

УДК 535.372:541.49:546.65

Н.В. Русакова, Н.Н. Семенишин, З.И. Жилина, С.В. Водзинский, Ю.В. Коровин

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
МЕЗО-ТЕТРА-(Н-АЛКИЛ)-ПОРФИРИНАТОВ ИТТЕРБИЯ**

Синтезированы комплексы мезо-тетра-(*n*-алкил)-порфиринов иттербия с длиной алифатического радикала от C₁ до C₁₀. Изучена зависимость интенсивности 4*f*-люминесценции иттербия от длины углеводородного радикала.

Первыми макроциклическими лигандами, в комплексах с которыми была обнаружена люминесценция ионов лантанидов (Ln³⁺), являются порфирины [1]. При этом еще в ранних исследованиях [1, 2] было отмечено, что из всего ряда лантанидов способны ее проявлять только ионы Nd³⁺, Yb³⁺ и Er³⁺, излучающие уровни которых лежат ниже триплетных уровней молекулы порфирина, а 4*f*-люминесценция наблюдается в ИК-области спектра. Минимальный фоновый сигнал биообъектов в данной области (800—1200 нм), а также возможность возбуждения люминесценции в широком диапазоне, включая нежесткое облучение видимым светом, обуславливают перспективы ее практического использования, прежде всего, в биологии и медицине. Однако имеющихся к настоящему времени данных [3—14] по изучению влияния химической природы и строения мезо-заместителей в порфириновом кольце на люминесцентные свойства комплексов, по-видимому, недостаточно.

В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния длины *n*-алкильных заместителей, находящихся во всех четырех мезо-положениях порфирина, на спектрально-люминесцентные характеристики соответствующих порфиринов иттербия.

В качестве объектов исследования был изучен ряд мезо-тетраалкилзамещенных порфиринов (P₁—P₁₀) (табл. 1) с углеводородными радикалами различной длины (от -CH₃ до -C₁₀H₂₁), синтезированных согласно [10].

Установлено [15], что из двух наиболее часто применяемых методов синтеза Ln-порфиринов — в среде кипящих имидазола или 1,2,4-трихлорбензола — последний приводит к более высокому (на 12—16 %) выходу конечных продуктов. Кроме того, 1,2,4-трихлорбензол химически существенно менее активен, чем сильноосновной имидазол (р*K*_а = 7), который, к тому же, может достаточно

легко образовывать соли с ионами металлов. В пользу применения в качестве растворителя 1,2,4-трихлорбензола свидетельствует также более низкая температура синтеза (214 °С по сравнению с 256 °С в имидазоле), вполне достаточная для образования комплексов.

Комплексы LnP_{*n*}Acac (рис. 1) (Ln = Yb, Lu; Acac — ацетилацетон в качестве экстралиганда) были получены кипячением P_{*n*} в 1,2,4-трихлорбензоле с 10–15-кратным избытком Ln(Acac)₃ в атмосфере азота с последующим концентрированием реакционной смеси при пониженном давлении и хроматографическом разделении на колонке с Al₂O₃ (элюент — CHCl₃:MeOH=9:1). Адсорбированный комплекс в верхней части колонки десорбировали 1 %-м раствором уксусной кислоты в этаноле. Комплекс экстрагировали хлороформом и промывали водой до нейтральной среды. Хлороформ отгоняли при пониженном давлении. Время реакции составляет 10—15 ч в зависимости от строения порфирина: с увеличением длины алифатических радикалов время синтеза комплексов

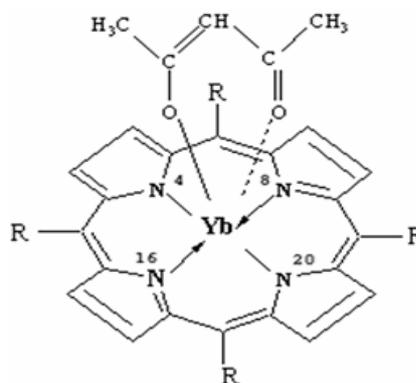


Рис. 1. Схематическое строение Yb-порфириноват-ацетилацетонного комплекса (нумерация атомов азота произведена программой Nureg-Chem[®] 7.01).

