моль $\text{л}^{-1} \text{см}^{-1}$), принадлежащей второму электронному переходу.

Данные по люминесценции из нижних возбужденных электрон-

Рис. 1. Схема электронных энергетических состояний комплекса Yb-TTP .

ных состояний комплексов ТТП согласуются с систематикой фотофизических свойств комплексов порфиринов с РЗЭ, данной нами в [9]. В частности, комплекс ТТП с Lu обладает флуоресценцией (квантовый выход $\phi_F^{S_1}=0.0006$), а при низких температурах и фосфоресценцией ($\lambda_{\text{max}}=767$ нм, $\tau=2.5 \cdot 10^{-3}$ с), комплекс с Gd не флуоресцирует ($\phi_F^{S_1} < 10^{-4}$), но обладает сильной низкотемпературной фосфоресценцией ($\lambda_{\text{max}}=778$ нм; $\tau=7.5 \cdot 10^{-5}$ с). Комплексы ТТП с Tb, Sm, Yb, Eu не обладают молекулярной $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией и $T_1 \rightarrow S_0$ -фосфоресценцией (квантовый выход $< 10^{-4}$). Для комплекса ТТП с Yb в ближней ИК области спектра наблюдается характерный линейчатый спектр люминесценции, соответствующий переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе Yb^{3+} (рис. 2). Спектр возбуждения этой люминесценции совпадает со спектром поглощения, принадлежащим π -электронной системе порфиринового кольца. Длительность этой люминесценции составляет 5 мкс.

Отметим, что несмотря на применение хроматографических методов очистки нам не удалось добиться желаемой чистоты образцов. Во всех РЗ комплексах (за исключением Lu-TTP) была найдена «красная» флуоресценция примесных металлопорфиринов с кажущимся квантовым выходом 10^{-4} — 10^{-5} . Поскольку вероятность излучательного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода в металлокомплексах ТТП составляет величину $1.4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, то квантовому выходу 10^{-4} должно соответствовать время жизни S_1 -состояния $\tau_{S_1} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. При столь коротких временах жизни в жидких растворах при комнатной температуре степень поляризации флуоресценции (P) должна приближаться к предельному значению, равному 1/7. Наблюдавшаяся нами «красная» флуоресценция парамагнитных комплексов была практически деполяризована в жидком растворе ($P=2-4\%$), что указывает на достаточно большую ее длительность ($\tau \sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$). Следует отметить,

что уже для раствора Lu-ТТП в этаноле при 293 К, имеющего квантовый выход «красной» флуоресценции $6 \cdot 10^{-4}$ (чему соответствует $\tau_{S_1} = 4 \cdot 10^{-11}$ с), $P = 10.5\%$.¹ Таким образом, из поляризационных данных следует, что наблюдаемая «красная» флуоресценция не принадлежит исследуемым комплексам, а обусловлена небольшой примесью ($0.1 \div 1\%$) комплекса ТТП с иным металлом. Итак, мы имеем достаточные основания считать парамагнитные РЗ комплексы порфиринов нефлуоресцирующими ($\varphi_F^{S_1} < 10^{-4}$).

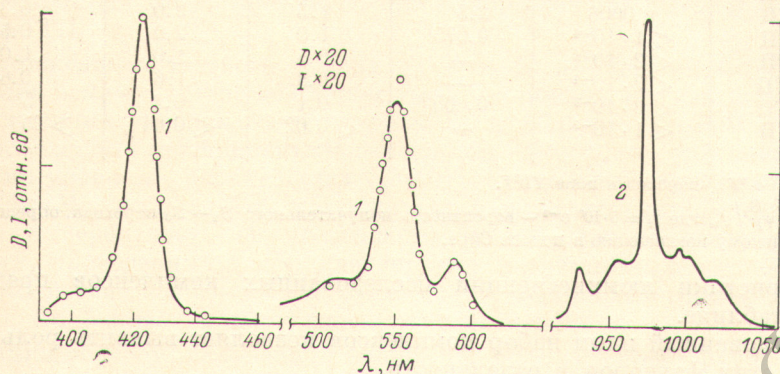


Рис. 2. Yb-ТТП в этаноле ($T = 293$ К).

