

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.165

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
МЕЗОПОРФИРИНАТА МЕДИ(II) В ПЛЕНКЕ ПОЛИСТИРОЛА  
И НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ  $Al_2O_3$

© 2023 г. А. Ю. Чернядьев<sup>а, \*</sup>, В. А. Котенев<sup>а</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: chernyadyev@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023 г.

После доработки 22.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Получен диэтил-мезопорфиринат меди(II) **CuMP**, а также люминесцентные материалы на его основе – пленки **CuMP** в полистироле и микрочастицы оксида алюминия, покрытые слоем **CuMP**. Проведен анализ изменения спектров фотолюминесценции новых материалов в диапазоне температур 77–298 К. Установлено, что при изменении температуры в спектрах фотолюминесценции **CuMP** в полистироле изменяется соотношение интенсивности фосфоресценции с триплетных электронных уровней  $^2T_1$  и  $^4T_1$  и наблюдается сдвиг спектров по закону Стокса. В спектрах люминесценции **CuMP**, адсорбированного на поверхности микрочастиц  $Al_2O_3$ , при изменении температуры также наблюдается изменение соотношения интенсивности эмиссии с уровней  $^2T_1$  и  $^4T_1$ , однако вместе с этим наблюдается антистоксов сдвиг фосфоресценции с уровня  $^2T_1$ . Проведен анализ кинетики затухания, спектров фосфоресценции **CuMP** красителя в композиционных материалах, которые обладают свойствами люминесцентных сенсоров температуры.

DOI: 10.31857/S0044185623700791, EDN: AFSEKW

ВВЕДЕНИЕ

Методы контроля температуры, несмотря на множество существующих методик ее измерения, продолжают развиваться и в настоящее время, поскольку возникла необходимость контролировать температуру не только на макроуровне, но и в микро- и нанофрагментах таких объектов, как частицы катализаторов, функциональные элементы современных микросхем, биологических микрообъектов – клеток и внутриклеточных функциональных структур [1–5]. Ранее нами было показано, что порфиринаты палладия(IV) или родия(III) со средним по величине эффектом “тяжелого атома” [6], могут работать как люминесцентные сенсоры температуры в пленке полистирола за счет изменения соотношения интенсивностей переходов флуоресценции и фосфоресценции [7, 8]. Также были разработаны сенсоры температуры на основе производных

тетрафенилпорфирината меди(II), которые обладают значительным температурным ходом времени жизни фосфоресценции [9, 10]. Например, для тетрафлуоренилпорфирината меди(II) время жизни составляет 344 мкс при температуре 77 К, а при температуре 298 К – 5 мкс [9]. На основе полусинтетических порфиринатов меди(II) и ванадила были разработаны сенсоры температуры, в молекулах которых происходит изменение соотношения интенсивности фосфоресценции с триплетных уровней  $^2T_1$  и  $^4T_1$  (схема (1)) при изменении температуры [11, 12]. Также было показано, что в процессе электровозбуждения этиопорфирината меди(II) интенсивности фосфоресценции молекул с триплетных уровней  $^2T_1$  и  $^4T_1$  изменяются с температурой аналогично тому, как это происходит при фотовозбуждении этиопорфирината меди(II).

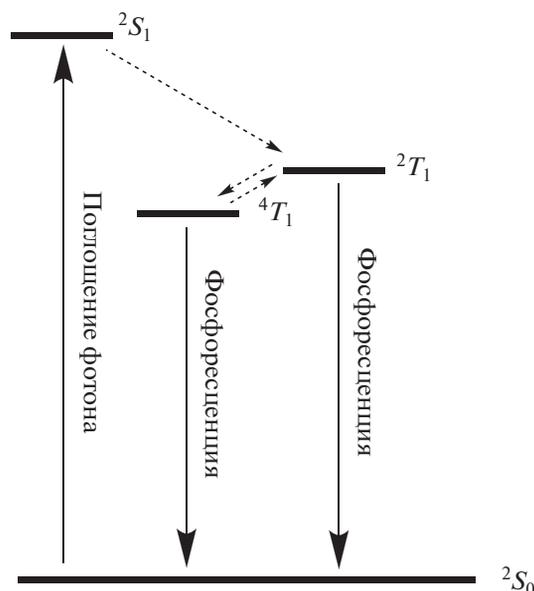


Схема 1. Фотофизические процессы в молекулах полусинтетических порфиринов меди(II) и ванадила [12].

