

ХИМИЯ

УДК 535.37:539.19:541.14

*Е.Г. Ермолина, Р.Т. Кузнецова, Р.М. Гадиров, Г.В. Майер***ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ
КОМПЛЕКСОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА***Работа частично поддержана РФФИ (грант № 08-02-90003-Бел) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013».*

Изучены люминесцентные свойства производных тетрафенилпорфирина в жидких и замороженных растворах. Обнаружено долгоживущее излучение в сине-зеленой и красной областях спектра, определены квантовые выходы. Обсуждается природа полос долгоживущего излучения.

Ключевые слова: люминесценция; тетрафенилпорфирин; комплексонаты.

Благодаря уникальным свойствам, обеспечивающимся сопряжением макрокольца, порфириновые соединения используются в самых разнообразных областях, в том числе и при создании органических светодиодов.

Органические светодиоды (organic light-emitting diodes – OLEDs) в настоящее время являются наиболее перспективной технологией в производстве полноцветных плоских экранов. Необходимость в новых люминесцентных материалах, способных выдержать технологический цикл и обладающих необходимыми фотофизическими свойствами, породила чрезвычайную активность исследований в течение последних 15 лет.

В первых OLED-устройствах использовались допирование небольшими флуоресцирующими молекулами. Однако позже акцент был смещен на использование фосфоресцирующих материалов для данных целей, поскольку в этом случае выход электролюминесценции можно значительно увеличить [1]. При поиске новых фосфоресцирующих соединений для OLED (эмиттеров) следует рассматривать: $\lambda_{\text{изл}}$, τ – время жизни и ϕ – квантовый выход излучения. Для полноцветных OLED необходимо, чтобы они излучали голубой (450–470 нм), зеленый (500–550 нм) и красный (650–700 нм) цвета. Красный и зеленый цвета могут быть легко получены, голубой – наиболее проблемный, поскольку фосфоресцирующих в этой области органических молекул мало. Длительное время излучения несколько уменьшает порог насыщения. Однако если молекула остается в возбужденном состоянии продолжительный период, это становится ограничивающим фактором в превращении электрической энергии в световую за счет тушения и быстрого расселения возбужденных состояний. Идеальный эмиттер должен иметь фосфоресценцию со временем жизни 5–50 мс при 298K. Поскольку эффективность OLED оценивается квантовым выходом фосфоресценции, идеальный эмиттер должен иметь $\phi_{\text{фосф}} = 1$ при 298K. Практически реализовать такой квантовый выход невозможно, поэтому на практике $\phi_{\text{фосф}}$ должен быть не менее 0,25 при 298K. Кроме того, эмиттер должен быть стабильным, показывать обратимое редокс-поведение и выдерживать технологию изготовления OLED [1].

Одним из классов веществ, перспективных для использования их в качестве триплетных эмиттеров, яв-

ляются комплексы порфиринов с различными металлами. Так, комплексы Pt(II) и Pd(II) с порфиринами интенсивно фосфоресцируют в красной области благодаря проявлению эффекта тяжелого атома. Квантовый выход фосфоресценции для PtTPP на стеклянной подложке при низких температурах достигает 0,9, для PtOEP – 0,45 в растворе при комнатной температуре. Для комплексов Pd(II) значения квантовых выходов ниже: 0,08 и 0,43 для PdTPP и PdOEP соответственно при 77K [1].

Ранее в наших работах исследовались комплексы TPP с редкоземельным ионом Lu(III) в центре порфиринового макрокольца [2]. Показано, что такой комплекс интенсивно фосфоресцирует в красной области ($\lambda_{\text{изл}} = 765$ нм, $\phi = 0,7$ в CHCl_3) при температуре жидкого азота. Для комплекса TPP с ионом Zn(II) в центре кольца и сложным заместителем-комплексонатом в качестве лиганда получена фосфоресценция при 298K с квантовым выходом: $\phi = 3 \times 10^{-3}$ [3], отсутствующая у незамещенного комплекса ZnTPP. Таким образом, представляет интерес вопрос о влиянии гетероатомного заместителя-комплексоната на фотонику таких соединений с целью получения более эффективного эмиттера.

Объектами изучения в данной статье являются свободные основания аминокислотного тетрафенилпорфирина (ATPP), содержащие в качестве заместителя остаток предельного углеводорода (гептадецил), свободный комплексон (этилендиаминтетраацетат (EDTA) или диэтилентриаминопентаацетат (DTPA)) или соответствующий комплексонат ютеция. Представленные соединения изучались в сравнении с хорошо известным в литературе [5] незамещенным тетрафенилпорфирином (H_2TPP). Структурные формулы изученных соединений приведены на рис. 1. Соединения синтезированы по методикам, описанным в [4]. В качестве растворителя использовался этанол.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре «Evolution 600» (Thermo Scientific). Спектры люминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77K) измерялись на спектрометре «Cary Eclipse» (Varian) с криостатом «Optistat DN» (Oxford Instruments), который позволяет осуществлять дегазацию замороженных растворов методом цикличе-

ской откачки до 10^{-3} атм. Квантовые выходы излучения определялись по стандартной методике с погрешностью 10% при использовании в качестве стандарта

ZnTPP с квантовым выходом флуоресценции при комнатной температуре 0,03 и фосфоресценции в замороженном растворе 0,015 [5].