1 — спектр поглощения; 2 — спектр люминесценции $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ($C = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $\lambda_{\text{возб.}} = 422$ нм, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 2$ нм). Кружочками показан спектр возбуждения люминесценции $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ($C = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $\lambda_{\text{рег.}} = 973$ нм, $\Delta\lambda_{\text{возб.}} = 4$ нм).

При возбуждении в области полосы Соре (400—420 нм) для комплексов ТТП с Lu, Gd, Sm, Tb, Yb обнаружена слабая «синяя» флуоресценция, спектр которой зеркально симметричен полосе Соре спектра поглощения. Спектр возбуждения этой люминесценции совпадает со спектром поглощения в стоксовой области (рис. 3). Квантовый выход «синей» флуо-

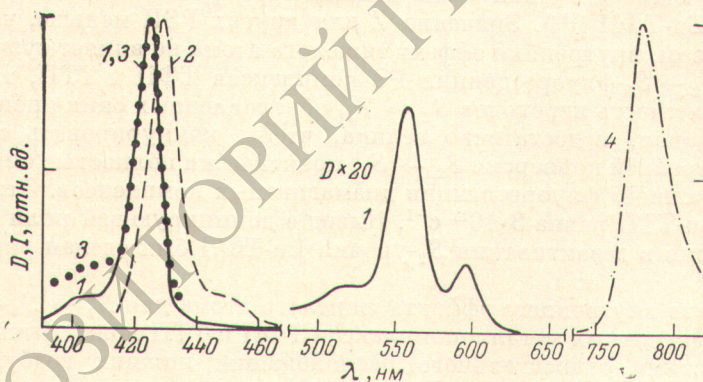


Рис. 3. Gd-ТТП в этаноле ($C = 3 \cdot 10^{-6}$ М).

1 — спектр поглощения; 2 — спектр флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ ($T = 293$ К, $\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 2.5$ нм); 3 — спектр возбуждения коротковолновой флуоресценции ($T = 293$ К, $\lambda_{\text{рег.}} = 442$ нм, $\Delta\lambda_{\text{возб.}} = 2.5$ нм); 4 — спектр фосфоресценции ($T = 103$ К, $\lambda_{\text{возб.}} = 425$ нм, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 5$ нм).

ресценции ($\varphi_F^{S_2}$) зависит от природы РЗ ионов и составляет $(1.5, 1.0, 0.8, 0.5$ и $0.1) \cdot 10^{-3}$ для комплексов Lu, Gd, Sm, Tb и Yb соответственно. Для комплекса Eu интенсивность «синей» флуоресценции очень мала ($\varphi_F^{S_2} < 2 \cdot 10^{-5}$) и ее трудно выделить на фоне сигнала КР растворителя.

¹ В соответствии с оцененными значениями τ_{S_2} измеренные значения P и «синей» флуоресценции составляют 14—15% для этанольных растворов при $T = 293$ К.

**Фотофизические характеристики металлокомплексов
мезо-тетра-арилпорфинов в этаноле**

Вещество	φ_F^1	$\tau_{\text{фосф.}}, \text{ мс}$	$\varphi_F^2 \cdot 10^3$	$\tau_{S_2}, ** \text{ пс}$	$(1/\tau_{S_2}) \cdot 10^{-12}, \text{ с}^{-1}$
Mg-ТФП	0.13	120	2.7	5.4	0.185
Zn-ТФП	0.03	20	1.8	3.6	0.28
Lu-ТТП	0.0006	2.5	1.5	3.0	0.33
Gd-ТТП	$< 1 \cdot 10^{-4}$	0.075	1.0	2.0	0.5
Tb-ТТП	$< 2 \cdot 10^{-4}$	—	0.5	1.0	1.0
Sm-ТТП	$< 2 \cdot 10^{-4}$	—	0.8	1.6	0.625
Yb-ТТП	$< 3 \cdot 10^{-5}$	0.005 *	0.1	0.2	5
Eu-ТТП	$< 1 \cdot 10^{-4}$	—	< 0.02	< 0.04	> 25

* $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ -переход в ионе Yb^{3+} .

