

УДК 535.37:539.19:541.14

НОВЫЕ СЕНСОРНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

Е.Г. Ермолина, Р.Т. Кузнецова, Т.А. Солодова, Т.Н. Копылова,
Е.Н. Тельминов, Г.В. Майер, Н.Н. Семенишин*, Ю.В. Коровин*

Томский государственный университет

*Физико-химический институт НАН Украины, г. Одесса

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Изучены фотофизические свойства комплексов тетрафенилпорфирина с редкоземельными ионами Lu(III) и Gd(III) в этанольных растворах, полимерных плёнках на основе политретбутилметакрилата и полистирола и на спрессованной метилцеллюлозе. В отсутствие кислорода обнаружена фосфоресценция комплексов в жидких растворах. Созданы твердотельные материалы, допированные комплексами, изучена их чувствительность к кислороду при температуре 25 °С.

Ключевые слова:

Тетрафенилпорфирин, лантанид, сенсор, кислород.

Key words:

Tetraphenylporphyrine, lanthanide, sensor, oxygen.

Методики определения кислорода в газовых смесях используются в химии, биологии, клиническом анализе и мониторинге окружающей среды. В последние годы активно развивается оптическое направление, позволяющее мобильное определение концентрации кислорода, в основе которого лежит тушение люминесценции органического красителя молекулами O₂ [1, 2].

Металлопорфирины обладают огромным потенциалом в оптической сенсорике, обусловленным значительными величинами молярных коэффициентов экстинкции, продолжительным временем жизни излучения, высокой интенсивностью фосфоресценции и хорошей фотостабильностью. Комплексы порфиринов с Pt и Pd обладают интенсивной фосфоресценцией при комнатной температуре (квантовый выход фосфоресценции до 0,45 для PtOEP в жидком растворе [3]), что делает их наиболее перспективными в области оптического определения концентрации кислорода [4–6]. Однако, поиск соединений, обладающих высокой чувствительностью к кислороду, активно идёт как среди родственных металлопорфиринов, так и среди иных классов соединений, таких как комплексы переходных металлов с органическими лигандами [7] и полициклические ароматические углеводороды [1].

Целью данной работы является исследование сенсорной способности координационных комплексов тетрафенилпорфирина, содержащих ион Lu (III) или Gd (III) в центре макрокольца, ранее не рассматривавшихся в качестве агентов оптического определения кислорода, при внедрении молекул красителя в полимерные пленки и метилцеллюлозу. Объектами изучения служили комплексы тетрафенилпорфирина с ионами Lu (III) и Gd (III) и анионом Cl[–] в качестве аксиального лиганда, синтезированные по методике [8]. Структура соединений показана на рис. 1. Комплексы изучались в этанольных растворах и тонких полимерных пленках различного состава.

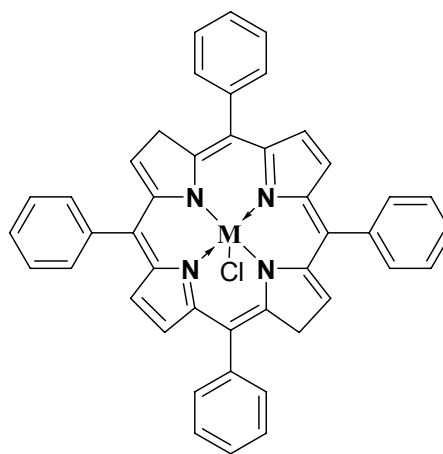


Рис. 1. Структура изученных соединений: ClLuTPP: M=Lu (III); ClGdTPP: M=Gd (III)

Для приготовления полимерных пленок к 1 мл раствора красителя в тетрагидрофуране с концентрацией 10^{–3} моль/л прибавляли 0,1 г полимера, затем пленки наносили на стеклянную подложку методом центрифугирования и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 60 °С. В работе использовались сополимеры третбутилметакрилата или стирола с пропилметакрилатом, содержащим окта (пропилметакрилат) полиэдральный олигомерный силсесквиоксан (POSS) в качестве бокового заместителя в количестве 15 или 25 %: t-Bu POSS-15 и St POSS-15; St POSS-25) (рис. 2). POSS введен с целью повышения проницаемости полимера для молекул исследуемого газа [9, 10]. Для приготовления материала на основе метилцеллюлозы раствор соответствующего комплекса в тетрагидрофуране с концентрацией 10^{–3} моль/л наносили непосредственно на спрессованную в виде таблетки метилцеллюлозу с последующей сушкой на воздухе при 20 °С. Кроме этого, для сравнения были приготовлены пленки на основе метилцеллюлозы. Для этого суспензия, полученная набуханием метилцеллюлозы в растворе соединения в диметилсульфоксиде