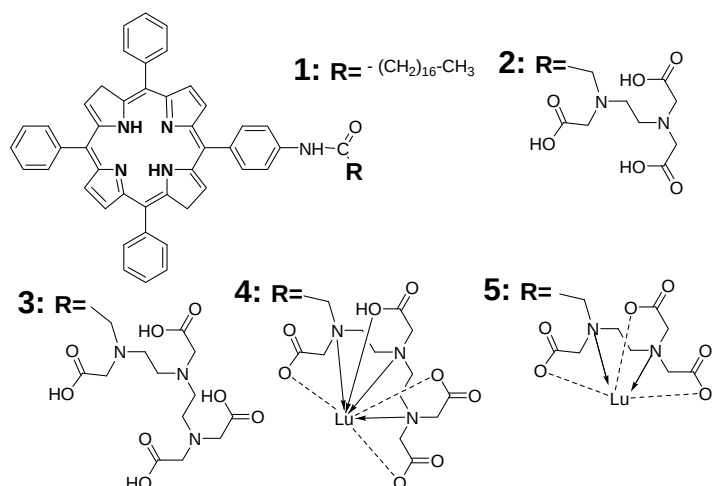


Рис. 1. Структура изученных соединений: 1 – $H_2ATPP-C_{17}H_{35}$; 2 – $H_2ATPP-EDTA$; 3 – $H_2ATPP-DTPA$; 4 – $H_2ATPP-LuEDTA$; 5 – $H_2ATPP-LuDTPA$

Спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений представлены в таблице. Введение заместителя практически не изменяет спектров поглощения (кроме $H_2ATPP-LuDTPA$), что свидетельствует об отсутствии сопряжения между макрокольцом и амидогруппой.

Спектры флуоресценции этанольных растворов всех комплексов при комнатной температуре и температуре жидкого азота содержат два колебательных максимума (650 и 716 нм). Квантовый выход флуоресценции при 298К составляет 3–6%, при замораживании до температуры жидкого азота спектры сужаются, а

эффективность флуоресценции увеличивается на 30–40% (таблица).

Фосфоресценция в области 850 нм, соответствующая природе фосфоресценции H_2TPP [5], проявляется только для комплексов-замещенных (таблица, рис. 2). Кроме этой полосы в спектрах долгоживущего излучения всех соединений проявляются полосы в области флуоресценции (650 и 720 нм), а также полоса в области 785 нм. Суммарный выход многополосной люминесценции превышает известный из литературы [5] выход фосфоресценции H_2TPP более чем на два порядка.

Спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений в этаноле ($\lambda_{возб} = 555$ нм)

Исследуемый образец	$\lambda_{\text{полл max, нм}}$	$\lambda_{\text{max, нм}}^{\text{fl}}$	φ^{fl}	$\lambda_{\text{max, нм}}^{\text{ph}}$	φ^{ph}	$\lambda_{\text{max, нм}}^{\text{ph}}$	φ^{ph}
		298К		77К			
H_2TPP	415 513 546 590 650	650 716	0,12 [5]	648	–	859 [5]	7×10^{-5} [5]
$H_2ATPP-NHCOC_{17}H_{35}$	414 514 549 591 647	651 715	0,044	650 718	0,076	660 726 783	0,044
$H_2ATPP-EDTA$	413 513 549 590 646	650 716	0,059	649 715	0,108	650 720 780	0,0050
$H_2ATPP-DTPA$	414 514 549 590 646	651 716	0,033	647 716	0,041	651 714	0,025
$H_2ATPP-LuEDTA$	414 513 548 590 646	650 716	0,039	647 716	0,091	648 720 780 850	0,0034
$H_2ATPP-LuDTPA$	420 518 552 592 651	659 724	0,032	649 684 718	0,017	652 725 767 840	0,0016

Примечание. $\lambda_{\text{полл max}}$ – максимумы полос поглощения; $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ и $\lambda_{\text{max}}^{\text{ph}}$ – максимумы флуоресценции и фосфоресценции; φ^{fl} и φ^{ph} – соответственно квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции.

