

УДК 547.979.733; 535.376

Г. М. Жаркова, А. П. Петров, А. Н. Бессонов, А. С. Семейкин,
В. В. Быкова**, Н. В. Усольцева***

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ
В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

**INVESTIGATION OF Pt-PORPHYRIN COMPLEXES LUMINESCENCE
QUENCHING IN POLYMERIC MATRIX**

Институт теоретической и прикладной механики СОАН РФ
630090 Новосибирск, ул. Институтская, д. 4/1. E-mail: zharkova@itam.nsc.ru

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: semeikin@isuct.ru

**Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Синтезированы платиновые комплексы 5,10,15,20-тетракис(4'-гексадецил-оксифенил)порфина (1) и октаэтилпорфина (2). Исследованы их люминесцентные свойства в полимерной матрице.

Ключевые слова: синтез, люминесценция, порфириновые комплексы платины.

Platinum complexes of 5,10,15,20-tetrakis(4'-hexadecyloxyphenyl)porphin (1) and octaethylporphin (2) have been synthesized. Their luminescent properties in polymeric matrix are studied.

Key word: synthesis, luminescence, porphyrin complexes of platinum.

Введение

Развитие современной техники требует совершенствования существующих и создания новых средств контроля различных технологических параметров, в частности, давления. Разработка панорамных неразрушающих методов контроля на современном этапе остается приоритетной задачей современной метрологии. Традиционные датчики давления обычно используют методы, основанные на преобразовании давления в электрический сигнал (изменение сопротивления или емкости). Чтобы получить панорамное распределение давления, необходимо препарировать исследуемую поверхность большим числом датчиков. Сложность их конструкций, трудоемкость при препарировании делают невозможным получения полной картины распределения давления, что трудоемко и дорого. В связи с этим создание оптических методов диагностики, основанных на применении пленочных сенсоров, изменяющих оптические свойства под влиянием измеряемого параметра, представляется перспективным. В настоящее время получили развитие пленки, использующие в качестве активной среды люминофоры [1]. Применение люминофоров основано на тушении люминесценции кислородом, концентрация которого над исследуемой поверхностью зависит от его парциального давления.

Этот процесс был открыт и описан Каютским и Хиршем в 1935 г. [2]. Известно много люминесцирующих органических соединений, но непрерывно ведется поиск и исследование новых люминофоров, люминесценция которых тушится кислородом [3]. В настоящее время еще не достаточно данных, позволяющих с уверенностью формулировать общие закономерности, связанные с зависимостью между строением и люминесценцией органических соединений. Накопление таких данных имеет большое практическое значение, так как изучение влияния различных структурных факторов в молекулах органических веществ на их свечение дает возможность осуществлять направленный синтез люминофоров с необходимыми свойствами и позволяет избавиться от чисто эмпирического подхода к их поиску.

Целью работы является поиск и исследование молекул-зондов для пленочных оптических сенсоров давления.

Исследуемые материалы

Предметом исследований в данной работе были выбраны порфириновые комплексы. Благодаря уникальным свойствам, обеспечивающимся сопряжением макрокольца, порфириновые соединения используются в самых разнообразных областях химии, биологии, медицины, оптики и материаловедения, в том числе и при создании органических люминофоров [4, 5]. Эти вещества должны иметь большой квантовый выход, высокую чувствительность к кислороду (давлению), быстро реагировать на изменение его концентрации, растворяться в одном растворителе с полимером.

