

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛЮТЕЦИЯ(III) С 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ**М. П. Цвирко^{1*}, Б. Калота^{1*}, А. Микус², С. Островский²**

УДК 535.372+535.373

¹ Университет им. Яна Длугоша в Ченстохове,

42-200, Ченстохова, Польша; e-mail: m.tsvirko@ajd.czest.pl; bartek.kalota@wp.pl

² Варшавский технологический университет, 00-664, Варшава, Польша

(Поступила 20 апреля 2020)

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства новых комплексов хлор—лютеций(III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином и его мононитрофенилпроизводным, имеющим пара-нитрогруппу в одном из мезофенильных колец. При 77 К комплексы показывают слабую флуоресценцию ($\varphi_{\text{фл}} = 5 \cdot 10^{-4}$) и умеренную фосфоресценцию ($\varphi_{\text{фосф}} = 3 \cdot 10^{-2}$), а также фосфоресценцию при комнатной температуре. Тип экстралиганда (монодетантный — хлор, бидетантный — ацетилацетонат) и присутствие электронодонорной NO_2 -группы в мезофенильном кольце не оказывают заметного влияния на фотофизику Lu(III)-порфиринов. Спектр фосфоресценции комплексов смещен в длинноволновую область, а времена жизни фосфоресценции (2800—3100 мкс) больше, чем для известных сенсоров кислорода — Pt(II)- или Pd(II)-порфиринов. Оценен предел определения кислорода в растворах по тушению фосфоресценции Lu(III)-порфиринов.

Ключевые слова: порфирины, комплексы лютеция, неорганический аксиальный лиганд, сенсор кислорода, флуоресценция, фосфоресценция.

The spectral-luminescent properties of new complexes of chloro-lutetium(III) with 5,10,15,20-tetraphenylporphin and its mono-nitrophenyl derivative having a para-nitro group in one of the meso-phenyl rings were studied. The studied complexes show weak fluorescence ($\varphi_{\text{fl}} = 5 \cdot 10^{-4}$) and moderate phosphorescence ($\varphi_{\text{phosph}} = 3 \cdot 10^{-2}$) and also phosphorescence at room temperature at 77 K. The type of an extra ligand (monodentate — chlorine and bidentate — acetylacetonate) as well as the presence of electron-withdrawing NO_2 group in the meso-phenyl ring have no appreciable effect on photophysics of Lu(III) porphyrins. The phosphorescence spectrum of the studied complexes is shifted to the long-wavelength region, and the phosphorescence lifetimes are longer (2800—3100 μs) than those of the known oxygen sensors — Pt(II)- or Pd(II)-porphyrins. The value of the oxygen determination limit in solutions was estimated from the quenching of the phosphorescence of the studied Lu(III) porphyrins.

Keywords: porphyrins, lutetium complexes, inorganic axial ligand, oxygen sensing, fluorescence, phosphorescence.

Введение. В последние десятилетия возрастает интерес к практическому использованию лантанид(III)-порфиринов [1—4]. Ранее применения были основаны главным образом на f - f -люминесценции Yb(III)-, Nd(III)- и Er(III)-порфиринов в ближней ИК-области (БИК). Квантовый выход f - f -люминесценции этих комплексов сравнительно мал (0.1—0.5 %) [5, 6]. Новые возможности открывают молекулярная π - π^* -флуоресценция и фосфоресценция Lu(III)- и Gd(III)-порфиринов, не обладающих f - f -люминесценцией. Молекулярная люминесценция Lu(III)- и Gd(III)-порфиринов привлекательна для аналитических применений из-за большого (~180 нм) стоксова сдвига и достаточно высокого

STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF LUTETIUM(III)-COMPLEXES WITH 5,10,15,20-TETRAPHENYLPORPHIN AND ITS DERIVATIVES**M. P. Tsvirko^{1*}, B. Kalota^{1*}, A. Mikus², S. Ostrowski²** (¹ Jan Długosz University in Czestochowa, Czestochowa, 42-200, Poland; e-mail: m.tsvirko@ajd.czest.pl; bartek.kalota@wp.pl; ² Warsaw University of Technology, Warsaw, 00-664, Poland)

квантового выхода БИК-флуоресценции при комнатной температуре [7—10]. Кроме того, порфириновый лиганд допускает многочисленные модификации структуры комплекса и, соответственно, гибкое регулирование фотофизических и химических свойств хелата, что открывает новые возможности для дизайна люминофоров-сенсоров кислорода для различных применений.