Однако указанные люминесцентные сенсоры на основе порфиринов металлов активны только в условиях защиты молекул комплексов от контактов с кислородом воздуха в толстой пленке полистирола или же в составе многокомпонентного слоя OLED – устройства [12]. В данной работе был получен мезопорфиринат меди(II), проведен сравнительный анализ характеристик люминесценции и температурной зависимости спектров люминесценции мезопорфирината меди(II) в пленке полистирола и при нанесении красителя на поверхность адсорбента – микрочастиц нейтрального оксида алюминия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мезопорфиринат меди(II) **CuMP** был получен исходя из свободного основания мезопорфирина

**H2MP** и ацетата меди(II) (схема (2)) в смеси растворителей хлористый метилен/этанол после 30 мин кипячения реакционного раствора. Полноту прохождения реакции оценивали по данным ЭСП проб. Строение полученного соединения было установлено по данным MALDI TOF масс-спектрометрии и ЭСП. В масс-спектре MALDI TOF полученного комплекса наблюдался сигнал молекулярного иона при  $m/z = 683$  с изотопным распределением, близко соответствующим рассчитанному для соединения **CuMP**. В ЭСП мезопорфирината меди(II) **CuMP** в пленке полистирола наблюдались характерные для комплексов металлов с порфиринами полосы Сорэ с максимумом поглощения при 403 нм, а также две  $Q$ -полосы с максимумом поглощения при 525 и 564 нм. Выход целевого продукта составил 96% от теоретического (экспериментальная часть).

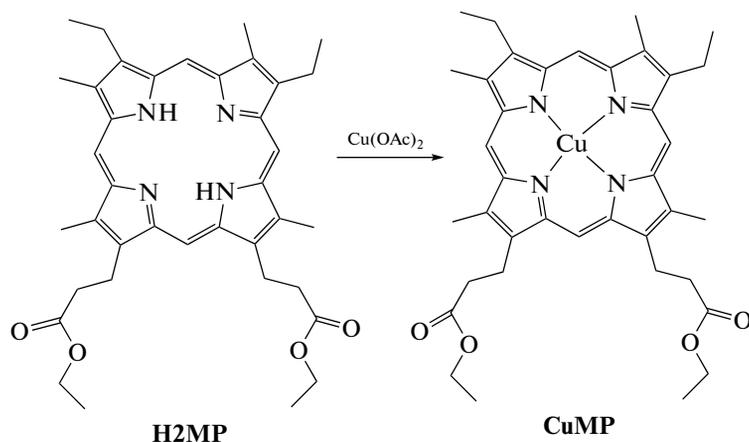
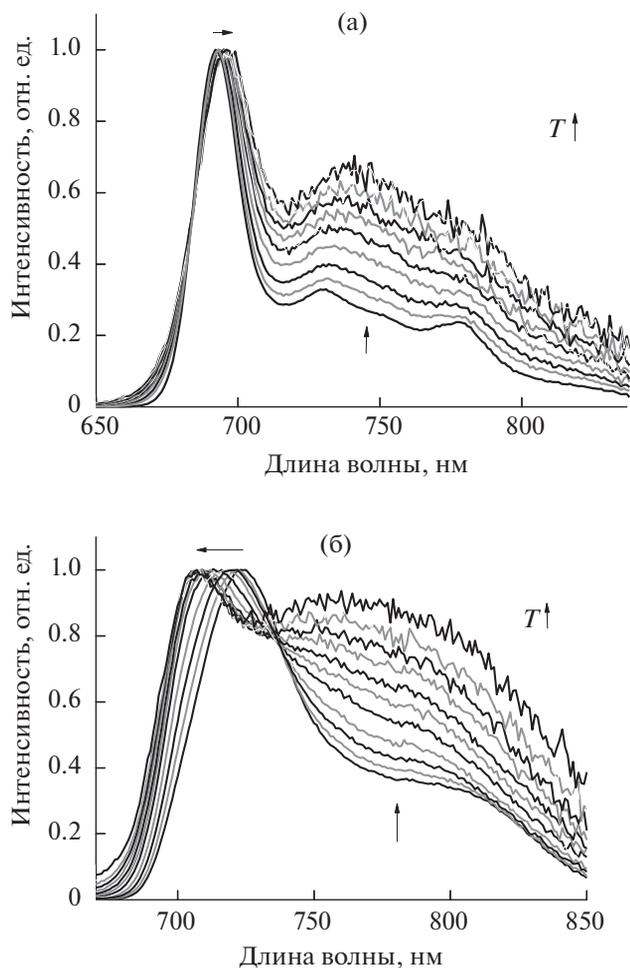
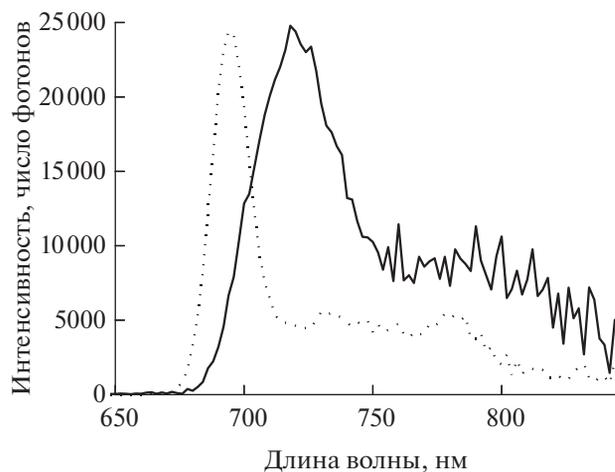