** $\tau = \varphi_F^2 / f_2$, где $f_2 = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ — вероятность излучательного $S_2 \rightarrow S_0$ -перехода, определенная по интегральному поглощению в полосе Core .

Характеристики люминесценции исследованных комплексов представлены в таблице.

Исследованный нами набор комплексов позволяет выявить роль каждого из этих факторов в отдельности.

Из данных, полученных для диамагнитных комплексов, следует, что внутренний эффект тяжелого атома не играет существенной роли в тушении $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции порфириновых комплексов лантанидов. В ряду Mg-ТФП—Zn-ТФП—Lu-ТТП наблюдается значительное усиление спин-орбитального взаимодействия, о чем свидетельствует сокращение $\tau_{\text{фосф.}}$ и падение выхода $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции, что показано в таблице (зарядовое число Z равно соответственно 12, 30 и 71 для Mg, Zn и Lu). В то же время выход «синей» флуоресценции практически одинаков у комплексов Lu и Zn. Усиление «синей» флуоресценции у Mg-ТФП по сравнению с Zn-ТФП можно связать с большей силой осциллятора полосы Core (соответствующие значения силы осциллятора равны 1.66 для Mg-ТФП и 1.39 для Zn-ТФП [11]). Значение Z для других РЗИ меньше, чем у Lu. Таким образом, внутренний эффект тяжелого атома не влияет существенно на выход $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции РЗ комплексов ТФП и ТТП, т. е. суммарная вероятность переходов $S_2 \rightarrow T_i$, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием, недостаточно велика, чтобы конкурировать с вероятностью внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$, практически полностью определяющей выход «синей» флуоресценции диамагнитных комплексов. Эта вероятность для Lu-ТТП равна $3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Вывод о доминирующей роли внутренней конверсии в дезактивации S_2 -уровня Lu-ТФП был сделан ранее в работе [5].

Отсутствие внутреннего эффекта тяжелого атома для $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции диамагнитных металлокомплексов ТФП и ТТП может быть связано с особенностями относительного расположения нижних возбужденных синглетных и триплетных уровней: высоким расположением уровня T_3 и низким расположением уровня T_2 (рис. 1). Положение уровня T_2 определено по данным квантовохимических расчетов [13] для молекулы металлопорфина, положение уровня T_3 — из измеренных нами спектров триплет-триплетного поглощения. Уровень T_3 оказывается на 1000 см^{-1} выше уровня S_2 , поэтому вероятность $S_2 \rightarrow T_3$ -интерконверсии мала и даже при введении тяжелых атомов (Lu) не превышает вероятность внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$. Вероятность интеркомбинационной конверсии $S_2 \rightarrow T_2$ (а также $S_2 \rightarrow T_1$) должна быть существенно меньше вероятности $S_1 \rightarrow T_2$ (T_1)-интерконверсии в силу существенно большего энергетического интервала $\Delta E_{S_2, T_2} = 11\,000 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\Delta E_{S_1, T_2} = 4000 \text{ см}^{-1}$. Поскольку вероятность $S_1 \rightarrow T_2$ (T_1) перехода у комплекса ТТП составляет $2.5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, то неудивительно, что вероятность $S_2 \rightarrow T_2$ (T_1)-конверсии $\ll 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

В случае парамагнитных комплексов переходы между синглетными и триплетными уровнями порфиринового кольца, строго говоря, уже не являются интеркомбинационными, так как вследствие сложения спиновых моментов металла и лиганда возникают состояния, родственные синглетным и триплетным, переходы между которыми разрешены по спину ^[10, 12]. В этом случае возмущением, снимающим интеркомбинационный запрет, является электростатическое обменное взаимодействие, в нашем случае — 4f- и π-электронов. Это возмущение сильнее, чем спин-орбитальное, о чем свидетельствует отсутствие «красной» флуоресценции Gd-ТПП в отличие от Lu-ТПП.