© Н.В. Русакова, Н.Н. Семенишин, З.И. Жилина, С.В. Водзинский, Ю.В. Коровин, 2008

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа иттербий-алкил-порфиринов

Обозначение	Название	Соединение	Брутто-формула	Содержание, % *			
				С	Н	N	Yb
P ₁	5,10,15,20-Тетраметилпорфирин	Yb-P ₁	C ₂₉ H ₂₇ N ₄ O ₂ Yb	54.49	4.03	9.02	27.26
				54.71	4.28	8.80	27.18
P ₂	5,10,15,20-Тетраэтилпорфирин	Yb-P ₂	C ₃₃ H ₃₅ N ₄ O ₂ Yb	57.09	5.01	8.27	25.19
				57.21	5.10	8.09	24.98
P ₃	5,10,15,20-Тетрапропилпорфирин	Yb-P ₃	C ₃₇ H ₄₃ N ₄ O ₂ Yb	59.55	6.04	7.33	23.29
				59.34	5.80	7.48	23.11
P ₄	5,10,15,20-Тетрабутилпорфирин	Yb-P ₄	C ₄₁ H ₅₁ N ₄ O ₂ Yb	61.34	6.49	7.08	21.39
				61.17	6.40	6.96	21.50
P ₆	5,10,15,20-Тетрагексилпорфирин	Yb-P ₆	C ₄₉ H ₆₇ N ₄ O ₂ Yb	64.05	7.17	6.23	19.01
				64.16	7.38	6.11	18.87
P ₇	5,10,15,20-Тетрагептилпорфирин	Yb-P ₇	C ₅₃ H ₇₅ N ₄ O ₂ Yb	65.63	7.95	5.44	17.89
				65.40	7.78	5.76	17.78
P ₈	5,10,15,20-Тетраоктилпорфирин	Yb-P ₈	C ₅₇ H ₈₃ N ₄ O ₂ Yb	66.31	8.29	5.49	17.03
				66.50	8.14	5.44	16.81
P ₉	5,10,15,20-Тетранонилпорфирин	Yb-P ₉	C ₆₁ H ₉₁ N ₄ O ₂ Yb	67.32	8.20	5.25	16.11
				67.48	8.47	5.16	15.94
P ₁₀	5,10,15,20-Тетрадецилпорфирин	Yb-P ₁₀	C ₆₅ H ₉₉ N ₄ O ₂ Yb	68.50	8.83	5.03	15.22
				68.37	8.76	4.91	15.16

* В числителе приведены найденные значения, в знаменателе — вычисленные.

возрастает. Выход — 60–75 % для всех комплексов. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil в различных системах растворителей (хлороформ—метанол, хлороформ—гексан).

Элементный анализ по углероду, водороду и азоту проведен на анализаторах CHN-3 и Perkin-Elmer CHN-240. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим титрованием с индикатором арсеназо I (табл. 1). Спектры поглощения порфиринов и Ln-комплексов в ультрафиолетовой и видимой областях записывали с помощью спектрофотометров Specord M-40 UV/VIS и Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR. Спектры возбуждения люминесценции снимали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения — ксеноновая лампа ДКсШ-150).

Спектры 4f-люминесценции ионов Yb³⁺ в комплексах регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (800—1100 нм, ФЭУ-62), используя в качестве источников возбуждения ртутно-кварцевую лампу ДРШ-250 (светофильтры — 254, 313, 365 и 546 нм), ксеноновую лампу ДКсШ-150 и лазер Nd³⁺:YAG (вторая гармоника — $\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм). Спектры корректировали с учетом спектральной чувствительности фотоприемника.

Величины энергий триплетных T₁-уровней

порфиринов определяли по методике [13] с помощью спектров низкотемпературной (77 К) фосфоресценции их комплексов с лютецием. Интегральную интенсивность люминесценции (I_{люм}) измеряли, исходя из площади контура полосы спектра.

Относительный квантовый выход 4f-люминесценции ионов Yb³⁺ в комплексах (Φ) определяли по методике [14], используя в качестве эталона раствор Zn-тетрафенилпорфирина в этаноле ($\Phi = 0.03$ [16]): $\Phi_K = \Phi_3(I_{\text{люм.к}}A_3)/(I_{\text{люм.э}}A_K)$, где Φ_K и Φ_3 — значения квантовых выходов люминесценции комплекса и эталона соответственно; I_{люм.к} и I_{люм.э} — интенсивность люминесценции в комплексе и эталоне, откорректированная с учетом спектральной чувствительности ФЭУ; A_к и A_э — оптическая плотность растворов комплекса и эталона при длине волны возбуждения люминесценции.

Время жизни 4f-люминесценции (τ) ионов Ln³⁺ измеряли при возбуждении ее излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, t_{имп} 8–15 нс) и лазера на иттрий-алюминиевом гранате Nd³⁺:YAG ($\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм, t_{имп} = 10 нс), анализируя осциллограммы кривых затухания по известной методике [17].