Схема 2. Синтез этилового эфира мезопорфирината меди **CuMP**.



**Рис. 1** . Изменение спектров фотолюминесценции: (а) **CuMP** в пленке полистирола при нагревании от 77 до 298 К. Спектры регистрировали с интервалом около 7 мин после удаления жидкого азота из прозрачного внизу сосуда Дьюра с образцом, помещенным в кварцевый капилляр. (б) **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия, при нагревании от 77 до 298 К. Спектры регистрировали с интервалом около 5 мин после удаления жидкого азота из прозрачного сосуда Дьюра с образцом, помещенным в кварцевый капилляр.

В спектрах люминесценции мезопорфирина меди(II) **CuMP** в пленке полистирола при 298 К наблюдались переходы эмиссии в красной видимой и ближней ИК-области. При охлаждении образца до температуры жидкого азота (77 К) наблюдалось изменение соотношения интенсивности переходов эмиссии, которые, по-видимому, реализуются с уровней  $^2T_1$  и  $^4T_1$  на основной уровень  $^2S_0$  (схема (1)) аналогично тому, как это наблюдалось у этиопорфирина меди(II) [12] и у других полусинтетических порфиринов меди(II) [11]. Также наблюдалось уменьшение ширины полос эмиссии с некоторым сдвигом в синюю область при охлаждении образца **CuMP** в

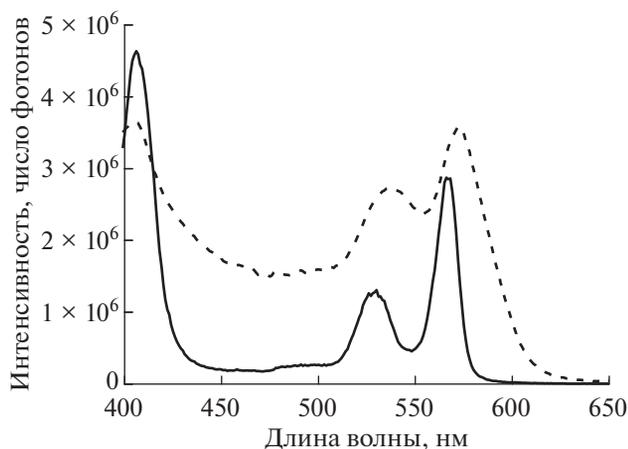


**Рис. 2** . Спектр фосфоресценции **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия (сплошная линия) и спектр фосфоресценции **CuMP** в пленке полистирола при 77 К (линия точками). Время задержки 100 мкс после вспышки лампы, окно времени регистрации сигнала – 800 мкс.