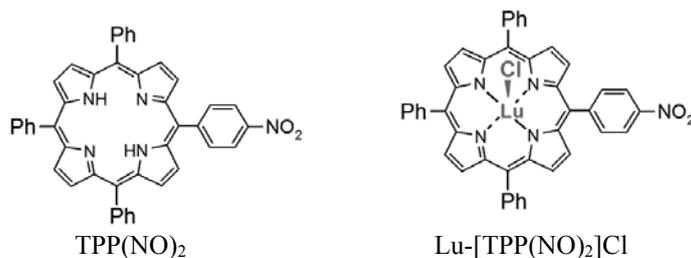
Лантанид(III)-порфирины обычно включают в себя монодетантный, бидетантный или тридетантный аксиальный лиганды, такие как хлор, ацетилацетонат (асас) или гидро-трис((1-пиразолил) борат (Tr) соответственно [2]. В случае БИК-люминесцентных лантанид(III)-порфиринов (Yb(III), Nd(III), Er(III)) бидетантный или тридетантный аксиальный лиганды часто используются для предотвращения присоединения молекул растворителя, например H₂O, к иону Ln³⁺ [4]. Для Ln(III)-порфиринов, имеющих монодетантный аксиальный лиганд, на основании определения их структуры сделан вывод, что молекула растворителя (ДМФ или ТГФ) может входить в координационную сферу иона Ln³⁺ [1, 2]. Фосфоресцирующие мезозамещенные Lu(III)- и Gd(III)-порфирины, содержащие асас как аксиальный лиганд, исследованы в [8—10].

Известно [11, 12], что присоединение различных аксиальных лигандов к иону металла, включая дополнительное комплексообразование в полярных растворителях, может изменить фотофизику диамагнитных металлопорфиринов (Mg(II) или Ir(III)). Поскольку ионы Ln³⁺ имеют высокие координационные числа КЧ = 6—12, представляет интерес исследовать влияние типа экстралиганда на люминесценцию Lu(III)-порфиринов. Кроме того, присоединение нитрогруппы непосредственно к порфириновому макроциклу даже на мезофенильных кольцах свободных оснований порфиринов или Zp-порфиринов, как правило, тушит их люминесценцию [13—16]. Однако не ясно, может ли нитрогруппа влиять на фотофизику Lu(III)-порфиринов.

5,10,15,20-Тетрафенилпорфин (TPP) — универсальная и популярная базовая структура для синтеза основанных на тетрапиррольном макроцикле материалов. Для большинства синтезированных лантанид(III)-порфиринов заместители распределяются симметрично на всех фенильных кольцах. С биомедицинской целью обычно используются мезозамещенные (заместитель/заместители только в одном фенильном кольце) металлопорфирины.

В настоящей работе изучены фотофизические свойства Lu(III)Cl-тетрафенилпорфина, содержащего неорганический аксиальный лиганд (Cl), и его производного, имеющего нитрогруппу в одном из мезофенильных колец, и оценена возможность их использования в качестве сенсоров кислорода.

Эксперимент. Соединения хлоролутеций(III)-5,10,15,20-тетрафенилпорфин ([Lu-TPP]Cl) и хлоролутеций(III)-[5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин] ([Lu-TPP(NO)₂]Cl)



синтезированы методом [17]. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометрах Metertech SP 8001 и Jasco V-730. Спектрально-люминесцентные измерения проведены для растворов в 2-метилтетрагидрофуране (2-Ме-ТНФ) при возбуждении излучением ксеноновой лампы 1000 Вт, спектральная ширина щели монохроматоров возбуждения и регистрации 1.0 нм. Кинетика флуоресценции зарегистрирована с помощью спектрофлуориметра при возбуждении излучением импульсной ксеноновой лампы ИСШ-100 с помощью СЗС-22-фильтра. Относительная точность измерений квантового выхода ±30 % из-за перекрытия Q(0,1)-полосы флуоресценции комплекса и Q(0,0)-полосы флуоресценции свободного основания.

Результаты и их обсуждение. Определение аксиального лиганда — важная проблема при синтезе и исследовании лантанид(III)-порфиринов в растворах. Труднее охарактеризовать структуру комплексов, содержащих монодетантный лиганд (обычно неорганический) в растворе, чем содержащих, например, асас как бидетантный аксиальный лиганд. Это связано с тем, что неорганические лиганды, такие как хлор, могут быть идентифицированы меньшим количеством методов по сравнению с бидетантными (например, асас может быть идентифицирован методами ИК- и БИК-спектроско-

пии). Тем не менее результаты масс-спектрометрического исследования доказывают получение монотропозамещенных хлоролутетий(III)-порфиринов [17] и подтверждают заключение [1, 2, 4] о том, что молекулы растворителей с высокой координационной способностью могут дополнительно входить в координационную сферу комплекса. Полагаем, что в 2-Ме-ТНФ для иона Lu^{3+} КЧ = 7, а атом Cl и по крайней мере две молекулы 2-Ме-ТНФ включены в комплекс общей формулы $\text{Lu}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{MeTHF})_2$.

