

Н.В. Русакова, С.А. Журавлев, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков, В.Е. Кузьмин,  
И.В. Юданова, Л.Н. Огниченко, Ю.В. Коровин

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИТТЕРБИЯ В КОМПЛЕКСАХ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ПОРФИРИНАМИ \*

Получены новые комплексы иттербия с несимметричными  $\beta$ -замещенными тетрафенилпорфиринами — порфирин-халконами и порфирин-пиразолами. Обсуждено влияние ряда факторов, в частности, пространственного расположения соответствующих  $\beta$ -заместителей, величин зарядов на ионе  $Yb^{3+}$ , донорных атомах порфиринового макрокольца и экстра-лиганда, природы растворителя на величину  $4f$ -люминесценции.

Увеличивающееся в последнее время количество исследований, посвященных порфириновым комплексам лантанидов, обусловлено, в значительной мере, перспективами использования их в качестве маркеров ИК-диапазона [1, 2]. При этом расширение типов порфириновых молекул позволяет более корректно прогнозировать направленное получение соединений с заданными свойствами.

Нами впервые синтезированы комплексы иттербия с несимметричными порфиринами — порфирин-халконами ( $P_1, P_2$ ) и порфирин-пиразолами ( $P_3, P_4$ ):

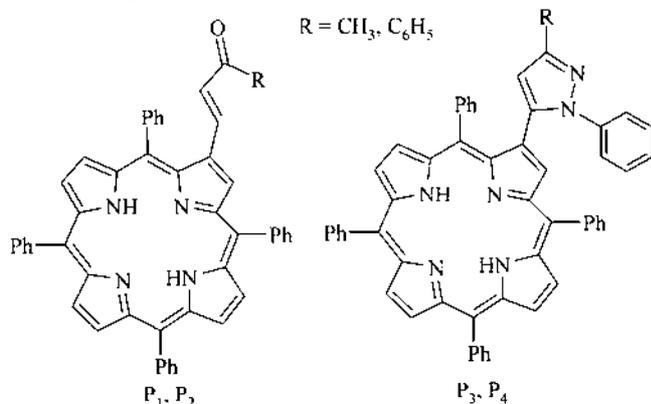


Схема 1.

Несимметричные порфирины представляют значительный интерес как с теоретической (например, выяснение влияния типа симметрии молекулы на ее спектроскопические характеристики), так и практической (возможность направленной функционализации при получении конъюгатов с биологически активными молекулами) точек зрения. Кроме того, поскольку некоторые халконы известны как антитуберкулезные агенты [3], проблема поиска новых эффективных и малотоксичных аген-

тов с антимикобактериальной активностью является актуальной.

Порфирины получены по методикам, приведенным в работах [4, 5], и охарактеризованы с помощью элементного анализа, методами масс- и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии. Синтез комплексов (порфиринатов иттербия) осуществлен по модифицированной методике [6]: 10-кратный избыток  $Yb(acac)_3$  ( $acac$  — ацетилацетон в качестве экстра-лиганда) и свободного основания порфирина в 1,2,4-трихлорбензоле кипятили в течение 5—6 ч (в случае комплекса с  $P_4$  избыток ацетилацетоната иттербия равен 30). Протекание реакции контролировали по характерным изменениям в спектрах поглощения. После окончания реакции растворитель отгоняли под вакуумом, полученные комплексы очищали хроматографически (колонка с  $Al_2O_3$ ) и перекристаллизовывали из смеси хлороформ—метанол (5:1). Для последующих измерений готовили растворы комплексов в ДМФА ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль).

Спектры поглощения свободных оснований порфиринов (лигандов) и комплексов записывали на спектрофотометре Specord M40 UV-VIS. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции записывали на спектрометре СДЛ-1. В качестве источников возбуждения использовались ксеноновая лампа Хе-150. Спектрально-люминесцентные эксперименты проводились при  $298 \pm 2$  К. Значения относительного квантового выхода  $4f$ -люминесценции ( $\phi$ ) в комплексах рассчитывали, используя в качестве стандарта Zn-тетрафенилпорфирин, квантовый выход которого равен 0.0315 [7].