Время отклика оптического сенсора на изменение давления τ зависит не только от свойств люминофора, но и от свойств полимерной матрицы: толщины пленки h и коэффициента диффузии кислорода D_{O_2} :

$$\tau = \frac{4h^2}{\pi^2 D_{O_2}}$$

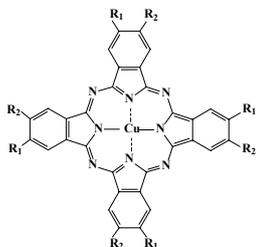
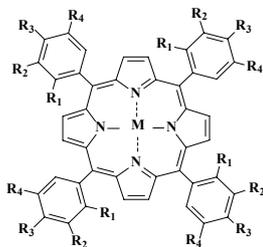
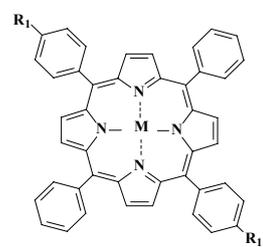
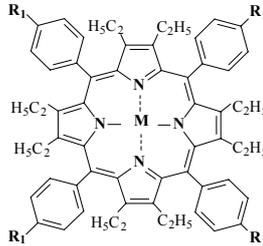
Эта формула получена из решения уравнения диффузии для оптически тонкого слоя, и она хорошо выполняется на практике [6].

Скорость диффузии молекул кислорода в матрице определяется газопроницаемостью матрицы, и для сенсорного покрытия должна быть как можно выше. Среди известных матриц указанным свойствам соответствует матрица на основе фторакрилатного полимера, описанного в [7]. Данный полимер характеризуется высокой газопроницаемостью, фотостабильностью и низкой зависимостью от температуры.

Синтез порфиринов и их комплексов

Для исследований был взят ряд производных порфирина (I – XIV), синтезированных ранее [8 – 11]. Их структурные формулы представлены в таблице.

Структурные формулы производных порфина (I – XIV)

Структурная формула	Вариант	Компоненты		λ , нм	S_F , %
	I	M = Cu	$R_1 = OC_5H_{11}$ $R_2 = H$	–	–
	II	M = Cu	$R_1 = R_2 = SO_3N(C_3H_5)_2$	–	–
	III	M = Cu	$R_1 = NHCO$  OC_7H_{15} $R_2 = H$	520	2
	IV	M = Cu	$R_1 = R_3 = R_4 = H$ $R_2 = -OCH_3$	420	4
	V	M = $2H^+$	$R_1 = R_2 = R_4 = H$ $R_3 = -(CH_3)_3N^+J^-$	–	–
	VI	M = Cu^{2+}	$R_1 = R_2 = R_4 = H$ $R_3 = OC_{16}H_{33}$	450	–
	VII	M = Cu	$R_1 = R_2 = -CH_3$ $R_3 = R_4 = H$	–	–
	VIII	M = $2H^+$	$R_1 = R_2 = R_4 = H$ $R_3 = -SO_2N(C_{18}H_{37})_2$	500	2
	IX	M = Cu	$R_1 = R_4 = H$ $R_2 = R_3 = -CH_3$	–	–
	X	M = Fe	$R_1 = R_2 = R_4 = H$ $R_3 = -NH_2$	750	4
	XI	M = $2H^+$	$R_1 = R_2 = R_4 = H$ $R_3 = -OC_{16}H_{33}O\Phi N=N\Phi$	730	3
XII	M = Zn	$R_1 = R_2 = R_4 = H$ $R_3 = F$	640	–	
	XIII	M = $2H^+$	$R_1 =$  $OOCC_7H_{15}$	530	4
	XIV	M = $2H^+$	$R_1 =$  $OOCC_7H_{15}$  OOC  OC_9H_{19}  OOC  OC_9H_{19}  OOC  OC_9H_{19}	530	4

Кроме этого были синтезировано два образца платиновых комплексов порфиринов: 5,10,15,20-тетракис(4'-гексадецилоксифенил)порфин (XV) и октаэтилпорфин (XVI). Химическая формула таких комплексов представлена на рис. 1.