Спектры поглощения алкилпорфиринов характеризуются наличием интенсивной полосы Core в области 415–420 нм и четырех Q-полос (I–IV) в области 500–600 нм. Соотношение интенсив-

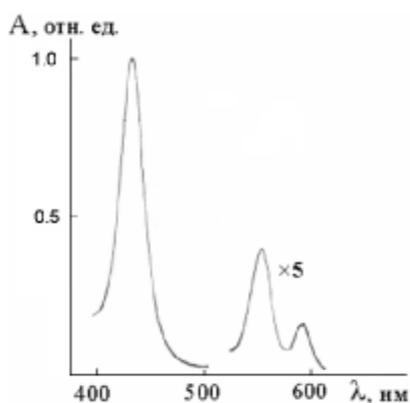


Рис. 2. Спектр поглощения комплекса иттербия с мезо-тетраметилпорфирином в диметилформамиде ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

ностей Q -полос в спектрах (IV>III>I>II) позволяет отнести их к искаженному этио-типу. Для спектров поглощения лантанид-порфиринов наблюдается батохромный сдвиг полосы $Soret$ и только две Q -полосы (рис. 2).

В табл. 2 приведены характеристики спектров поглощения изученных порфиринов и ланта-

нид-порфиринов. Эти данные в совокупности с данными элементного анализа полученных комплексов (табл. 1), а также наличие $4f$ -люминесценции иона Yb^{3+} позволяют интерпретировать их строение, как показано на рис. 1. То есть четыре места в координационной сфере заняты атомами азота тетрапиррольного макроцикла и два места — атомами кислорода экстралиганда.

Известно, что наименее интенсивная полоса I в спектрах поглощения лигандов является наиболее чувствительной к изменению структуры молекулы порфирина [12]. Поэтому, как видно из табл. 2, введение электронодонорных алкильных заместителей с удлиняющейся углеводородной цепью приводит к батохромному смещению данной полосы.

Наибольшие изменения полосы $Soret$ (по сравнению с незамещенным порфирином $\lambda_{Soret} = 395$ нм) происходят в случае введения метильных заместителей — $\Delta\lambda = 25$ нм. Удлинение углеводородных заместителей выше C_6H_{13} практически не влияет на спектры поглощения порфиринов.

При возбуждении всех комплексов в максимуме полосы $Soret$ наблюдается $4f$ -люминесцен-

Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические и люминесцентные характеристики порфиринов и порфиринов иттербия (ДМФА, 298 К)

Порфирин/комплекс	λ_{\max} , нм (lgε)					$\phi^* \cdot 10^3$	τ^* , мкс
	Soret	IV	III	II	I		
P ₁ (-CH ₃)	420 (5.05)	519 (3.83)	560 (3.72)	610 (3.43)	664 (3.57)	—	—
Yb-P ₁	425 (5.15)	—	519 (1.85)	561 (3.70)	606 (3.55)	0.59	1.9
P ₂ (-C ₂ H ₅)	416 (5.19)	517 (3.96)	550 (3.80)	602 (3.25)	652 (3.71)	—	—
Yb-P ₂	424 (5.33)	—	519 (1.94)	560 (3.88)	606 (3.33)	0.57	1.7
P ₃ (-C ₃ H ₇)	415 (5.02)	517 (4.06)	551 (3.91)	598 (3.63)	650 (3.81)	—	—
Yb-P ₃	428 (5.27)	—	522 (1.98)	565 (3.89)	604 (3.71)	0.53	1.1
P ₄ (-C ₄ H ₉)	416 (5.14)	518 (4.00)	551 (3.91)	599 (3.55)	649 (3.71)	—	—
Yb-P ₄	425 (5.38)	—	520 (2.04)	564 (3.79)	601 (3.72)	0.40	<0.9
P ₆ (-C ₆ H ₁₃)	417 (5.40)	519 (4.06)	552 (3.70)	600 (3.41)	648 (3.58)	—	—
Yb-P ₆	426 (5.59)	—	520 (1.90)	565 (3.72)	601 (3.50)	0.39	<0.9
P ₇ (-C ₇ H ₁₅)	415 (5.43)	517 (4.05)	550 (3.89)	597 (3.48)	647 (3.62)	—	—
Yb-P ₇	424 (5.45)	—	514 (1.85)	563 (3.70)	600 (3.50)	0.29	0.9
P ₈ (-C ₈ H ₁₇)	416 (5.44)	519 (4.09)	553 (3.94)	600 (3.49)	647 (3.71)	—	—
Yb-P ₈	429 (5.21)	—	514 (1.65)	565 (3.90)	600 (3.50)	0.26	0.9
P ₉ (-C ₉ H ₁₉)	417 (5.46)	519 (4.08)	552 (3.89)	600 (3.51)	645 (3.62)	—	—
Yb-P ₉	430 (5.54)	—	519 (2.17)	563 (3.66)	600 (3.53)	0.55	1.1
P ₁₀ (-C ₁₀ H ₂₁)	416 (5.49)	519 (4.05)	552 (3.91)	599 (3.48)	645 (3.68)	—	—
Yb-P ₁₀	425 (5.58)	—	519 (2.00)	550 (3.50)	590 (3.40)	1.03	1.3