Спектры поглощения рассматриваемых комплексов типичны для симметричных металлопорфиринов: интенсивная полоса Соре (полоса *B*, переход $S_0 \rightarrow S_2$) в диапазоне 400—450 нм и три менее интенсивные полосы $Q(0,2)$, $Q(0,1)$ и $Q(0,0)$ (переход $S_0 \rightarrow S_1$) в диапазоне 500—600 нм (рис. 1 и табл. 1). Полоса $Q(0,0)$ $[\text{Lu}-\text{TPP}(\text{NO})_2]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 592$ нм) смещена гипсохромно на 56 нм относительно $Q_x(0,0)$ ($\lambda_{\text{макс}} = 648$ нм) свободного основания ($\text{TPP}(\text{NO})_2$) (рис. 1, в). Полагаем, что приближенная симметрия D_{4h} π -электронной системы макроцикла порфирина сохраняется при введении однозамещенного фенильного кольца по причине близкого к перпендикулярному расположению фенильных колец относительно макроцикла порфирина.

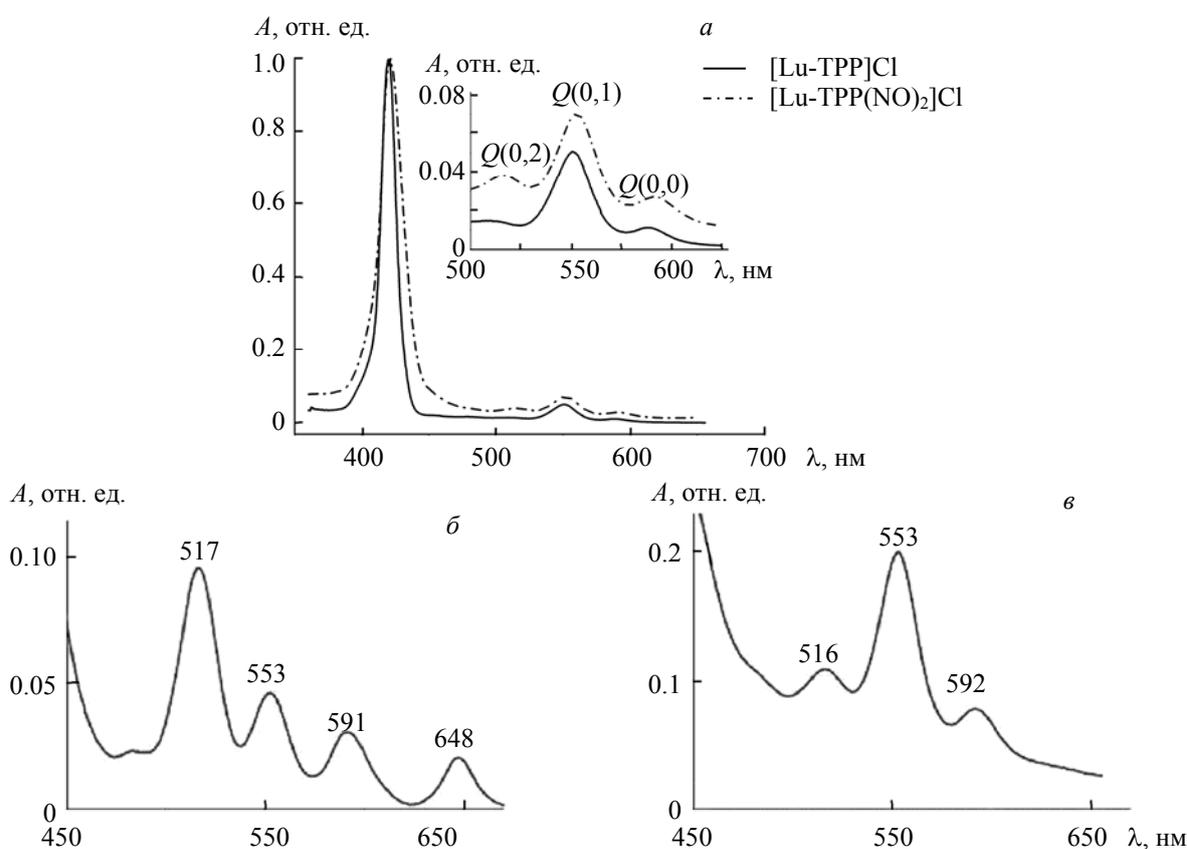


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Lu}(\text{III})$ -порфиринов в CHCl_3 (а); изменение спектра поглощения порфирина при получении $\text{Lu}(\text{III})$ -порфирина: порфирин свободного основания (б) и продукт (в); на вставке — Q -полосы

Т а б л и ц а 1. Полосы поглощения Lu -комплексов

Комплекс	Растворитель	Полоса Соре, нм	Q -полосы, нм
$[\text{Lu}-\text{TPP}]\text{Cl}$	CHCl_3	420	509, 551, 588
$[\text{Lu}-\text{TPP}(\text{NO})_2]\text{Cl}$	CHCl_3	422	516, 553, 592
$[\text{Lu}-\text{TPP}]\text{acac}$ [9]	MeOH	418	512, 551, 587