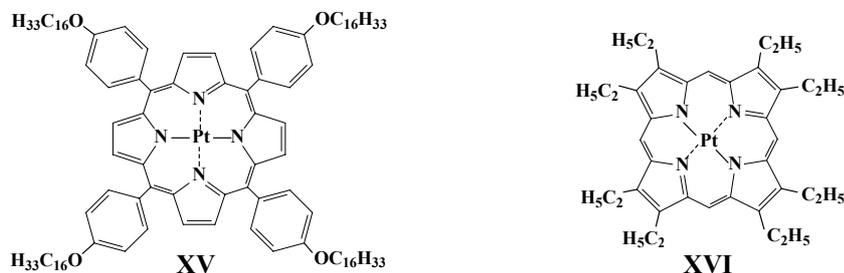


Рис. 1. Структурные формулы соединений XV и XVI

Реакция введения платины в порфириновый цикл не проходит до конца, поэтому непрореагировавший лиганд переводили в индиевый комплекс, который имеет более низкую подвижность при хроматографии, что позволяет его отделить от платинового комплекса.

Платиновый комплекс 5,10,15,20-тетракис(4'-гексадецилоксифенил) порфина (Мм – 1769,540) (XV).

При перемешивании нагревали до кипения смесь 300 мг (0,19 ммоль) 5,10,15,20-тетракис(4'-гексадецилоксифенил)порфина (Мм – 1576,476), 270 мг (0,56 ммоль, ~ 3 избыток) гексахлорплатината калия и 100 мг (0,56 ммоль) оксалата калия гидрата в 15 мл бензонитрила и кипятили 13 ч. К полученному раствору добавляли 100 мг основного ацетата индия и смесь кипятили при перемешивании еще 1 ч. После охлаждения смесь разбавляли водой и отгоняли бензонитрил с водяным паром. Остаток отфильтровывали, промывали водой и высушивали при 70 °С на воздухе, растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману, собирая первую зону платинового комплекса, затем упаривали и осаждали метанолом. Выход – 90 мг (26,8 %). Индиевый комплекс с колонки смывали смесью хлороформ – метанол (10:1 по объему).

Индиевый комплекс ацетат ЭСП λ_{max}, нм (lgε): 605 (4,24); 563 (4,35); 523 (3,82); 430 (5,77) (хлороформ).

Платиновый комплекс ЭСП λ_{max}, нм (lgε): 512 (4,49); 406 (5,50) (хлороформ).

Платиновый комплекс октаэтилпорфина (Мм – 727,856) (XVI).

Нагревали до кипения смесь 200 мг (0,374 ммоль) октаэтилпорфина (Мм – 534,792), 500 мг тетрахлорплатината калия в 10 мл бензонитрила и кипятили 2 ч, затем добавляли 0,2 г основного ацетата индия и 10 мл уксусной кислоты и кипятили 1 ч. Отгоняли растворители с водяным паром, отфильтровывали осадок, промывали водой и высушивали на воздухе при 70 °С, растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману, собирая первую зону платинового комплекса, затем упаривали и осаждали метанолом. Выход – 120 мг (44,1 %). Вторую зону индиевого комплекса смывали хлороформом с добавкой метанола, упаривали и осаждали петролейным эфиром. Выход – 110 мг (41,7 %).

Платиновый комплекс ЭСП λ_{\max} , нм ($I_{\text{ге}}$): 535 (4,68); 501 (4,09); 380 (5,40) (хлороформ).

Индиевый комплекс ацетат ЭСП λ_{\max} , нм ($I_{\text{ге}}$): 575 (4,32); 539 (4,28); 502 (3,60); 406 (5,65) (хлороформ).

К сожалению, не удалось подобрать общего растворителя для 5,10,15,20-тетра-кис(4'-гексадецилоксифенил)порфина (XV) и полимера. Поэтому спектральные, временные и температурные характеристики определены для октаэтилпорфина (XVI).

Методы исследования

Исследуемые образцы готовились следующим образом. Люминофор и полимер растворялись в специально подобранном растворителе. Раствор наносился на подложку и помещался в барокамеру, давление и температура в которой регулировалась.

Возбуждение люминесценции исследуемых образцов осуществлялось различными источниками излучения: азотным лазером ЛГИ-503, твердотельным с диодной накачкой DPSKLM-532 или импульсной лампой ИШ-5.

Для получения оптических характеристик сенсоров использовались спектральный комплекс КСВУ-2, спектрофотометр **Lambda 950** и специально созданная установка (рис. 2).