пленке полистирола (рис. 1), которое вызвано уменьшением заселенности колебательных спутников электронных переходов, и относится к характерным изменениям полос эмиссии в спектрах люминесценции практически любых люминофоров [13, 14] за исключением тех, в спектрах которых наблюдаются антистоксовы сдвиги различной природы [15, 16].

Времена жизни фосфоресценции, измеренные при температуре 77 и 298 К для образцов **CuMP** в пленке полистирола, составили 98 и <5 мкс соответственно. Можно отметить, что кривые затухания оказались близкими по форме для измерений, проведенных при разных длинах волн наблюдения спада эмиссии – 702, 740, 790 нм. Спектр фосфоресценции (рис. 2), измеренный при 77 К с задержкой 100 мкс, оказался очень похожим на спектр фотолюминесценции, измеренный в стационарном режиме – при непрерывном свечении лампы возбуждения. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что эмиссия молекул **CuMP** в пленке полистирола имеет полностью фосфоресцентную природу, как это наблюдалось и у других полусинтетических порфиринов меди(II) и ванадила, для которых также не было обнаружено переходов быстрой флуоресценции  $^2S_1 \rightarrow ^2S_0$  [11, 12, 17].

Спектр возбуждения люминесценции **CuMP** в пленке полистирола оказался близким по форме к ЭСП, в нем также наблюдалась полоса Сорэ и две Q-полосы (рис. 3). Но при этом спектр фотолюминесценции значительно сдвинут в красную область относительно крайней правой Q-полосы в ЭСП и спектре возбуждения люминесценции (табл. 1, рис. 1), что дополнительно подтверждает



**Рис. 3.** Спектр возбуждения люминесценции **CuMP** в полистироле (сплошной линией) и **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия (прерывистой линией) при температуре 77 К.

отсутствие переходов флуоресценции в молекулах **CuMP**, так как спектр флуоресценции обычно пересекается с крайней правой полосой поглощения в ЭСП и часто оказывается зеркально симметричным по отношению к крайней правой полосе поглощения в шкале  $\text{см}^{-1}$  [13, 14].

Было установлено, что соединение **CuMP** проявляет люминесцентные свойства не только в пленке полистирола, но и при адсорбции на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия при температуре 298 К в присутствии кислорода воздуха (рис. 1). Можно отметить, что при нанесении на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия или оксида кремния ранее полученных нами люминесцентных сенсоров температуры – порфирина палладия(IV) [7] и родия (III) [8] наблюдалось полное тушение переходов фосфоресценции кислородом воздуха при сохранении переходов флуоресценции, из-за чего краситель полностью терял свойства люминесцентного сенсора температуры в данных условиях. Тетракраун- и тетрафлуоренилпиррофинаты меди(II) – соединения, которые проявляли свойства люминесцентных сенсоров температуры по изменению времени жизни фосфоресценции

(кинетики затухания фосфоресценции) в пленке полистирола [9, 10], при адсорбции на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия или оксида кремния также теряли сенсорные свойства, по-видимому, из-за сильного тушения фосфоресценции молекулами кислорода воздуха.