Lu(III)-Порфирины, как и большинство диамагнитных металлопорфиринов, при возбуждении в полосы поглощения *Sore* или *Q* показывают красную флуоресценцию $S_1 \rightarrow S_0$, состоящую из полос $Q(0,0)$ и $Q(0,1)$, приближенно зеркально-симметричных полосам поглощения. Однако полосы $Q(0,1)$ флуоресценции (~650—655 нм) Lu(III)-порфиринов более интенсивны, чем следует ожидать из правила зеркальной симметрии, из-за перекрытия с полосой $Q(0,0)$ флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}} = 645\text{—}650$ нм) примеси свободного основания порфирина, содержащегося в растворе в следовых количествах (рис. 2, *a*). Поскольку квантовый выход флуоресценции значительно выше для свободных оснований порфиринов (~0.1 [18]), чем для их Lu(III)-комплексов (≤ 0.001 [7, 8]), и их полосы поглощения сильно перекрываются, даже незначительного количества безметалльного порфирина достаточно для проявления в спектре полос флуоресценции. Вследствие спектрального различия (~50 нм) $Q(0,0)$ -полос флуоресценции комплексов и свободных оснований порфиринов наблюдается $Q(0,0)$ -полоса комплекса ~600 нм (рис. 2, *a*). Идентификация полос флуоресценции свободных оснований порфиринов (644 и 714 нм) или их Lu(III)-комплексов (600 и 655 нм, рис. 2, *a*) подтверждена спектрами возбуждения (для [Lu-TPP]Cl, рис. 2, *b*).

Квантовый выход фосфоресценции свободного основания TPP очень мал ($\phi_{\text{фосф}} = 6.7 \cdot 10^{-5}$ [18]) по сравнению с [Lu-TPP]Cl ($\phi_{\text{фосф}} = 3.2 \cdot 10^{-2}$, табл. 2), поэтому в диапазоне 750—900 нм наблюдается только $T_1 \rightarrow S_0$ -фосфоресценция полученных комплексов (рис. 2, *a*). Видно, что квантовый выход фосфоресценции Lu(III)-порфиринов на два порядка больше, чем флуоресценции. Подобное отношение наблюдается и для Lu(III)-комплексов с другими порфириновыми лигандами [8] из-за внутреннего эффекта тяжелого атома, увеличивающего константы скорости всех интеркомбинационных (ISC) переходов (главным образом излучательного $T_1 \rightarrow S_0$) и приводящего к тушению флуоресценции и повышению интенсивности фосфоресценции [19]. В случае металлопорфиринов это обусловлено увеличением взаимодействия между незаполненной антисвязывающей $e_g(\pi^*)$ -орбиталью лиганда порфирина и заполненными d_{π} -орбиталями металлического иона [20]. Эффект тяжелого атома уменьшается с увеличением расстояния между макроциклом порфирина и координирующим ионом металла вследствие уменьшения перекрытия $e_g(\pi^*)$ - и d_{π} -орбиталей.

Высокая константа скорости $S_1 \rightarrow T_1$ интеркомбинационной конверсии не только уменьшает квантовый выход флуоресценции $\phi_{\text{фл}}$ (до $5 \cdot 10^{-4}$), но и должна сильно уменьшить время жизни флуоресценции $\tau_{\text{фл}}$, которое для Lu(III)-порфирина может быть оценено из соотношения $\tau_{\text{фл}} = \phi_{\text{фл}}/k_{\text{фл}}$, где $k_{\text{фл}}$ — константа скорости излучательного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода.