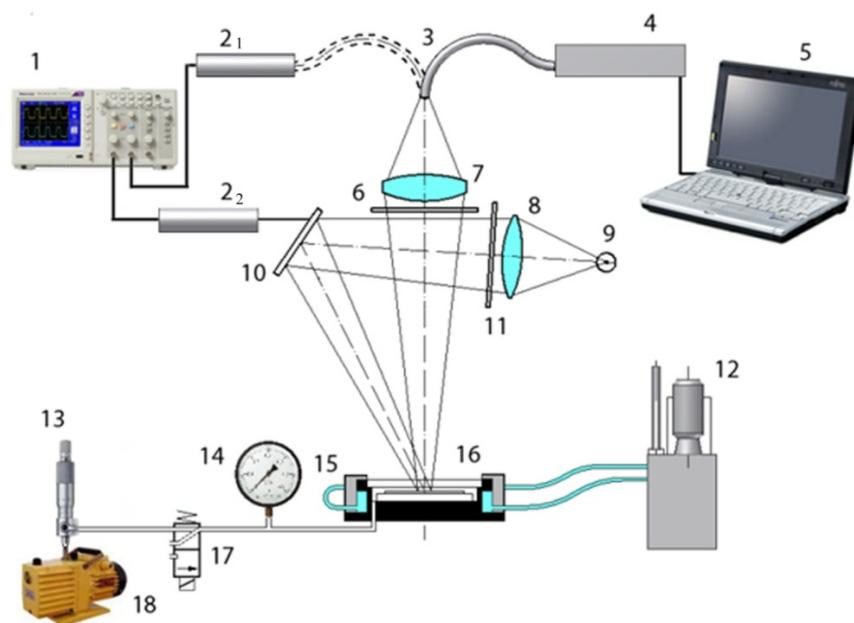


Рис. 2. Схема установки для исследования сенсоров:

- 1 – осциллограф TDS-1012; 2₁, 2₂ – фотоумножитель; 3 – световод; 4 – спектрометр «Колибри»; 5 – Ноутбук; 6 – светофильтр КС-11; 7 – объектив «Юпитер-3»;
 8 – кварцевая линза; 9 – импульсная лампа ИШ-5; 10 – зеркало;
 11 – светофильтр ЗС-3; 12 – ультратермостат типа U-1; 13 – натекагель;
 14 – вакуумметр образцовый; 15 – барокамера; 16 – образец;
 17 – электромагнитный клапан EVT307-500;
 18 – форвакуумный насос пластинчато-роторного типа ЗНВР-1Д

Образец (16), представляющий собой медную пластинку с нанесенным покрытием, помещается в барокамеру (15) с кварцевым окном. Откачка воздуха из камеры осуществляется форвакуумным насосом (18), а регулировка и контроль давления – натекателем (13) и вакуумметром (14). Отключение барокамеры от вакуумной системы и подъем давления до атмосферного производится электромагнитным клапаном (17). Температура в барокамере поддерживается с помощью термостата (12), прокачивающего воду через специальный канал в корпусе и дополнительно контролируется термпарой.

Осветительная система возбуждения люминесценции образца состоит из источника излучения (9), кварцевой линзы (8) и зеркала (10). Излучение с освещенной поверхности покрытия образца собиралось объективом «Юпитер-3» (7) на торце световода (3) и передавалось на входную щель спектрофотометра «Колибри» (4). Спектральный состав люминесценции выводился на экран ПК (5).