Изученные порфирины образуют с иттербием комплексы, что проявляется в характерных изменениях в спектрах поглощения (табл. 1). Спектры лигандов характеризуются наличием полосы Со-

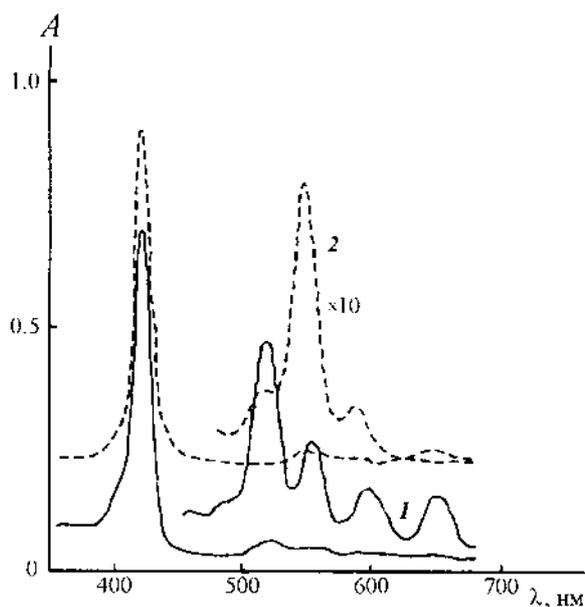
\* Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований (проект № 10.03/009).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики иттербий-порфиринов (ДМФА, 298 К)

Лиганд/ комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg $\epsilon$ )					$\phi \cdot 10^3$
	Полоса Соре	Q-полосы				
		VI	III	II	I	
P <sub>1</sub>	429.4 (5.35)	522.4 (4.28)	561.1 (3.94)	600.2 (3.80)	658.7 (3.62)	1.3
Yb-P <sub>1</sub>	427.8 (4.61)	плечо	542.2 (3.80)	592.6 (3.19)		
P <sub>2</sub>	432.3 (5.42)	524.6 (4.44)	566.2 (4.13)	603.1 (3.98)	660.4 (3.76)	4.7
Yb-P <sub>2</sub>	428.9 (3.61)	плечо	561.2 (3.09)	602.9 (2.83)		
P <sub>3</sub>	421.4 (5.26)	517.8 (4.00)	553.3 (3.58)	595.5 (3.45)	651.3 (3.38)	0.9
Yb-P <sub>3</sub>	429.4 (4.24)		561.8 (3.29)	599.4 (3.00)		
P <sub>4</sub>	420.7 (5.46)	519.2 (4.33)	553.6 (3.92)	595.9 (3.80)	651.8 (3.75)	0.6
Yb-P <sub>4</sub>	430.2 (3.62)		559.0 (2.79)	599.5 (2.59)		

ре с максимумом при 420—430 нм и четырех Q-полос (I—IV) в области 515—600 нм (полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов). Соотношение интенсивностей Q-полос указывает на их этио-тип — IV>III>II>I [8] (рис. 1). Обращает внимание на себя то обстоятельство, что в комплексах с порфирином-халконами (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>) как полоса Соре, так и две Q-полосы претерпевают гипсохромный сдвиг, уменьшаясь при этом по интенсивности. Такой не часто встречающийся эффект в порфиринах лантанидов, вероятно, связан со значительным нарушением пла-

Рис. 1. Спектры поглощения порфирина P<sub>1</sub> (1) и комплекса Yb-P<sub>1</sub> (2) в ДМФА (1·10<sup>-4</sup> моль).

нарности молекул комплексов [9], геометрию которых оптимизировали с привлечением ММ<sup>+</sup>-метода (программа Hyper Chem 5.1). Молекулярная структура комплекса Yb-P<sub>2</sub> и схематическое его изображение приведены на схеме 2.

4f-Люминесценция иттербия реализуется во всех изученных комплексах в ближней ИК-области спектра с максимумом при 980 нм (рис. 2). При том, что наиболее эффективно возбуждение люминесценции в максимуме полосы Соре, ее также можно наблюдать при возбуждении в широком спектральном диапазоне от 250 до 600

нм. Два фактора — совпадение спектров поглощения комплексов со спектрами возбуждения 4f-лю-

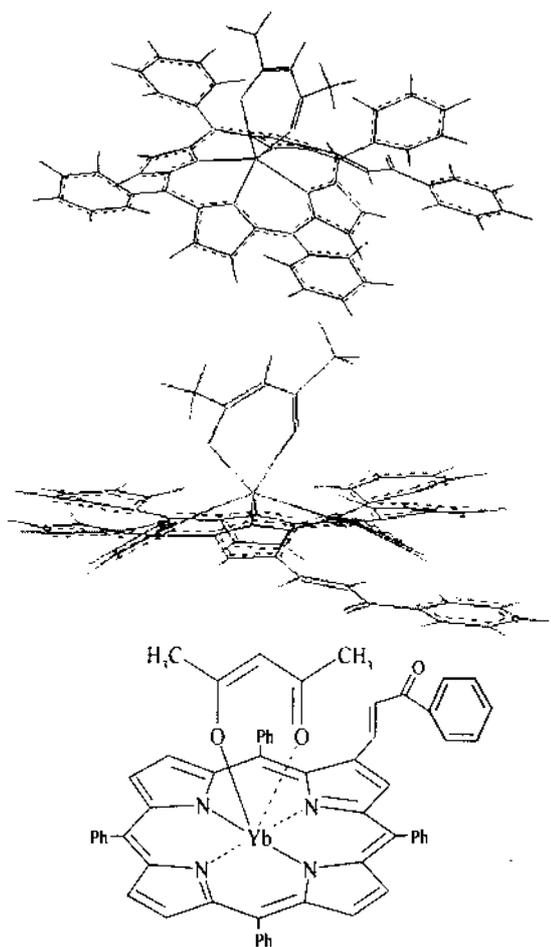


Схема 2.