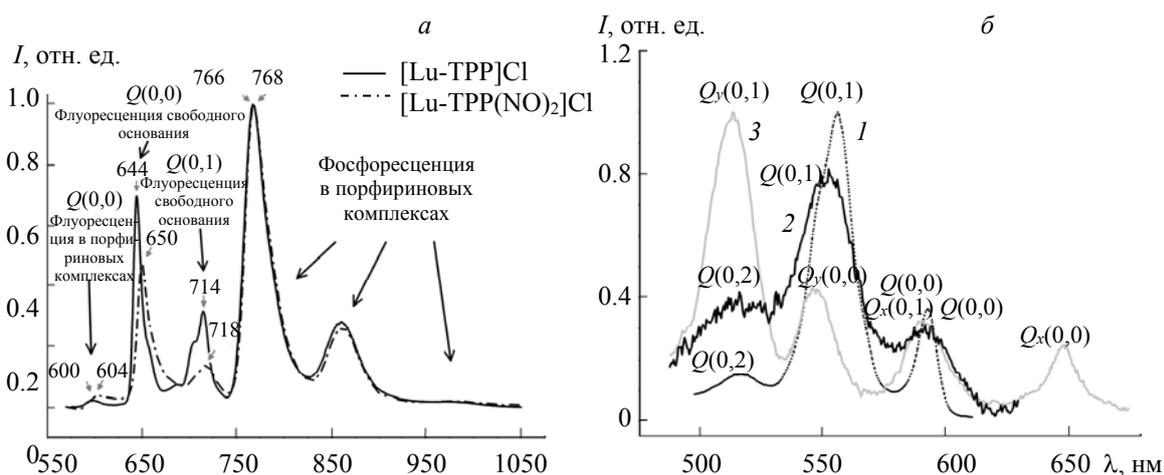


Рис. 2. Спектры флуоресценции и фосфоресценции изученных Lu(III)-порфиринов в 2-Ме-ТНФ (-196 °C), $\lambda_{\text{возб}} = 555$ нм (*a*); спектры возбуждения флуоресценции (20 °C) и фосфоресценции (-196 °C) [Lu-TPP]Cl в 2-Ме-ТНФ (*b*) при $\lambda_{\text{рег}} = 767$ (*1*) и 650 нм (*2*), после вычитания спектра возбуждения флуоресценции TPP ($\lambda_{\text{рег}} = 718$ нм) (*3*)

Т а б л и ц а 2. Сравнение фотофизических параметров комплексов [Lu-TPP]Cl и [Lu-TPP(NO)₂]Cl с [Lu-TPP] асас и [Lu-TTP] асас

Комплекс	T, °C	Флуоресценция		Фосфоресценция			I _{фосф} /I _{фл}
		λ _{макс} , нм	φ _{фл} ^а	λ _{макс} , нм	φ _{фосф} ^а	τ _{фосф} , мкс	
[Lu-TPP]Cl ^б	-196	598	5.0 · 10 ⁻⁴	766	3.2 · 10 ⁻²	2.8	43.3
	20 ^с	—	—	774	4.7 · 10 ⁻³	—	6.7
[Lu-TPP(NO) ₂]Cl ^б	-196	598	4.5 · 10 ⁻⁴	768	2.8 · 10 ⁻²	3.1	37.0
	20	—	—	777	4.0 · 10 ⁻³	—	7.0
[Lu-TPP]асас ^в [9]	-96	—	—	769	2.0 · 10 ⁻²	2.8	120.0
	20 ^с	599	1.0 · 10 ⁻³	—	—	—	—
[Lu-TTP]асас ^{г,д} [8]	-196	593	4.6 · 10 ⁻⁴	767	3.0 · 10 ⁻²	2.4	39.8
	25 ^с	599	4.6 · 10 ⁻⁴	775	2.9 · 10 ⁻³	—	6.5

^а Точность измерений квантовых выходов ±30 % из-за перекрытия Q(0,1)-полосы флуоресценции комплекса и Q(0,0)-полосы флуоресценции свободного основания.

^б 2-Ме-ТНФ-раствор.

^в Раствор ЕРА.

^г ТТР — 5,10,15,20-тетра(*p*-толил)порфирин.

^д Этанольный раствор.

^с Частично дегазированный раствор.

Базируясь на подобии спектров поглощения и флуоресценции Zn-TPP и [Lu-TPP]Cl, можно предположить равенство их вероятностей излучательного S₁→S₀-перехода. Для Zn-TPP k_{фл} = 1.43 · 10⁷ с⁻¹ [21], для [Lu-TPP]Cl τ_{фл} = 35 пс. В литературе отсутствуют данные прямых флуориметрических измерений τ_{фл} для [Lu-TPP]Cl, однако измерения τ_{фл} для структурно очень похожих [Lu-TTP] и [Lu-TBP] (40 пс [22, 23]) подтверждают используемый способ вычисления τ_{фл}.

Фосфоресценция [Lu-TPP]Cl (λ_{фосф}^{макс} = 767 нм) смещена в БИК по сравнению с фосфоресценцией таких сенсоров кислорода, как комплексы платины (Pt-TPP, λ_{фосф}^{макс} = 654 нм) [23] и палладия (Pd-TPP, λ_{фосф}^{макс} = 680 нм) [24] (табл. 3).

Определение времени жизни фосфоресценции τ_{фосф} Lu(III)-комплексов позволяет оценить чувствительность фосфоресценции к тушению кислородом и сравнить с данными для Pt- и Pd-порфиринов. Моноэкспоненциальность кинетики люминесценции является хорошим индикатором структурной гомогенности люминофора. На рис. 3 представлена кинетика фосфоресценции Lu(III)-порфиринов.