Понижение квантового выхода $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции Gd-ТПП объясняется исключительно действием этого механизма, так как ион не имеет возбужденных уровней ниже уровня S_2 и обладает низким сродством к электрону. Из экспериментальных данных следует, что этот канал дезактивации уровня S_2 вносит вклад $1.7 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ в общую вероятность дезактивации. Можно полагать, что у других парамагнитных комплексов этот вклад в вероятность не превышает данного значения, поскольку из формул, приведенных в ^[10], следует, что матричный элемент обменного взаимодействия должен возрастать симбатно с парамагнетизмом РЗ ионов, а ион Gd^{3+} имеет наибольший магнитный момент.

Таким образом, дальнейшее понижение выхода «синей» флуоресценции при введении в порфиновое кольцо ионов Sm, Tb, Eu, Yb, по всей вероятности, не обусловлено парамагнетизмом этих ионов, а связано либо с переносом энергии на уровни РЗ ионов, либо с переносом электрона с π*-орбитали лиганда на 4f-орбиталь РЗ ионов, приводящим к восстановлению РЗ ионов до двухвалентного состояния.

Хотя все перечисленные РЗ ионы имеют уровни энергии ниже уровня S_2 и могут служить акцепторами энергии, первая возможность представляется маловероятной. Величины $\Delta(1/\tau_{S_2})$, определенные по отношению к Gd-ТПП, составляют (0.125, 0.5, 4.5 и > 25) $\cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для комплексов Sm, Tb, Yb и Eu соответственно. Полученные величины значительно превышают константы скорости внутримолекулярного переноса энергии с T_1 -уровня в хелатах РЗ элементов (10^8 — 10^{10} с^{-1}) ^[15]. Кроме того, не наблюдается корреляции между величиной константы скорости переноса и расстоянием до ближайшего 4f-уровня или общим числом низколежащих 4f-уровней, которую можно было бы ожидать, исходя из представлений о переносе энергии ^[15]. Поэтому мы полагаем, что внутримолекулярный перенос энергии не играет существенной роли в безызлучательной дезактивации S_2 -уровня, по крайней мере в комплексах Yb и Eu.

Таким образом, мы приходим к выводу, что наиболее вероятной причиной тушения коротковолновой флуоресценции в комплексах Yb и Eu является быстрый переход комплекса из S_2 -состояния в состояние переноса заряда (ПЗ), обусловленное переходом π-электронов с орбитали порфинового макроцикла на орбиталь иона с восстановлением иона до двухвалентного состояния. Константа скорости этого процесса в комплексе Eu достигает $2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Отметим, что эта величина близка к величинам предэкспоненциального множителя для термически активированного перехода с 5D_0 -уровня Eu^{3+} во внутрисферных комплексах Eu^{3+} с NCS^- , где считается, что тушение люминесценции иона проходит через состояние ПЗ ^[16]. По-видимому, в случае Eu-ТПП состояние ПЗ расположено ниже S_2 -состояния, что и обеспечивает высокую скорость тушения. В случае Yb состояние ПЗ расположено, по-видимому, выше ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) S_2 , в результате чего скорость перехода $S_2 \rightarrow \text{ПЗ}$ уменьшается. В случае Sm и Tb состояние ПЗ расположено выше S_2 -состояния. Такие представления согласуются с тем, что среди РЗ ионов Eu^{3+} обладает наибольшим сродством к электрону (потенциалы восстановления для Eu, Yb и Sm составляют соответственно —0.35, —1.15 и —1.55 В ^[17]). В то же время для комплекса Yb спектр возбуждения $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ -люминесценции Yb^{3+} совпадает со спектром