При снятии временных характеристик излучение световодом передавалось на вход фотоумножителя ФЭУ-83 (2₁), сигнал с которого регистрировался цифровым двухканальным осциллографом TetrónixTDS-1012 (1). Второй канал фиксировал сигнал с другого фотоумножителя ФЭУ-30 (2₂), на который попадала часть излучения от осветителя. Этот сигнал использовался для нормировки сигнала первого канала. Кроме того, использовались светофильтры (11) и (6), чтобы спектрально разделить излучение, которое поглощается покрытием и которое им возбуждается.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

В таблице представлены значения длин волн люминесценции исследованных порфиринов (I – XIV) при возбуждении азотным лазером ($\lambda=337$ нм). Отсутствие в таблице значения длины волны означает, что при данном источнике возбуждения часть соединений не люминесцирует. Чувствительность образцов к давлению оценивалось параметром S_p (отношение интенсивностей люминесценции, измеренных при атмосферном давлении в барокамере и при давлении 10^2 Па). Эта зависимость слабая и недостаточная для практического использования. Значительно лучшие характеристики у платиновых комплексов порфиринов (XV и XVI) [12, 13].

Их высокая кислородная чувствительность – результат долгого времени жизни возбужденного состояния, как правило, от десятков до сотен микросекунд, из-за π - π^* переходов по центру порфиринового кольца [14]. Сильная спин-орбитальная связь существует в результате существенного взаимодействия между d-орбиталями металла Pt (II) и анти-связи π^* -орбиталей порфиринового кольца, которое индуцирует переход подсистемы в триплетное состояние [15, 16]. Этот эффект значительно уменьшает время жизни триплетных состояний и увеличивает выход фосфоресценции, поэтому окружающие молекулы кислорода эффективно тушат люминесценцию люминофоров. В дополнение к их повышенной способности тушиться кислородом, платиновые комплексы легко возбуждаются в видимой области, обладают высоким квантовым выходом люминесценции и большим сдвигом Стокса.

На рис. 3 приведены спектры поглощения для двух синтезированных платиновых порфириновых комплексов.

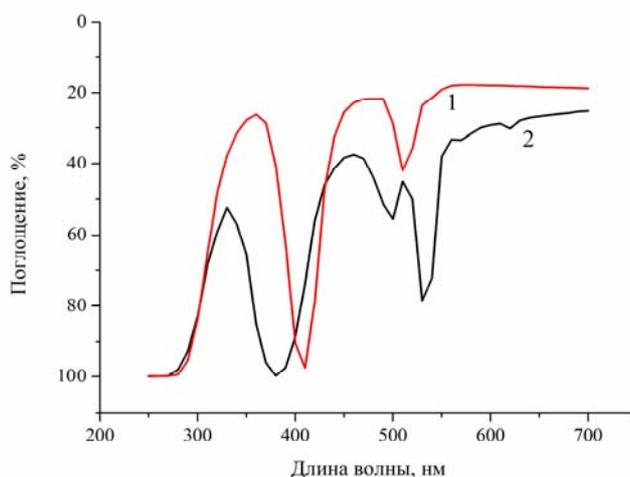


Рис. 3. Спектр поглощения платиновых порфириновых комплексов : 1 – XV, 2 – XVI

Оба комплекса имеют два максимума поглощения в видимом спектре в областях 400 и 500 нм. Полоса поглощения для $\lambda < 300$ нм обусловлена поглощением стеклянными пластинками, используемыми в образцах при съемке спектров на **Lambda 950**.

Люминофор XVI имеет одну из полос поглощения, совпадающую с длиной волны излучения лазера KLM-532, который использовался для возбуждения его фосфоресценции. Спектр излучения его в полимере при облучении этим лазером дан на рис. 4.