Спектры фотолюминесценции **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия, оказались значительно уширенными по сравнению со спектрами **CuMP** в полистироле. При нагревании от 77 до 298 К образца **CuMP**, адсорбированного на поверхность микрочастиц нейтрального оксида алюминия, также наблюдалось изменение соотношения интенсивности переходов фосфоресценции с максимумом 724 и 784 нм, как и в случае **CuMP** в полистироле. При этом изменение соотношения интенсивности переходов эмиссии оказалось более значительным для образца **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и составило 0.38 при температуре 77 К, 0.92 при температуре 298 К (рис. 1б, табл. 1), в то время как для образца **CuMP** (полистирол) эти значения составили 0.33 при температуре 77 К и 0.68 при температуре 298 К (рис. 1а, табл. 1). Такое различие температурного хода интенсивности полос эмиссии в образцах **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и **CuMP** (полистирол) может быть связано с тем, что переход  $^2T_1-^2S_0$  тушится сильнее кислородом воздуха по сравнению с  $^4T_1-^2S_0$  переходом. Изменения спектров в обоих образцах **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и **CuMP** (полистирол) воспроизводятся при повторном охлаждении и дальнейшем нагревании от 77 К до 298 К. Интересным экспериментальным наблюдением оказался антистоксов сдвиг полос эмиссии в спектрах **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при нагревании от 77 до 298 К, в то время как для образца **CuMP** (полистирол) наблюдался обычный стоксов сдвиг полос эмиссии. Вероятно, и более высокая полуширина полос эмиссии образца **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), и антистоксовый сдвиг связаны с поляризующим влиянием полей поверхности микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , несущей группы Al–OH и Al–O–Al, на молекулы красителя, которые под разным углом связываются с поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а поля поверхности и адгезия молекул красителя также изменяются при изменении температуры. Таких эффектов, очевидно, нет в образце **CuMP**

**Таблица 1.** Сравнение характеристик люминесцентного свечения (фосфоресценции) мезопорфирина меди **CuMP** в полистироле и при адсорбции на поверхность микрочастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 77 и 298 К

Образец	Спектр возбуждения люм. при 77 К, $\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 77 К, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 298 К, нм	Время жизни фосфоресценции при 77 К, мкс	Время жизни фосфоресценции при 298 К, мкс
<b>CuMP</b> в полистироле	404, 526, 565	692, 730, 778	696, 741	98	<5*
<b>CuMP</b> на $\text{Al}_2\text{O}_3$	403, 536, 572	724, 784	706, 760	57	<5*

\* Точность измерения коротких времен жизни с помощью фосфориметра ограничена скоростью затухания лампы-вспышки.

(полистирол). Спектр фосфоресценции (рис. 2) и спектр возбуждения люминесценции **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 3) также значительно уширены и смещены в красную область по сравнению со спектрами **CuMP** (полистирол). Анализ кинетики затухания фосфоресценции **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показал, что время жизни при температуре 77 К сокращается до 57 мкс по сравнению с 98 мкс в полистироле, а при температуре 298 К оценивается величиной <5 мкс (табл. 1).

Подводя итог проведенному исследованию, можно отметить, что образец **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) проявляет более выраженные термосенсорные свойства по изменению спектров люминесценции по сравнению с образцом **CuMP** (полистирол), поскольку температуру можно оценивать одновременно по антистоксовому сдвигу полос эмиссии в спектре люминесценции и по изменению отношения интенсивности полос эмиссии. Однако образец **CuMP** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) не может длительно подвергаться воздействию света в присутствии кислорода воздуха, так как медленно деградирует в таких условиях за счет процесса генерации синглетного молекулярного кислорода, что является характерным свойством порфиринов, хлоринов и фталоцианинов [18–20].

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

Спектры фотолюминесценции были измерены на приборе Флуоролог 3 фирмы Хорисба (источник возбуждающего света – ксеноновая лампа с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера, канал регистрации – ФЭУ R928 с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера). Кривые затухания фосфоресценции и спектры фосфоресценции регистрировали с помощью фосфориметра и ксеноновой лампы-вспышки в качестве источника возбуждающего света. Кривые затухания фосфоресценции анализировали с помощью программы FluoroEssence для вычисления значений времени жизни фосфоресценции. Электронные спектры поглощения измеряли на приборе Lambda 35 фирмы Perkin Elmer. Масс-спектры регистрировали на приборе Ultraflex (Bruker Daltonics) MALDI TOF без использования матрицы. Все указанные измерения проводили на приборах Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

В работе использовали нейтральный оксид алюминия для хроматографии с диаметром частиц 50–200 мкм фирмы ACROS, полистирол, толуол, хлороформ фирмы Sigma-Aldrich, хлористый метилен, ацетат меди марки чда. Свободное основание диэтилового эфира мезопорфирина было получено этерификацией дикарбокси-мезопорфирина фирмы Sigma-Aldrich. Строение

и чистота соединения **H2MP** были подтверждены методами  $^1\text{H}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и ЭСП.