поглощения комплекса (рис. 2), т. е. квантовый выход флуоресценции Yb не зависит от $\lambda_{\text{возб.}}$ и одинаков при возбуждении в S_1 - и S_2 -состояния. Это означает, что из состояния ПЗ комплекс со 100-процентной эффективностью попадает в состояние $^3F_{3/2}$. В настоящее время трудно сказать, идет ли такой процесс через S_1 - или T_1 -состояние, либо непосредственно реализуется внутримолекулярный перенос энергии из ПЗ в $^3F_{3/2}$ -состояние.

Таким образом, полученные нами данные показывают, что в комплексах порфиринов с РЗВ возможно тушение возбужденных $\pi\pi^*$ -состояний вследствие безызлучательного перехода в состояние ПЗ, связанное с восстановлением центрального иона металла, с константой скорости $>10^{14} \text{ с}^{-1}$. Несомненно, что такие процессы должны быть еще более распространены и должны протекать с наименьшей скоростью в комплексах порфиринов с переходными металлами. Так, прямые измерения методом кинетической пикосекундной спектроскопии [18] дают времена релаксации возбужденных электронных $\pi\pi^*$ -состояний железопорфиринов, включая гемопротейды, меньшие 1 пс. Мы полагаем, что за столь высокие скорости релаксации ответственны состояния с переносом заряда между ионом металла и порфириновым кольцом, которые для Fe-порфиринов в большинстве случаев проявляются спектроскопически.

Наши данные показывают важную роль состояний с переносом заряда в молекулярной энергетике даже в том случае, когда они расположены выше S_1 - и T_1 -состояний. Это обстоятельство может быть весьма существенно для фотохимии комплексных соединений.

Литература

- [1] L. Bajema, M. Gouterman, C. B. Rose. *J. Mol. Spectr.*, **39**, 241, 1971.
- [2] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. *ДАН СССР*, **270**, 312, 1973.
- [3] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. *ДАН СССР*, **278**, 324, 1974.
- [4] В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **39**, 1972, 1975.
- [5] L. A. Martarano, C.-P. Wong, W. De W. Horrocks, A. M. Ponte Gonsalves. *J. Phys. Chem.*, **80**, 2389, 1976.
- [6] А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко. *Опт. и спектр.*, **37**, 548, 1971.
- [7] Т. Ф. Качура, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *ДАН СССР*, **277**, 1121, 1974.
- [8] М. П. Цвирко, Т. Ф. Качура. *Ж. прикл. спектр.*, **23**, 907, 1975.
- [9] К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Т. Ф. Качура. *Опт. и спектр.*, **40**, 694, 1976.
- [10] M. Gouterman, C. D. Schumaker, T. S. Srivastava, T. Yonetani. *Chem. Phys. Lett.*, **40**, 456, 1976.
- [11] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4315, 1951.
- [12] R. L. Ake, M. Gouterman. *Theor. Chim. Acta*, **15**, 20, 1969.
- [13] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman. *J. Mol. Spectr.*, **16**, 415, 1965.
- [14] J. D. Petke, C. M. Maggiora, L. L. Shipman, R. E. Christoffersen. *J. Mol. Spectr.*, **73**, 311, 1978.
- [15] В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, 187. «Наука», Л., 1977.
- [16] В. П. Груздев, В. Л. Ермолаев. *Опт. и спектр.*, **42**, 791, 1977.
- [17] L. J. Nugent, R. D. Baubarr, J. L. Burnett, J. L. Ryan. *J. Phys. Chem.*, **77**, 1528, 1973.
- [18] D. Huppert, K. D. Straub, P. M. Rentzepis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 4139, 1977.

Поступило в Редакцию 19 октября 1979 г.