

Эффект возгорания флуоресценции безметалльных тетрапирролов в органическом полимере

С. М. Арабей¹, М. В. Бельков², Е. А. Макарова³, П. П. Першукевич²,
К. Н. Соловьев²

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь;
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

³Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей,
Москва, Россия

Измерены спектрально-люминесцентные характеристики и длительности флуоресценции ряда безметалльных тетрапирролов в твердых пленках поливинилбутирала при 293 К и 77 К. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии вязкостного фактора возгорания флуоресценции для тетрапирролов, проявляющих эффект в жидких растворах.

Ключевые слова: безметалльные тетрапирролы, спектр поглощения, спектр флуоресценции, длительность флуоресценции, эффект возгорания флуоресценции.

Введение

В работе [1] было обнаружено, что флуоресценция безметалльных тетраазахлоринов в растворах резко усиливается при криогенной температуре (77 К). Эффект возгорания флуоресценции тетрапирролов тесно связан с вопросом – является ли эффект для данного типа молекул температурным или температурно-вязкостным. При замораживании раствора изменяется и температура, и вязкость раствора. Чтобы исключить влияние изменения вязкости на результаты, в настоящей работе запланированы и реализованы эксперименты по изучению спектрально-люминесцентных и фотофизических (τ_F) свойств безметалльных тетрапирролов в твердых пленках органического полимера – поливинилбутирала (ПВБ).

Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны тетраметилтрибензотетраазахлорин (H_2TBAX^{tm} , индекс «tm» означает тетраметил), ди(*трет*-бутилбензо)-барреленозамещенный тетраазахлорин (H_2TAX^t , индекс «t» указывает на наличие в дибензобарреленовом фрагменте молекулы двух *трет*-бутильных групп), а также незамещенные тетраазапорфин (H_2TAP) и тетрафенилпорфин (H_2TFP).

Электронные спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Cary 500 Scan UV-VIS-NIR (Varian, США–Австралия). Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измерялись на модернизированном спектроизмерительном комплексе СДЛ-2 (ЛОМО, СССР). Измерения кинетики флуоресценции проводились на многофункциональном спектрофлуориметре Fluorolog-3 производства фирмы HORIBA Scientific (Япония–США–Франция).

Результаты и их обсуждение

В работе подробно описаны и проанализированы спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции объектов исследования. Основным результатом работы является получение совокупности экспериментальных данных о

длительностях флуоресценции (τ_F) исследуемых безметалльных тетрапирролов в пленках ПВБ, которые приведены в табл.

Как правило, изменения τ_F молекул под воздействием разных факторов можно считать пропорциональными изменениям квантового выхода флуоресценции.

Экспериментальные исследования длительности флуоресценции тетрапиррольных молекул в полимерной матрице при комнатной температуре и 77 К показали, что влияние температуры невелико. Для эффекта возгорания в жидких растворах, τ_F^{77} возрастает в 6,3 раза в случае H_2TAX и в 7,4 раза для H_2TAX^t в 2-метилтетрагидрофуране [2]. Для H_2TAX^t в полимерной матрице имеет место повышение τ_F^{77} относительно τ_F^{293} всего в 1,75 раз для большей компоненты (A_1) и в 2,0 раза для меньшей компоненты (A_2). Эти факты означают, что ни закрепление молекул в матрице, ни ограничение их ориентационного движения при замораживании не могут быть основной причиной эффекта повышения длительности флуоресценции при понижении температуры, т. е. не могут полностью отвечать за эффект возгорания флуоресценции при охлаждении жидких растворов. Для молекул, фиксированных в полимерной матрице, возможными причинами возрастания τ_F^{77} могут быть пространственная изомерия или изменение межмолекулярных взаимодействий при «замораживании».

Табл. – Длительность флуоресценции тетрапирролов в ПВБ при $\lambda_{возб} = 314$ нм.