Т а б л и ц а 3. Сравнение фосфоресцентных свойств металлокомплексов тетрафенилпорфирина и его производных

Комплекс	Растворитель	λ _{фосф} ^{макс} , нм	τ _{фосф} , мкс	Литература
Pt-TPP ^а	ЕРАФ	654	291	[24]
Pd-TPP ^б	2-Ме-ТНФ	680	1320	[25]
[Lu-TPP]Cl ^б	2-Ме-ТНФ	766	2800	настоящая работа
[Lu-TPP(NO) ₂]Cl ^б	2-Ме-ТНФ	768	3100	настоящая работа
[Lu-TPP]асас ^б	ЕРА	769	2800	[9]

^а Измерение при -193 °C.

^б Измерение при -196 °C.

П р и м е ч а н и е. ЕРАФ — смесь диэтилового эфира, изопентана, диметилформамида и этанола; ЕРА — смесь диэтилового эфира, изопентана и этанола.

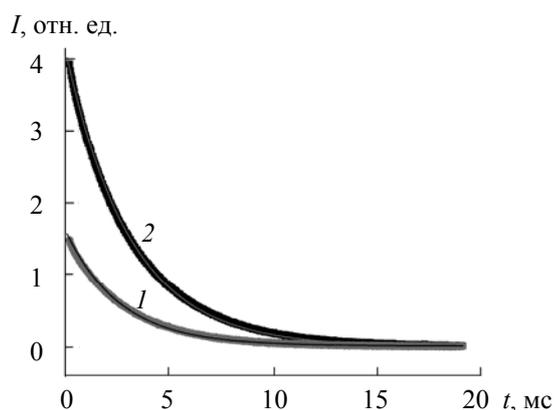


Рис. 3. Кинетика фосфоресценции $[\text{Lu-TRP}]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 864$ нм) (1) и $[\text{Lu-TRP}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 856$ нм) в 2-Me-THF (-196 °C) (2); узкие сплошные линии — моноэкспоненциальная аппроксимация экспериментальных данных

По моноэкспоненциальной аппроксимации эмпирической кинетики (с коэффициентом корреляции $R^2 > 0.99$) вычислены $\tau_{\text{фосф}}$ (табл. 3). Высокий коэффициент корреляции R^2 подтверждает существование в образцах единственного типа Lu(III)-комплексов.

Интенсивность флуоресценции и время жизни фосфоресценции уменьшаются вследствие эффекта тяжелого атома центрального иона металла. Поэтому предполагалось, что $\tau_{\text{фосф}}$ Lu(III)-порфиринов (Lu, $Z = 71$) сопоставимо с $\tau_{\text{фосф}}$ Pt(II)-порфиринов ($Z = 78$) и короче $\tau_{\text{фосф}}$ Pd(II)-порфиринов ($Z = 46$) (табл. 3). Однако времена жизни фосфоресценции Lu(III)-порфиринов (например, $[\text{Lu-TRP}]\text{Cl}$, $\tau_{\text{фосф}} = 2800$ мкс) в два раза больше, чем Pd(II)-комплексов (Pd-TRP, $\tau_{\text{фосф}} = 1320$ мкс [24]), Pt(II)-комплексы показывают самые короткие времена жизни (Pt-TRP, $\tau_{\text{фосф}} = 291$ мкс) [25] (табл. 3). Вероятная причина этого — ослабление эффекта тяжелого атома с увеличением расстояния между ионом металла и лигандом. Так, ионы Pd^{2+} и Pt^{2+} (ионный радиус $r_{\text{ион}} = 0.60$ Å [26]) расположены практически в плоскости порфиринового макроцикла. В то же время ион Lu^{3+} (КЧ = 7, $r_{\text{ион}} = 0.917$ Å [26]), согласно рентгеноструктурным данным, расположен выше плоскости четырех атомов N порфиринового дианиона на 1.1 Å [1]. Это приводит к уменьшению перекрытия $e_g(\pi^*)$ - и d_{π} -орбиталей и ослаблению спин-орбитального взаимодействия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что замещение экстралиганда (асас на Cl) не оказывает заметного влияния на фотофизику (квантовый выход и время жизни люминесценции) Lu(III)-порфиринов (табл. 2) в отличие от флуоресцирующих и фосфоресцирующих Mg(II)-, Zn(II)- и Ir(III)-порфиринов, для которых эти эффекты наблюдаются [12, 13]. Рентгеноструктурные данные для YbTRP с аксиальными лигандами Cl и асас показывают, что в обоих случаях для иона Yb³⁺ КЧ = 7, а ион расположен на практически одинаковых расстояниях от порфириновой плоскости — 1.105 и 1.1 Å [1]. Поскольку ионные радиусы Yb³⁺ (0.925 Å) и Lu³⁺ (0.917 Å) [26] очень близки, комплексы LuTRP с Cl и асас должны иметь аналогичную структуру. Спин-орбитальное возмущение интеркомбинационных переходов $S_1 \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightarrow S_0$, обусловленное тяжелым атомом лютеция, превосходит таковое за счет атомов Cl и O экстралигандов и вследствие равного расположения иона Lu³⁺ относительно плоскости макроцикла практически одинаковое для обоих комплексов.