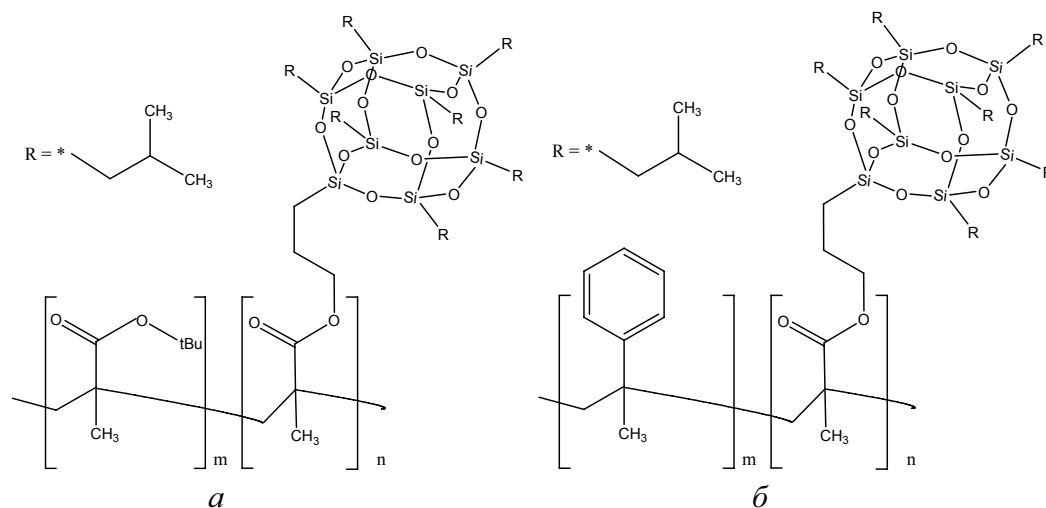


Рис. 2. Структура использованных сополимеров: а) *t*-Bu POSS; б) St POSS

с концентрацией 10^{-3} моль/л в течение недели и последующей обработкой в ультразвуковой ванне, нанесена на стеклянную подложку методом налива, либо *spin-coating* и высушена под вакуумом.

Спектры поглощения и люминесценции измеряли с помощью спектрометра CM-2203 (SOLAR) в обычной модификации, а также со специальным кюветным отделением, позволяющим контролировать состав наполняющего его газа. Установка состоит из устройства формирования потока газовой смеси УФПГС-4, газовой кюветы с исследуемым образцом, размещенной в кюветном отделении спектрометра CM2203, и персонального компьютера. Принцип работы УФПГС-4 заключается в создании потоков исходных газов с заданным объемным расходом и их перемешивании до однородного по составу потока газовой смеси. В устройстве используются регуляторы расхода газов, имеющие большой динамический диапазон регулировки потока и малое время установления заданного значения величины потока. Устройство оснащено USB-интерфейсом и работает под управлением персонального компьютера. С помощью УФПГС-4 можно создавать газовые смеси до 4 компонентов с заданными концентрациями. Основные технические характеристики УФПГС-4 приведены ниже:

- входное давление исходных газов: 0,5...0,6 МПа (5...6 атм);
- выходное давление газовой смеси: 0...0,3 МПа (0...3 атм);
- количество исходных газов: 4;
- диапазон расходов газов: 0,1...1300 см³/мин;
- диапазон концентраций компонентов газовой смеси: от 10 ppm до 10 % (с предварительно разбавленными смесями) от 100 ppm до 100 % с чистыми газами;
- погрешность задания и регулирования состава и расхода газовой смеси: не более 2 %.

В качестве газа-аналита использовался чистый кислород, газа-разбавителя – аргон, подаваемые из баллонов.

Спектры люминесценции растворов при комнатной температуре и температуре жидкого азота изучены с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) с криостатом Optistat DN (Oxford Instruments). Квантовые выходы излучения определялись по стандартной методике с погрешностью 10 % при использовании в качестве эталона ZnTPP [11]. Толщину пленок измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4, она составляла для разных образцов $(0,82...1,02) \pm 0,03$ мкм.

Спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений в этанольных растворах пред-

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства этанольных растворов изученных комплексов, $\lambda_{\text{возб}}=555$ нм

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	Флуоресценция				Фосфоресценция				
		298 К		80 К		298 К		80 К		
		λ , нм	φ	λ , нм	φ	λ , нм	φ	λ , нм	φ	τ , мс
ZnTPP	421 557 597	602 656	0,030	597 653	0,055	–	–	781	0,015	20,0
ClLuTPP	419 550 587	600 644	$2,8 \cdot 10^{-3}$	593 643	0,0052	–	–	761	0,395	2,9
ClGdTPP	422 554 591	648 716	$1,2 \cdot 10^{-3}$	644 711 773	0,0042	776	$1,6 \cdot 10^{-3}$	772	0,061	2,6

ставлены в табл. 1. Замена иона цинка на тяжелый ион вызывает незначительные смещения спектров поглощения и люминесценции. Введение тяжелого иона традиционно изменяет фотофизику молекулы: уменьшается квантовый выход излучения ϕ из S_1 -и увеличивается из T_1 -состояния; сокращается время жизни фосфоресценции τ . Однако для комплекса с Lu квантовый выход фосфоресценции увеличивается почти в 30 раз, в то время как для комплекса с Gd – в 4 раза. По-видимому, относительно низкая эффективность радиационного распада T_1 -состояния в этом соединении обусловлена наличием конкурирующих с излучением фотопроцессов [12], что подтверждается большей величиной квантового выхода фотопревращений ClGdTPP.

Для этанольных растворов комплексов при температуре 25 °С в частично деаэрированном растворе обнаружена остаточная фосфоресценция, которая при напуске воздуха в систему исчезает (табл. 1). Этот факт позволяет рассматривать данные комплексы в качестве возможных активных элементов сенсорной системы для определения кислорода.

Максимумы спектра поглощения комплексов в полимерных пленках претерпевают незначительный bathochromный сдвиг (до 5 нм) и уширение. Несколько уменьшается соотношение интенсивности В- и Q-полос (420 и 560 нм соответственно), отмечаемое многими авторами [4, 6]. Это связано с изменением микроокружения молекул красителя в полимерной пленке по сравнению с раствором. Спектры люминесценции соединений в полимерной пленке и на метилцеллюлозе (рис. 3) близки к люминесценции этанольных растворов (табл. 1).

Основными характеристиками сенсора являются время отклика системы на поступление аналита, область определяемых концентраций, и в первую очередь – чувствительность к аналиту, определяемая для оптических сенсоров отношением I_0/I_{100} , где I_0 и I_{100} – интенсивность люминесценции при 0 и 100 % аналита, соответственно [1]. Величина чувствительности к кислороду для изученных материалов, допированных ClGdTPP и CLLuTPP, при-

ведена в табл. 2 с погрешностью 3 %. Результаты для пропитанной метилцеллюлозы и пленок на ее основе совпадают в пределах погрешности.

Таблица 2. Чувствительность к кислороду (I_0/I_{100}) для различных материалов, допированных ClGdTPP или CLLuTPP

Соединение	Матрица	Толщина пленки, мкм	I_0/I_{100}
ClGdTPP	tBu-POSS15	1,02	4,2
	St-POSS15	1,01	2,9
	St-POSS25	>1	2,6
	Метилцеллюлоза		2,9
CLLuTPP	tBu-POSS15	0,91	4,9
	St-POSS15	0,82	3,5
	St-POSS25	>1	7,7
	Метилцеллюлоза		40,0

Приведенные в табл. 2 значения I_0/I_{100} позволяют надежно регистрировать присутствие и отсутствие кислорода в измерительной камере. Для CLLuTPP в материалах на основе метилцеллюлозы ($I_0/I_{100}=40$), по-видимому, за счет увеличения их проницаемости эти значения близки к лучшим результатам, полученным для PdOEP (189) и PtOEP (83) [1] в органически модифицированных золь-гель-пленках. Полученные материалы отличаются короткое время отклика (рис. 4, а): 1,5 с, попадающее в интервал 0,04...35,0 с [1].