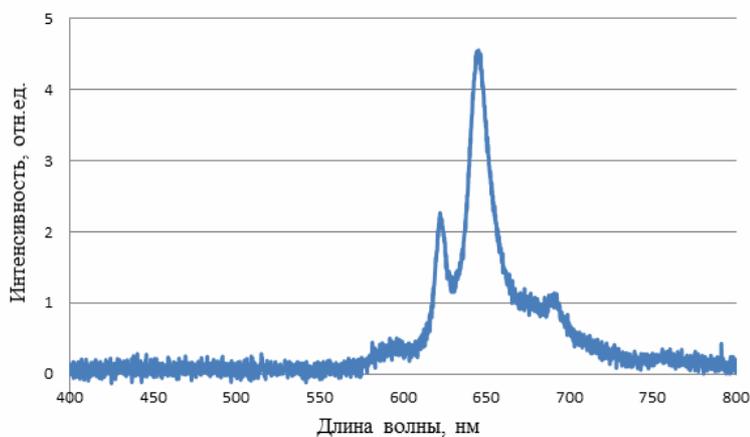


Рис. 4. Спектр излучения соединения XVI

Этот люминофор имеет большой квантовый выход люминесценции (около 90 %) и максимум излучения на длине волны 647 нм, что позволяет легко отделять его от возбуждающего излучения фильтром КС -11 (поз. 5 на рис. 1).

Кинетика тушения люминесценции образца с этим люминофором для двух значений давления регистрировалась при импульсном возбуждении излучением лампы ИШ-5 в сине-зеленой области спектра. Красная область отсекалась фильтром СЗС-3 (поз. 11 на рис. 2). Энергия, падающая на образец, была определена с помощью измерителя «LaserCheckcoherent» и равнялась 3,19 мВт. Длительность свечения лампы составляет примерно 10 мсек, а длительность фосфоресценции в зависимости от давления

может достигать >70 мсек. Временная зависимость затухания люминесценции при разных давлениях показана на рис. 5.

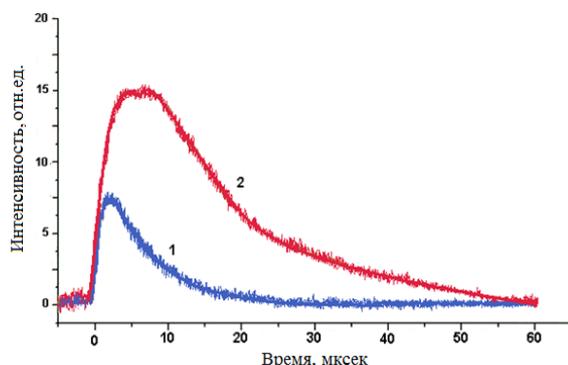


Рис. 5. Кинетика тушения люминесценции люминофора XVI:
1 – при 10^5 Па, 2 – при 10^2 Па

Динамика уменьшения интенсивности люминесценции люминофора в результате диффузии кислорода в слой полимера при ступенчатом повышении давления над поверхностью образца от вакуума (10^2 Па) до атмосферного (10^5 Па) определялась следующим образом. На спектрофотометре «Колибри» записывался спектр люминесценции при вакууме (кривая 1 на рис. 6). После этого электроклапаном (время срабатывания примерно $2 \cdot 10^{-3}$ сек.) барокамера отключалась от вакуумного насоса, и соединялась с атмосферой. Показание вакуумметра падало до нуля за 0,1 сек. Через 8 сек снова записывался спектр (кривая 2), а через 15 сек еще раз (кривая 3). В дальнейшем спектр люминесценции остается неизменным. Это свидетельствует о том, что установилось равновесие между парциальным давлением кислорода над поверхностью покрытия и внутри полимера.

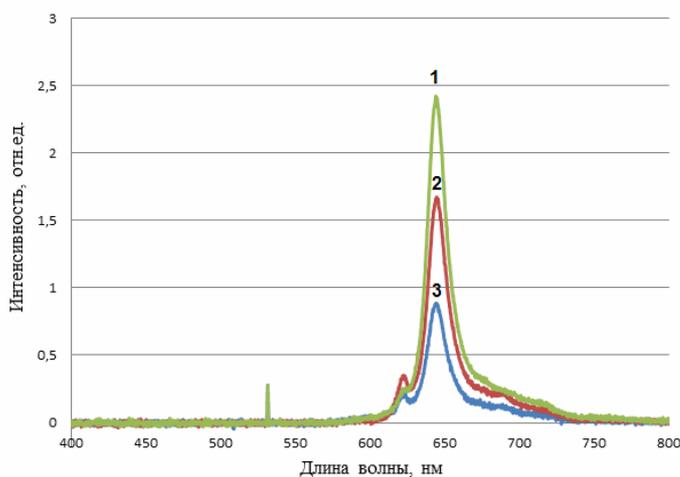


Рис. 6. Динамика тушения люминесценции порфиринового комплекса платины XVI во фторакрилатном полимере (после сброса вакуума):
1 – интенсивность в начальный момент, 2 – интенсивность через 8 сек,
3 – интенсивность через 15 сек