Соединение	$\lambda_{рег},$ нм	Т, К	$A_1, \%$	$\tau_1, нс$	$A_2, \%$	$\tau_2, нс$	$\tau_{A_1}^{77}/\tau_{A_1}^{293}$	$\tau_{A_2}^{77}/\tau_{A_2}^{293}$
$H_2ТФП$	650	293	3	3.1	97	12.5	1,68	1,14
		77	5	5.2	95	14.3		
$H_2ТАП$	620	293	45	3.6	55	5.7	1,78	1,68
		77	50	6.4	50	9.6		
H_2TAX^t	680	293	74	2.0	26	3.2	1,75	2,00
		77	84	3.5	16	6.4		
$H_2ТБТАХ^{tm}$	750	293	76	2.7	24	4.2	1,41	1,48
		77	84	3.8	16	6.2		

Примечание. τ_1 и τ_2 – характеристические времена затухания флуоресценции, A_1 и A_2 – относительные интегральные интенсивности свечения ($A_1+A_2=1$).

В табл. приведены отношения длительностей флуоресценции для главных компонент A_1 и A_2 законов затухания при разных температурах: $\tau_{A_1}^{77}/\tau_{A_1}^{293}$ и $\tau_{A_2}^{77}/\tau_{A_2}^{293}$. Как видно из табл., возрастание τ_F при 77 К для форм 1 и 2 примерно одинаково. По-видимому, они соответствуют двум сольватированным формам. Отметим, что основная компонента (A_2) закона затухания флуоресценции $H_2ТФП$ не обнаруживает температурных особенностей (с понижением температуры $\tau_{A_2}^{77}$ увеличивается только на ~14 %), что является типичным поведением для тетрапирролов с углеродными мостиками.

Закключение

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии вязкостного фактора в случае изучаемого эффекта возгорания флуоресценции – он определяется исключительно температурой. Экспериментальные данные поддерживают идею о квазифотохимической природе низкой эффективности заселения уровня T_1 у $H_2TA\Pi$ и гидропорфиразина [3], которая и является, по-видимому, температурнозависимым фактором.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» в рамках выполнения задания 1.5.

Литература

1. Бельков М. В., Грищук А. А., Дудкин С. В., Макарова Е. А., Першукевич П. П., Соловьев К. Н. Спектрально-люминесцентные свойства норборненозамещенного тетраазахлорина и его металлокомплексов. Журн. прикл. спектроск. 2010. Т. 77, № 2. С. 230–240
2. Першукевич П. П., Волкович Д. И., Гладков Л. Л., Дудкин С. В., Кузьмицкий В. А., Макарова Е. А., Соловьев К. Н. Влияние аннелирования бензольных колец на фотофизику и электронную структуру молекул тетраазахлоринов. Опт. и спектроск. 2017. Т. 123, № 4. С. 518–535.
3. Чернявский В. А., Першукевич П. П., Шушкевич И. К., Макарова Е. А., Соловьев К. Н. Спектры нестационарного поглощения тетраазапорфина и его гидропроизводных при пикосекундном возбуждении. Журн. прикл. спектроск. 2009. Т. 76, № 5. С. 710–716.

The effect of fluorescence enhancement of metal-free tetrapyrroles in organic polymer

S. M. Arabei¹, M. V. Bel'kov², E. A. Makarova³, P. P. Pershukevich²,
K. N. Solovyov²

¹ *Belarusian State Agrarian and Technical University, Minsk, Belarus;*
e-mail: sergei.arabei@gmail.com

² *B. I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, Belarus;*

³ *Organic Intermediates and Dyes Institute, Moscow, Russia*

Spectral-luminescent characteristics and the duration of fluorescence were measured for a series of metal-free tetrapyrroles in solid films of polyvinylbutyral at 293 K and 77 K. The results obtained evidence about the lack of the viscosity factor in the case of the fluorescence enhancement for the tetrapyrroles showing the enhancement effect in liquid solutions.

Keywords: metal-free tetrapyrroles, absorption spectrum, fluorescence spectrum, duration of fluorescence, effect of fluorescence enhancement.