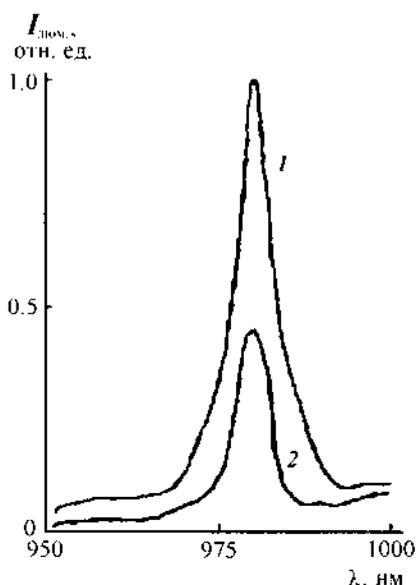


Рис. 2. Спектры 4f-люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в комплексах с порфирином  $\text{P}_2$  (1) и  $\text{P}_1$  (2) ( $\lambda_{\text{возб}} = 428 \text{ нм}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$  моль; 298 К).

минесценции и существенно погашенная в комплексах молекулярная люминесценция порфиринов — свидетельствуют о достаточно эффективном внутримолекулярном переносе энергии возбуждения с нижнего  $T_1$ -уровня лигандов ( $12900\text{—}13100 \text{ см}^{-1}$ ) на резонансный  $2F_{5/2}$ -уровень иона  $\text{Yb}^{3+}$  ( $10200 \text{ см}^{-1}$ ) [10]. Наиболее высокий квантовый выход 4f-люминесценции наблюдается для комплекса с порфирином-халконом  $\text{P}_2$  (табл. 1), что вполне согласуется с представлениями о действии ароматических хромофоров как "фотоантенн", то есть аккумуляторов энергии возбуждения [11, 12]. Отсутствие же подобного эффекта в паре комплексов с порфирином-пирролами  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$  связано, очевидно, со стерическими препятствиями, которые создает объемный бифенил-содержащий  $\beta$ -заместитель лиганда  $\text{P}_4$  при координации иона лантанида с четырьмя донорными атомами тетрапиррольного макроцикла. О корректности данного предположения свидетельствует существенно больший избыток соли иттербия, используемый при синтезе именно комплекса  $\text{Yb-P}_4$ .

Было установлено, что наличие  $\beta$ -заместителя в тетрапиррольном макроцикле приводит к тому, что заряды на всех четырех донорных атомах азота цикла и двух атомах кислорода экстралиганда изменяются (по сравнению с симметричным мезо-тетрафенилпорфирином иттербия  $\text{Yb-TФП}$ ). Вполне естественно, что наибольшие изменения наблюдаются на атоме азота того пир-

рольного фрагмента порфирина, который непосредственно связан с  $\beta$ -заместителем. При этом заряд увеличивается в большей степени для пиррольных заместителей (комплексы с  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$ ), чем для халконовых. При переходе от метильных заместителей ( $\text{P}_1$  и  $\text{P}_3$ ) к фенильным ( $\text{P}_2$  и  $\text{P}_4$ ) заряды на донорных атомах координационного центра практически не изменяются. Что касается заряда на центральном ионе иттербия, то он незначительно уменьшается (по сравнению с  $\text{Yb-TФП}$ ) при введении халконовых и пиррольных заместителей. Также уменьшаются заряды на атомах кислорода экстра-лиганда. Это свидетельствует об усилении ковалентности связи иттербия с экстралигандом, что, как известно [8], способствует "вытягиванию" металла из плоскости порфиринового кольца и, следовательно, уменьшению люминесценции иона лантанида [13].

Наибольшая интенсивность люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ) в изученных порфиринах иттербия наблюдается в среде таких растворителей, как ДМСО и ДМФА (табл. 2), увеличиваясь, как правило, с возрастанием диэлектрической проницаемости растворителей. Кроме того, представляет интерес зависимость, позволяющая учитывать не только донорные, но и акцепторные свойства растворителей, и весьма убедительно свидетельствующая о наибольшем вкладе  $\text{O-H}$ -колебаний в тушение 4f-люминесценции (рис. 3).