В идеальных условиях люминесцентные сенсоры давления будут реагировать только на изменение концентрации молекул кислорода над поверхностью покрытия, и данные измерения не будут зависеть от других параметров окружающей среды, таких как температура. Но, на самом деле, температурная чувствительность люминофоров является главным источником погрешности в таких измерениях. Температура может влиять на обе составляющие сенсора давления: на люминофор и на матрицу, в которую внедрен этот люминофор. В первом случае это связано с температурным тушением люминесценции, обусловленным изменением интенсивности и амплитуды колебательных процессов в системе, и, как следствие, увеличением числа безызлучательных переходов. В результате понижения температуры происходит значительное увеличение времени отклика такого покрытия и уменьшение интенсивности люминесценции. Другие люминофоры, хоть и в меньшей степени, но, все равно, подвержены влиянию температуры. Во втором случае температура может влиять на матрицу, в которую внедрен люминофор, если в качестве матрицы используется полимер. Во-первых, увеличение или уменьшение температуры влияет на полимерные связи, увеличивая или уменьшая тем самым газопроницаемость покрытия и влияя на время отклика сенсора. Изменение структуры полимера с температурой происходит не мгновенно, что может приводить к гистерезису величины коэффициента диффузии кислорода в полимере.

На рис. 7 приведены температурные зависимости максимумов интенсивности фосфоресценции от давления для люминофора XVI в полимере. Температурный режим сенсорного покрытия в камере (поз. 15 рис. 2) поддерживался с помощью термостата (12), а давление выставлялось натекателем. На каждом режиме регистрировалась кинетика затухания фосфоресценции и определялась величина максимума ее интенсивности.

При увеличении температуры видно, что наибольшее изменение интенсивности люминесценции происходит в области давлений, близких к вакууму. При вакууме (10^2 Па) интенсивность люминесценции и время тушения для различных температур практически одинаковы. В свою очередь при давлении в 1 атмосферу (10^5 Па), интенсивность люминесценции и время тушения для различных температур сильно отличаются.

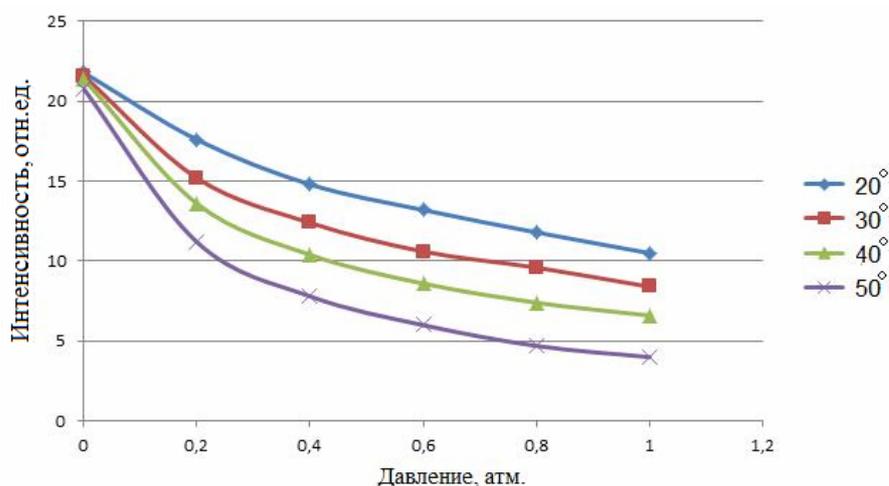


Рис. 7. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции порфиринового комплекса платины XVI во фторакрилатном полимере от давления при различных температурах

Это связано с тем, что порфирины металлов платиновой группы не имеют механизма температурной компенсации за счет образования эксимеров, как у некоторых

люминофоров (например, пирена). Образцы на основе порфиринового комплекса во фторакрилатном полимере показали практически линейное увеличение времени отклика покрытия при уменьшении температуры. Как видно из графиков, при увеличении давления от 10^2 Па до 10^5 Па, уменьшение амплитуды интенсивности и время жизни люминесценции для порфиринового комплекса платины составили около 52 %.