* Ошибка эксперимента при вычислении значений ϕ и τ составляет $\pm 15\%$.

ция ионов Yb^{3+} в области 960—1010 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 980$ нм), обусловленная переходом с подуровней возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ на подуровни основного состояния ${}^2F_{7/2}$.

Квантовые выходы люминесценции комплексов, содержащих метильные, этильные и пропиловые радикалы, практически одинаковы (табл. 2). Начиная с C_4H_9 -производного, до комплексов с C_8H_{17} -заместителями, наблюдается уменьшение интенсивности люминесцентного сигнала, что связано, вероятно, с увеличением числа С–Н-связей, высокочастотные колебания которых ($\nu_{\text{СН}} = 3000 \text{ см}^{-1}$) являются тушащим фактором 4f-люминесценции. С другой стороны, наблюдаются высокие квантовые выходы для комплексов иттербия с P_9 , P_{10} , содержащих наиболее длинные, из изученных, радикалы. Очевидно, в данном случае стерические препятствия, выражающиеся в экранировании центрального иона от тушащего действия молекул растворителя, превалируют над вышеназванным эффектом (рис. 3).

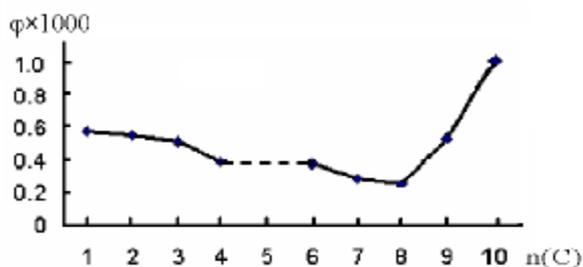


Рис. 3. Зависимость квантового выхода 4f-люминесценции соединений $\text{Yb-P}_n(\text{Асас})$ от длины углеводородного радикала.

С помощью программы HyperChem[®] 7.01 (метод ММ⁺) были вычислены заряды на атомах координационных узлов — N, O, Yb. Для всех комплексов значения зарядов на соответствующих атомах составляют $Q(\text{N}) = -0.306001$, $Q(\text{O}) = -0.257344$, $Q(\text{Yb}) = 1.261308$. Ввиду симметричного мезо-замещения порфириновой матрицы заряды на всех атомах азота в комплексе практически равны (на двух атомах кислорода заряды также равны). Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение длины радикала не сказывается на значениях зарядов атомов координационного узла. Посредством упомянутой программы вычислены расстояния между атомами координационного узла, а также диаметр полости макроцикла для каждого комплекса. Для всех соединений эти значения практически не изменяются с ростом длины алифатического радикала и составляют (Å):

$\text{Yb-N}^4 = 2.2725$, $\text{Yb-N}^8 = 2.2739$, $\text{Yb-N}^{16} = 2.273$, $\text{Yb-N}^{20} = 2.2747$, $\text{Yb-O}^4 = 2.2915$, $\text{Yb-O}^7 = 2.292$, расстояние $\text{N}^4\text{-N}^{20} = 4.2467$, расстояние $\text{N}^8\text{-N}^{16} = 4.2476$ (рис. 1).

Ввиду равенства представленных геометрических параметров координационного узла для всех изученных комплексов ясно, что они также не сказываются на тенденции, представленной на рис. 3. Для уточнения этого факта нами были получены спектры люминесценции в других растворителях — ацетонитриле, ДМСО, этаноле. Однако во всех растворителях подтверждалась тенденция изменения квантового выхода, зафиксированная в растворах ДМФА.

Близость длин связей и зарядов на атомах координационного узла, а также отсутствие влияния природы растворителя позволяют сделать вывод о том, что на представленную зависимость изменения люминесцентного сигнала в изученных комплексах влияет практически только стерический фактор — длинные гибкие алифатические радикалы экранируют координационный центр от молекул растворителя, тушащих 4f-люминесценцию.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплекси мезо-тетра-(n-алкіл)-порфіринатів ітербію з довжиною алифатичного радикалу від C_1 до C_{10} . Вивчено залежність інтенсивності 4f-люмінесценції ітербію від довжини вуглеводневого радикалу.