Не выявлено существенного влияния электронодонорной NO₂-группы в мезофенильном кольце на фотофизику Lu(III)-порфиринов, несмотря на сильную донорно-акцепторную природу последней. Различия $\Phi_{\text{фл}}$ и $\Phi_{\text{фосф}}$ — в пределах погрешности определения, а $\tau_{\text{фосф}}$ при введении нитрогруппы даже возрастает на 10 % (табл. 2).

Тушение возбужденных S_1 - и T_1 -состояний при присоединении нитрогруппы неоднократно исследовалось. Предложено два механизма тушения. Первый предполагает наличие у нитропроизводных порфиринов низколежащих состояний с переносом заряда (СТ) [13—15]. Согласно второму, тушение флуоресценции связано с усилением каналов внутренней и интеркомбинационной конверсии за счет уменьшения энергетических зазоров между комбинирующими состояниями, а также увеличе-

ния спин-орбитального взаимодействия S_1 - и T_1 -состояний. СТ-состояния при этом не играют заметной роли в тушении флуоресценции TPP-NO₂ [16].

В рассматриваемом случае спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции показывают, что изменения энергетических интервалов между комбинирующими состояниями минимальны. Не обнаруживаются спектральные признаки СТ-состояний. В то же время эффект усиления спин-орбитального взаимодействия S_1 - и T_1 -состояний, обусловленный ионом Lu³⁺, значителен и превосходит эффект, обусловленный более легкими атомами O и N, что объясняет отсутствие влияния NO₂-группы в мезофенильном кольце на фотофизику Lu(III)-порфиринов.

Исследуемые Lu-комплексы фосфоресцируют при комнатной температуре — полосы более широкие, а максимум смещен на 8—10 нм в длинноволновую сторону по сравнению с максимумом при 77 К. При умеренной деаэрации растворов (форвакуумный насос) интенсивность фосфоресценции в семь раз меньше, чем при 77 К, и $\tau_{\text{фосф}} \approx 50$ мкс. Пуск воздуха в кювету вызывает уменьшение квантового выхода фосфоресценции комплексов до $1.3 \cdot 10^{-5}$.

Исследуемые Lu(III)-порфирины как сенсоры кислорода в ряде случаев не могут конкурировать с Pt(II)- и Pd(II)-порфиринами из-за меньшего квантового выхода фосфоресценции при комнатной температуре. Однако, поскольку $\tau_{\text{фосф}}$ больше, согласно уравнению Штерна—Фольмера, тушение фосфоресценции Lu(III)-порфиринов может быть зарегистрировано при меньшей концентрации кислорода. Константа тушения фосфоресценции кислородом для близкого по структуре Lu-тетратолилпорфина в растворе при комнатной температуре $k_t \approx 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [22]. На основании уравнения Штерна—Фольмера и $\tau_{\text{фосф}}$ предел определения кислорода для [Lu-TTP(NO)₂]Cl ($\tau_{\text{фосф}} = 3100$ мкс) равен $1.6 \cdot 10^{-8}$ моль O₂/дм³. Для сравнения пределы определения для Pd-TTP и Pt-TTP, вычисленные аналогично, $3.8 \cdot 10^{-8}$ и $17.2 \cdot 10^{-8}$ моль O₂/дм³. Рассчитанные пределы определения кислорода согласуются с данными [25] (например, для Pd-TTP 0.73 ppm $\approx 2.3 \cdot 10^{-8}$ моль O₂/дм³). Чем больше $\tau_{\text{фосф}}$, тем более низкая концентрация кислорода может быть обнаружена по фосфоресценции. Поэтому Lu(III)-комплексы могут быть полезными при низких концентрациях кислорода (<<21 % O₂ в газовой фазе или $2.1 \cdot 10^{-3}$ моль O₂/дм³ в органических растворителях при нормальном давлении) или в методах ратиометрии, основанных на измерении отношения интенсивности фосфоресценции к интенсивности флуоресценции. Имеющие нитрогруппу комплексы [Lu-TTP(NO)₂]Cl и [Lu-TTP(NO)₂(CH₂SO₂Tol)]Cl [17] могут обеспечить добавление биологически важных блоков через нитрогруппу и образовывать надмолекулярные структуры. Следовательно, эти металлопорфирины могут быть использованы в синтезе биомаркеров или люминесцентных зондов.