Оптическое определение концентрации кислорода основано на физическом тушении фосфоресценции красителя молекулами кислорода, подчиняющееся уравнению Штерна–Фольмера:

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[O_2],$$

где I_0 и I – интенсивность люминесценции в отсутствии кислорода и при концентрации кислорода $C_{O_2}=[O_2]$, K_{SV} – константа тушения Штерна–Фольмера. Для разбавленных растворов зависимость I_0/I от концентрации тушителя при отсутствии агрегации тушителя линейна. На практике это не всегда выполняется, особенно при использовании тонких пленок. Это обусловлено микрогетерогенностью

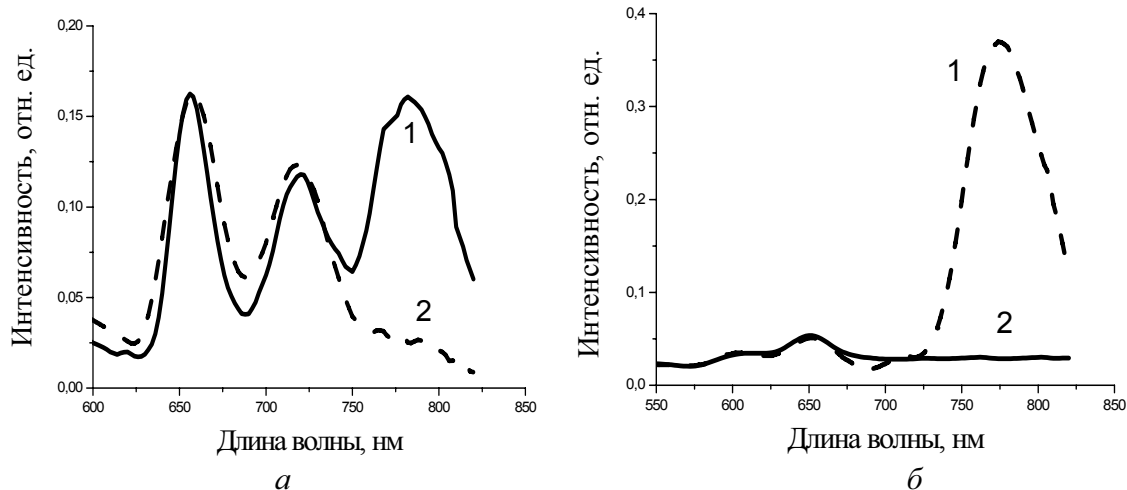


Рис. 3. Спектры люминесценции: а) для ClGdTPP на пленке tBu-POSS15 и б) для CLLuTPP на метилцеллюлозе в атмосфере аргона – 1 и кислорода – 2, $\lambda_{exc} = 420$ нм