Таким образом, основываясь на полученных результатах, можно попытаться осуществить предварительный скрининг различных типов несим-

Т а б л и ц а 2

Влияние растворителей на интенсивность люминесценции порфиринов иттербия

№ п/п	Растворитель	$I_{\text{люм}}$ , %			
		$\text{Yb-P}_1$	$\text{Yb-P}_2$	$\text{Yb-P}_3$	$\text{Yb-P}_4$
1	ДМСО	100	100	100	100
2	ДМФА	55	59	51	52
3	Ацетон	53	54	44	47
4	Вода	13	10	6	3
5	Метанол	15	18	12	8
6	Этанол	23	30	26	11
7	Ацетонитрил	44	25	33	20
8	Диоксан	4	5	4	3

П р и м е ч а н и е. Интенсивность люминесценции в ДМСО принята за 100 %

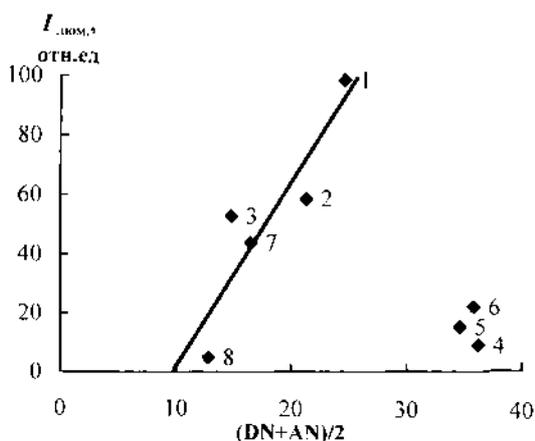


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции изученных порфиринов от донорно-акцепторных свойств растворителей (номера у точек соответствуют таковым в табл. 2).

метричного  $\beta$ -замещения в производных тетрафенилпорфирина для выбора из их числа соединений, в иттербиевых комплексах с которыми следует ожидать проявления высоких люминесцентных характеристик.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано нові комплекси ітербію з несиметричними  $\beta$ -замісненими тетрафенілпорфіринами — порфірин-халконами та порфірин-піразолами. Обговорено вплив ряду факторів, зокрема, просторового розташування відповідних  $\beta$ -замісників, величин зарядів на йоні  $\text{Yb}^{3+}$ , донорних атомах порфіринового макрокілля та екстра-ліганда, природи розчинника на величину  $4f$ -люмінесценції.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського  
НАН України, Одеса

**SUMMARY.** New ytterbium complexes with asymmetric  $\beta$ -substituted tetraphenylporphyrins — porphyrin-chalcones and porphyrin-pyrazoles were obtained. Influence of numerous factors (in particular, spatial location of corresponding  $\beta$ -substituents, value of charges on the  $\text{Yb}^{3+}$  ion, donor atoms of porphyrin macro-ring and extraligand, nature of solvent) on the value of  $4f$ -luminescence has been discussed.

1. Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Миронов А.Ф. и др. // Докл. АН СССР. -1989. -**309**, № 4. -С. 980—983.
2. Asano-Someda M., Kaizu Y. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2001. -**139**. -P. 161—165.
3. Влад Л., Погребной С, Гудима А., Макаев Ф. // Изв. НАН Беларуси. -2004. -№ 2. -С. 121.
4. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай Л.П., Водзинский С.В. // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 3. -С. 461—464.
5. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Водзинский С.В. и др. // Тези доп. XX Укр. конф. з орган. хімії. Ч. I. -Одеса, 2004. -С. 51.
6. Wong C.P., Venteicher R.F., Horrocks, W.De W. Jr. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**, № 21. -P. 7149, 7150.
7. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. Lett. -1980. -**73**, № 1. -P. 80—83.
8. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. -М.: Наука, 1988.
9. Березин М.Б., Чернова О.М., Сырбу С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2003. -**46**, № 8. -С. 30—34.
10. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. -1986. -**106**. -P. 467—476.
11. Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M. // Coord. Chem. Rev. -1993. -**123**. -P. 201—228.
12. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7-8. -С. 75—78.
13. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -**71**, № 4. -С. 467—471.

Поступила 20.05.2005

УДК 541.4 + 546.7:543.42

**Л.П. Олійник, Н.Б. Врещена**

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[\text{MThio}_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Впервые синтезированы и изучены комплексы нитрозопентацианида железа (II) со сложными катионами  $d$ -металлов состава  $[\text{MThio}_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, n=4, m=6; \text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, n=4, m=2-4$ . Проведено их исследование химическим, рентгенографическим, ИК-спектральным, магнетохимическим, а также электронно-парамагнитным методами. Установлен способ координации тиомочевинны с соответствующими  $d$ -металлами, взаимное влияние на ИК-спектральную характеристику природы сложного катиона и аниона комплексов. Изучена термическая устойчивость и механизм их термического разложения.

© Л.П. Олійник, Н.Б. Врещена, 2006