Заключение. Значительного влияния нитрогруппы в фенильном кольце и типа аксиального лиганда на форму спектров и положение максимумов поглощения и люминесценции комплексов Lu(III) с тетрафенилпорфином не обнаружено. Исследуемые комплексы показывают при 77 К слабую флуоресценцию ($\phi_{\text{фл}} = 5 \cdot 10^{-4}$), умеренную фосфоресценцию ($\phi_{\text{фосф}} = 3 \cdot 10^{-2}$) и фосфоресценцию при комнатной температуре. Не выявлено заметного влияния типа экстралиганда и электронодонорной NO₂-группы в мезофенильном кольце на фотофизику Lu(III)-порфиринов. Фосфоресценция комплексов смещена в длинноволновую сторону, а времена жизни ($\tau_{\text{фосф}} = 2800$ —3100 мкс) больше, чем для известных сенсоров кислорода — Pt(II)- и Pd(II)-порфиринов. Полученные значения $\tau_{\text{фосф}}$ дают возможность использовать Lu(III)-TTP и его нитромезофенилпроизводные для определения низкой концентрации кислорода.

Авторы выражают благодарность В. Н. Кнюкшто (Институт физики НАН Беларуси) за помощь в выполнении люминесцентных измерений.

[1] V. Bulach, F. Sguerra, M. W. Hosseini. *Coord. Chem. Rev.*, **256** (2012) 1468—1478

[2] H. He. *Coord. Chem. Rev.*, **273-274** (2014) 87—99

[3] A. F. Mironov. *Russ. Chem. Rev.*, **82** (2013) 333—351

[4] T. J. Foley, B. S. Harrison, A. S. Kniefely, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. M. Boncella. *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 5023—5032

[5] Т. Ф. Качура, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Докл. АН СССР, **217** (1974) 1121—1134 [T. F. Kachura, A. N. Sevchenko, K. N. Solovyov, M. P. Tsvirko. *Dokl. Phys. Chem.*, **217** (1974) 783—786]

[6] B. S. Harrison, T. J. Foley, M. Bouguettaya, J. M. Boncella, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. Shim, P. H. Holloway, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 3770—3772

- [7] **В. Е. Пятосин, М. П. Цвирко.** Опт. и спектр., **70** (1991) 379—383
- [8] **V. Kalota, M. Tsvirko.** Chem. Phys. Lett., **634** (2015) 188—193
- [9] **L. A. Martarano, C.-P. Wong, W. D. Horrocks Jr., A. M. Ponte Goncalves.** J. Phys. Chem., **80** (1976) 2389—2393
- [10] **S. A. Vinogradov, D. F. Wilson.** J. Chem. Soc., Perkin Trans., **2** (1995) 103—111
- [11] **С. С. Дворников, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко.** Биофизика, **24** (1979) 791—796
- [12] **K. Koren, S. M. Borisov, R. Saf, I. Klimant.** Eur. J. Inorg. Chem. (2011) 1531—1534
- [13] **V. S. Chirvony, A. van Hoek, T. J. Schaafsma, P. P. Pershukovich, I. V. Filatov, I. V. Avilov, S. I. Shishporenok, S. N. Terekhov, V. L. Malinovskii.** J. Phys. Chem. B, **102** (1998) 9714—9724
- [14] **V. Knyukshto, E. Zenkevich, E. Sagun, A. Shulga, S. Bachilo.** Chem. Phys. Lett., **304** (1999) 155—166
- [15] **C. Farley, A. Aggarwal, S. Singh, A. Dolor, P. To, A. Falber, M. Crossley, C. M. Drain.** J. Comput. Chem., **39** (2018) 1129—1142
- [16] **Н. В. Ивашин, С. Н. Терехов.** Опт. и спектр., **126** (2019) 285—294
- [17] **V. Kalota, A. Mikus, S. Ostrowski.** New J. Chem., **40** (2016) 9899—9902
- [18] **В. Н. Кнюкшто, А. С. Старухин, М. М. Крук, А. В. Горский.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 6 (2017) 877—883 [V. N. Knyukshto, A. S. Starukhin, M. M. Kruk, A. V. Gorskii. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 960—965]
- [19] **G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren.** Chem. Rev., **117** (2017) 6500—6537
- [20] **M. Gouterman, L. K. Hanson, G. E. Khalil, J. W. Buchler, K. Rohbock, D. Dolphin.** J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 3142—3149
- [21] **А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко.** Опт. и спектр., **31** (1971) 548—556
- [22] **В. Е. Пятосин, М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, Т. Ф. Качура.** Опт. и спектр., **52** (1982) 269—275
- [23] **J. Aaviksoo, A. Freiberg, S. Savikhin, G. F. Stelmakh, M. P. Tsvirko.** Chem. Phys. Lett., **111** (1984) 275—278
- [24] **D. Eastwood, M. Gouterman.** J. Mol. Spectr., **35** (1970) 359—375
- [25] **S. Faure, C. Stern, R. Guillard, P. D. Harvey.** Inorg. Chem., **44** (2005) 9232—9241
- [26] **R. D. Shannon.** Acta Cryst., **A32** (1976) 751—767