Выводы

Таким образом, синтезированный порфириновый комплекс XVI показал высокую чувствительность к кислороду и хорошо подходит для использования в качестве молекул-зондов в бароиндикаторных сенсорах. Использование сенсоров на основе порфиринов металлов платиновой группы затруднено их сильной зависимостью от температуры. Поэтому существует два способа учета данной температурной зависимости.

Первый, это введение в пленочный сенсор второго люминофора, не чувствительного к давлению, но имеющего обратную температурную зависимость люминесценции в этом же спектральном диапазоне, чтобы компенсировать изменение интенсивности первого от температуры. И последующая программная обработка результатов измерений с заведомо известной калибровочной характеристикой сенсора от давления.

А второй, это создание сенсора, который содержит два люминофора [17]. Первый чувствителен к концентрации молекул кислорода, а второй не чувствителен к давлению, а чувствителен только к температуре. Оба люминофора возбуждаются излучением одной длины волны, но люминесцируют в разных спектральных областях, что обуславливает возможность раздельной регистрации двух изображений, например, при помощи двух камер с соответствующими светофильтрами. И последующая программная обработка результатов измерений с учетом двух калибровочных характеристик давления и температуры. Второй путь предпочтительнее.

Работа выполнена с финансовой поддержкой гранта РФФИ № 10-03-00881а.

Список использованной литературы

1. *Kuzmin M. G., Nemilova M. Yu., Sadovskii N. A. et al. Luminescent Pressure Sensor for quantitative surface flow visualization // 8-th International Symposium on Flow Visualisation. CD, 1998. P. 111.1 – 111.8.*
2. *Kautsky H., Hirsch H. // Z. Anorg. Allg., Chem. 1935. Vol. 222. P. 126 (in German).*
3. *Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. Л. : Химия, 1976. 344 с.*
4. *Березин Б. Д., Ениколопян Н. С. // Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н. С. Ениколопяна. М. : Наука, 1985. С. 7 – 48.*
5. *Березин Д. Б. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М. : Наука, 1978. 280 с.*
6. *Мошаров В. Е. Люминесцентные методы исследования течений газа на поверхности // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 1. С. 5 – 18.*
7. *Puklin C., Carlson B., Gouin S. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 77. P. 2795 – 2804.*
8. *Усольцева Н. В., Аконова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы : дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.*
9. *Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2 (24). С. 28 – 34.*
10. *Быкова В. В., Жарова М. А., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2 (8). С. 98 – 105.*

-
11. *Bykova V., Zharova M. A., Semeikin A. et al. // Proc. of SPIE. 2003. Vol. 5565. P. 46 – 51.*
 12. *Demas J. N., DeGraff B. A. // Anal.Chem. 1991. Vol. 63. P. 829A – 837A.*
 13. *Demas J. N., DeGraff B. A. // J. Chem. Ed. 1997. Vol. 74. P. 690 – 695.*
 14. *Gouterman M. // J. Chem. Ed. 1997. Vol. 74. P. 697 – 702.*
 15. *Gouterman M. The Porphyrins / ed. D. Dolphin. Academic: New York, 1978. Vol. 3. 165 p.*
 16. *Turro N. J. Modern Molecular Photochemistry. University Science Books : Mill Valley, 1991. P. 199 – 321.*
 17. *Fischer L. H., Borisov S. M., Schaeferling M., Klimant I., Wolfbeis O. S. // Analyst. 2010. Vol. 135. P. 1224 – 1229.*

Поступила в редакцию 23.11.2011 г.