SUMMARY. *Meso-tetra-(n-alkyl)-porphyrinates of ytterbium with length of an aliphatic radical from C_1 up to C_{10} were synthesized. We have learned influence of length of a hydrocarbon radical on intensity of a 4f-luminescence of ytterbium. The influence of length of a hydrocarbon radical on intensity of 4f-luminescence of ytterbium was investigated.*

1. Качура Т. Ф., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. и др. // Докл. АН СССР. -1974. -217, № 5. -С. 1121—1124.
2. Gouterman M., Shumaker C.D., Srivastava T.S. et al. // Chem. Phys. Lett. -1976. -40. -P. 456—461.
3. He H. S., Wong W., Li K. et al. // Synt. Metals. -2004. -143, № 1. -P. 81—87.
4. He H., Wong W., Guo J. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2004. -357. -P. 4379—4388.
5. He H., Guo J., Zhao Z. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. -P. 837—845.
6. Foley T.J., Harrison B.S., Knefely A.S. et al. // Inorg. Chem. -2003. -42, № 16. -P. 5023—5032.
7. Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N. et al. // -2001. -5, № 5. -P. 481—485.
8. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 8. -С. 75—78.
9. Коровин Ю.В., Кузьмин В.Е., Русакова Н.В. и др. //

- Журн. неорганической химии. -2003. -48, № 3. -С. 480—484.
10. Жилина З.И. Дис. ... докт. хим. наук. -Одесса, 1991.
 11. Градюшко А.Т., Цвирко М.П. // Оптика и спектроскопия. -1971. -31, № 4. -С. 548—558.
 12. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. -М.: Наука, 1985.
 13. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.

14. O'Neal J.S., Schulman S.G. // Anal. Lett. -1986. -19, № 5-6. -P. 495—501.
15. Коровин Ю.В. Дис. ... докт. хим. наук. -Одесса, 2004.
16. Шушкевич И.К., Дворников С.С., Качура Т.Ф. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1981. -35, № 4. -С. 647—653.
17. O'Connor D.V., Phillips D. Time-correlated single photon counting. -London: Acad. Press, 1984.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет
им. И.И. Мечникова

Поступила 09.10.2007

УДК 543:546.766.547.556.33

А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ХРОМ (VI)—4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1

Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, определены химико-аналитические характеристики, заряд и состав образующегося комплекса. Сделано предположение о существовании одной из двух возможных структур образующегося комплексного соединения, а также предложено уравнение реакции с учетом электронно-ионного баланса, описывающее процессы в данной химической системе.

Большинство процессов комплексообразования обусловлено непосредственным взаимодействием иона металла (М) и органического реагента (ОР) с последующим образованием комплексного соединения (КС) по кислотно-основному механизму, согласно теории Льюиса [1]. Однако значительный интерес представляют реакции комплексообразования, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала системы и форм реагирующих компонентов. Количество ионов металлов, которые способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, ограничено и они занимают особое место в аналитической химии, например: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ и др.

Из перечисленных выше редокс-пар особое место занимает $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ как один из наиболее распространенных минеральных канцерогенов, встречающихся в различных категориях вод. Известны методы [2—5] определения хрома (VI), основанные на окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) с участием ОР, однако нередко отсутствует или недостаточно информации о характере взаимодействия реагирующих компонентов, составе продуктов реакции и уравнений, опи-

сывающих данный процесс. Один из ярких примеров таких реакций — достаточно чувствительная и селективная реакция хрома (VI) с бесцветным ОР — 1,5-дифенилкарбазидом, в ходе которой хром (VI) восстанавливается до хрома (III), а 1,5-дифенилкарбазид окисляется до 1,5-дифенилкарбазона с последующим образованием в качестве конечного продукта хорошо растворимого в воде окрашенного комплекса [3].

В работах 50-летней давности [6, 7] была предпринята попытка использования в качестве окислительно-восстановительного реагента по отношению к хрому (VI) представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин — КАН), отличающегося низкой токсичностью и высокой устойчивостью окраски как в твердом состоянии, так и в водном растворе. Однако окислительно-восстановительная реакция КАН с хромом (VI) не получила практического применения в аналитической химии из-за ее недостаточной чувствительности, а также в силу неопределенности физико-химических свойств продуктов реакции и сложности протекающего процесса взаимного окисления-восстановления реагирующих компонентов.

© А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова, 2008