### *Синтез мезопорфирина меди(II) (CuMP)*

К раствору 9 мг (0.0144 ммоль) мезопорфирина **H2MP** в 20 мл хлористого метилена добавляли 12 мл насыщенного раствора ацетата меди(II) в 96% этаноле. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 30 минут, закрыв колбу с реакционным раствором асбестовой тканью для защиты от лучей видимого света. Раствор охлаждали до 22°C, растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метилене, кристаллы ацетата меди(II) отделяли фильтрованием. Раствор мезопорфирина меди в хлористом метилене переносили на хроматографическую колонку с основным оксидом алюминия и элюировали сначала хлористым метиленом для удаления следов свободного порфирина, а затем 0.1% раствором ацетона в хлористом метилене для выделения фракции мезопорфирина меди. Растворители удаляли в вакууме, продукт сушили. Выход мезопорфирина меди(II) **CuMP** составил 9.5 мг (96% от Теор.).

Спектр MALDI TOF ( $m/z$ , I%): 683 (100.0), 685 (44.4), 684 (41.3).

ЭСП в пленке полистирола,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 403, 525, 564.

### *Приготовление образца CuMP в полистироле*

1 мл молярного раствора **CuMP** в хлороформе смешивали с раствором 0.25 г полистирола в 5 мл деаэрированного толуола. Раствор упаривали в вакууме, полученную пленку мезопорфирина меди в полистироле сушили в вакууме для удаления следов растворителей. Из полученной пленки вырезали прямоугольную пластинку размером 3 × 3 × 20 мм и покрывали ее дополнительным слоем вязкого раствора полистирола в толуоле и высушивали в вакууме. Полученный цилиндрический образец диаметром около 5 мм помещали в кварцевую ампулу цилиндрической формы с внутренним диаметром 5 мм.

### *Получение микрочастиц нейтрального оксида алюминия, покрытых слоем адсорбированного мезопорфирина меди(II) CuMP*

0.5 мл  $2 \times 10^{-4}$  молярного раствора **CuMP** в хлористом метилене наносили на слой смоченных хлористым метиленом 5 мл микрочастиц оксида алюминия, помещенных на стеляный фильтр. После адсорбции **CuMP** добавляли 1 мл хлористого метилена для того чтобы красная зона **CuMP** начала двигаться немного вниз в процессе хроматографии. Удаляли растворитель в вакууме.

Зону красного цвета отделяли от остальных частиц оксида алюминия и сушили в вакууме при 25°C при защите от прямых солнечных лучей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moßhammer M., Brodersen K.E., Kühl M., Koren K.* // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. P. 126.
2. *Wang X.D., Wolfbeis O.S., Meier R.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7834–7869.
3. *Hemmer E., Acosta-Mora P., Méndez-Ramos* // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. P. 4365–4392.
4. *Dramićanin M.D.* // *Methods Appl. Fluoresc.* 2016. V. 4. P. 042001.
5. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. P. 1801239.
6. *Соловьев К.Н., Борисевич Е.А.* // *Успехи физических наук.* 2005. Т. 175. № 3. С. 247.
7. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2015. Т. 51. С. 609.
8. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2019. Т. 55. С. 635.
9. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. С. 817.
10. *Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. С. 403.
11. *Чернядьев А.Ю., Цивадзе А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. С. 750.
12. *Chernyadyev A.Y., Aleksandrov A.E., Lypenko D.A., Tsivadze A.Y.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 10961.
13. *Паркер С.* *Фотолюминесценция растворов.* М.: Мир, 1972. 510 с.
14. *Лакович Дж.* *Основы флуоресцентной спектроскопии.* М.: Мир, 1986. 496 с.
15. *Baranova K.F., Titov A.A., Smol'yakov A.F.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6869.
16. *Hasegawa Y., Kitagawa Y.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 7494–7511.
17. *Jeoung S., Kim D.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 315.
18. *Gradova M.A., Gradov O.V., Lobanov A.V.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 345.
19. *Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Vyalba F.Y.* // *Pharmaceutics.* 2023. V. 15. P. 269.
20. *Lima E., Reis L.V.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 5092.