Установлено, что полоса на 785 нм разгорается за время порядка 4 мс, что позволяет отнести её к фосфоресценции фотопродукта, образующегося из триплетного состояния молекулы. Следует отметить, что зависимость интенсивности от времени в максимуме этих

полос отличается от моноэкспоненциальной, что свидетельствует о расселении триплетов не только излучательным путём, но и за счет ТТ-аннигиляции с образованием замедленной флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 650–716$ нм) либо за счет образования фотопродукта

($\lambda_{\text{max}} = 785 \text{ нм}$) через триплетное состояние. Чем выше выход этих каналов, тем меньше относительная интенсивность полосы фосфоресценции в области 840–850 нм. Структура фотопродукта может быть связана с образованием в замороженных растворах фотокациона по пирролениновым атомам азота, электронная плотность на которых увеличивается при возбуждении. В [6] показано, что эффективность образования фотокационных форм в твердых средах увеличивается по сравнению с жидкими. Заместители, содержащие гетероатомы, могут существенно изменять эффективность образования протонированной формы и влиять на соотношение каналов расселения триплетного состояния, что требует до-

полнительных исследований. Тот факт, что полоса фосфоресценции катионной формы H_2TPP имеет максимум в области 785 нм (кривая 2, рис. 2, б), подтверждает предположение о катионном характере фотопродукта.

При возбуждении светом с длиной волны 400 нм (рис. 2, б, кривая 1), помимо известной для ряда металлокомплексов коротковолновой флуоресценции [5] получено не описанное в литературе для свободных оснований коротковолновое долгоживущее излучение. Обнаружение этого излучения делает исследуемые вещества особенно интересными ввиду возможности создания на их основе эмиттеров, имеющих редкую синезеленую фосфоресценцию.

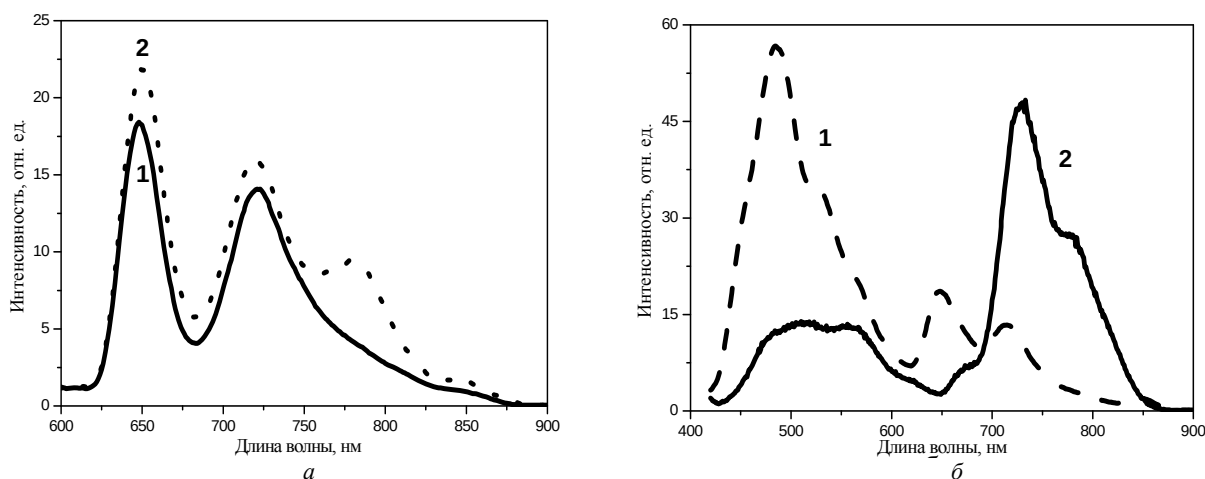


Рис. 2. Спектры долгоживущего излучения при 77 К. а: $\lambda_{\text{возб}} = 555 \text{ нм}$, 1 – $\text{H}_2\text{TPP-LuEDTA}$, 2 – $\text{H}_2\text{TPP-EDTA}$; б: $\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$, 1 – $\text{H}_2\text{TPP-DTPA}$, 2 – H_3TPP^+

Изучение люминесцентных характеристик комплексон- и комплексонат-замещенных тетрафенилпорфиринов показало, что в замороженных растворах эти соединения имеют долгоживущее (мс) многополосное излучение, соответствующее излучению из S_1 - (замедленная флуоресценция), T_1 -состояний молекулы и

T_1 -состояния фотокациона. Необходимы дополнительные исследования для выяснения механизма коротковолнового долгоживущего излучения, а также связи структуры комплексона с выходом различных каналов, вызывающих многополосное излучение, и суммарным выходом долгоживущего излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans R.C., Douglas P., Winscom C.J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2006. Vol. 250. P. 2093–2126.
2. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В. и др. Люминесцентные характеристики комплексов тетрафенилпорфирина и его производных с лантанием // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 106, № 5. С. 750–755.
3. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В. и др. Люминесценция металлокомплексов комплексонат-замещенного тетрафенилпорфирина // *Химия высоких энергий*. 2010. Т. 22, № 2. В печати.
4. Semenishin N., Rusakova N., Mazepa A., Korovin Yu. Synthesis of ditopic porphyrins and lanthanide complexes on their base. Luminescent features // *Macroheterocycles*. 2009. Vol. 2, № 1. P. 57–63.
5. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. Спектроскопия и квантовая химия порфиринов // *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987. 384 с.
6. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А. и др. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики производных пиридилкозасола в неорганических и гибридных гель-матрицах // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 104, № 2. С. 223–229.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 24 октября 2010 г.