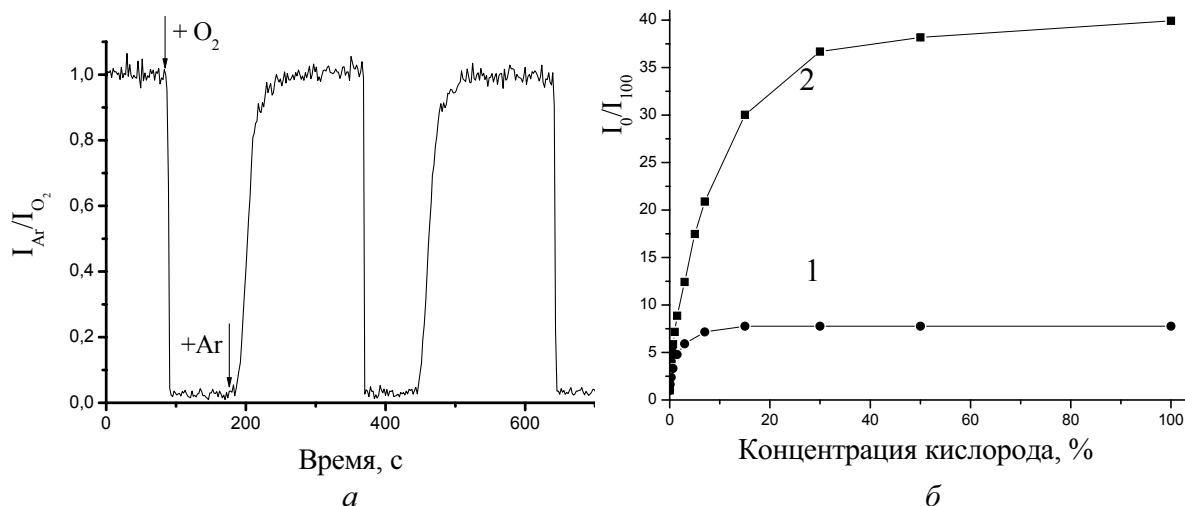


Рис. 4. Время отклика и изменение интенсивности флуоресценции а) для CILuTPP на метилцеллюлозе и б) зависимость Штерна–Фольмера для CILuTPP в пленке tBu-POSS15 – 1 и на метилцеллюлозе – 2.

матрицы и, следовательно, неравной доступностью молекул красителя тушителю.

Для полученных нами материалов зависимость Штерна–Фольмера (рис. 4, б) отклоняется от линейной при концентрациях порядка 40 % O_2 для CIGdTPP и 10 % для CILuTPP. При этом зависимость выходит на насыщение при меньшей концентрации кислорода для полимерных пленок по сравнению с более проницаемой для кислорода метилцеллюлозой вследствие полного тушения доступных молекулам кислорода триплетно-возбужденных комплексов.

Выводы

Исследованные координационные комплексы CILuTPP и CIGdTPP обладают интенсивной флю-

оресценцией в этанольных растворах благодаря высокому выходу интерконверсии за счет эффекта внутреннего тяжелого атома. Впервые изучена чувствительность к кислороду твердотельных материалов, допированных этими соединениями. Чувствительность к кислороду полимерных пленок на основе метилцеллюлозы, содержащих указанные соединения в качестве сенсорного агента, достигает 40, что позволяет рекомендовать CILuTPP и CIGdTPP в качестве новых доступных соединений для оптического определения кислорода.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» в 2009–2013 гг., ГК № 02.740.11.0444, № П1128, № П565, № П64, НШ-4297.2010.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X., Chen H., Zhao Y., Chen X., Wang X. Optical oxygen sensors move towards colorimetric determination // Trends in Analytical Chemistry. – 2010. – V. 29. – № 4. – P. 319–338.
2. Петрухин О.М., Максименко О.О. Сенсоры в аналитической химии // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 4. – С. 3–6.
3. Evans R., 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. – V. 250. – № 15–16. – P. 2093–2126.
4. Amao Y., Miyashita T., Okura I. Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrins immobilized in poly (isobutylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate) film // Analytica Chimica Acta. – 2000. – V. 421. – № 2. – P. 167–174.
5. Basu B.J. Optical oxygen sensing based on luminescence quenching of platinum porphyrin dyes doped in ormosil coatings // Sensors and Actuators B. – 2007. – V. 123. – № 1. – P. 568–577.
6. Tripathi V.S., Lakshminarayana G., Nogami M. Optical Oxygen Sensors Based on Platinum Porphyrin Dyes Encapsulated in ORMOSILS // Sensors and Actuators B. – 2010. – V. 147. – № 2. – P. 741–747.
7. Amao Y. Probes and polymers for optical sensing of oxygen // Microchim. Acta. – 2003. – V. 143. – № 1. – P. 1–12.
8. Gouterman M., Schumaker C.D., Srivastava T.S., Yonetani T. Absorption and luminescence of yttrium and lanthanide octaethylporphyrin complexes // Chem. Phys. Lett. – 1976. – V. 40. – № 3. – P. 456–461.
9. Massera E., Castaldo A., Quercia L., Di Francia G. Fabrication and characterization of polysilsesquioxanes nanocomposites based chemical sensor // Sensors and Actuators B. – 2008. – V. 129. – № 1. – P. 487–490.
10. Li G., Wang L., Ni H., Pittman C.U. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. – 2001. – V. 11. – № 3. – P. 123–155.
11. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семеншин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция свободных оснований комплексонат-замещенных производных тетрафенилпорфирина и их комплексов с лютецием // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – № 5. – С. 387–392.
12. Radzki S., Giannotti C. Photochemical reaction of gadolinium (III) tetraphenylporphyrin in toluene solution containing an electron acceptor or donor // Journal of Photochemistry and Photobiology A. – 1994. – V. 80. – № 1–3. – P. 257–264.

Поступила 10.03.2010 г.