

Влияние растворителя на параметры фосфоресценции индиевого комплекса этиопорфирина-I

А. И. Коптяев^{1, 2)}, Ю. А. Жабанов¹⁾, Г. Л. Пахомов^{1, 2)}, П. П. Першукевич³⁾,
С. М. Арабей⁴⁾, П. А. Стужин¹⁾

¹⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
e-mail: stuzhin@isuct.ru

²⁾ Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия,
e-mail: pakhomov@ipmras.ru

³⁾ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

⁴⁾ Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

Люминесцентные и фотофизические свойства комплекса этиопорфирина-I с хлоридом индия(III) изучены в чистых и смешанных толуольных растворах. В смеси толуола с диэтиловым эфиром квантовый выход фосфоресценции достигает 10,2 %, а длительность фосфоресценции составляет 17 мс. В этих условиях отношение интегральных интенсивностей фосфоресценции и флуоресценции равно 26,1, что является максимальным значением для комплексов данного типа.

Ключевые слова: индиевый комплекс этиопорфирина-I; спектры люминесценции; квантовый выход и длительность фосфоресценции; органическая оптоэлектроника.

Effect of solvent on the phosphorescence parameters of the indium complex of etioporphyrin-I

А. И. Коптяев^{1,2)}, Ю. А. Zhabanov¹⁾, G. L. Pakhomov^{1,2)}, P. P. Pershukevich³⁾,
S. M. Arabei⁴⁾, P. A. Stuzhin¹⁾

¹⁾ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, e-mail: stuzhin@isuct.ru

²⁾ Institute for Physics of Microstructures of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia,
e-mail: pakhomov@ipmras.ru

³⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

⁴⁾ Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: serguei.arabei@gmail.com

The luminescent and photophysical properties of etioporphyrin-I complex with indium(III) chloride were studied in pure and mixed toluene solutions. In a mixture of toluene with diethyl ether the quantum yield of phosphorescence reaches 10,2 %, while the duration of phosphorescence is 17 ms. At these conditions, the ratio of phosphorescence-to-fluorescence integral intensities is equal to 26,1, which is the highest for the complexes of this type.

Keywords: indium complex of etioporphyrin-I; luminescence spectra; quantum yield and duration of phosphorescence; organic optoelectronics.

Известно, что спектральные и фотофизические свойства металлопорфиринов существенно зависят как от природы периферийных заместителей в макроциклическом лиганде и от центрального иона металла [1, 2], так и от природы локаль-

ного окружения. Наиболее популярные молекулы порфиринов содержат алкильные или псевдоалкильные заместители в β -положениях пиррольных колец, которые незначительно влияют на параметры люминесценции, но повышают растворимость и находят практические применения. К примеру, порфирины этио-типа показали хорошую стабильность при сублимации в высоком вакууме [3] и высокую фотопроводимость в тонких сублимированных пленках [4], что делает их многообещающими кандидатами для применения в оптоэлектронных и фотоэлектрических устройствах [5, 6]. Особый интерес представляет комплекс этиопорфирина-I с индием(III) (InCl-EtioP-I, структура изображена на вставке рис. 1), который имеет супрамолекулярную структуру с двумерной двухслойной упаковкой молекул в кристалле [5] и обладает высокой фоточувствительностью при освещении излучением видимого диапазона. Цель настоящей работы – исследование спектральных и фотофизических свойств фосфоресценции InCl-EtioP-I в чистых и смешанных толуольных растворах.

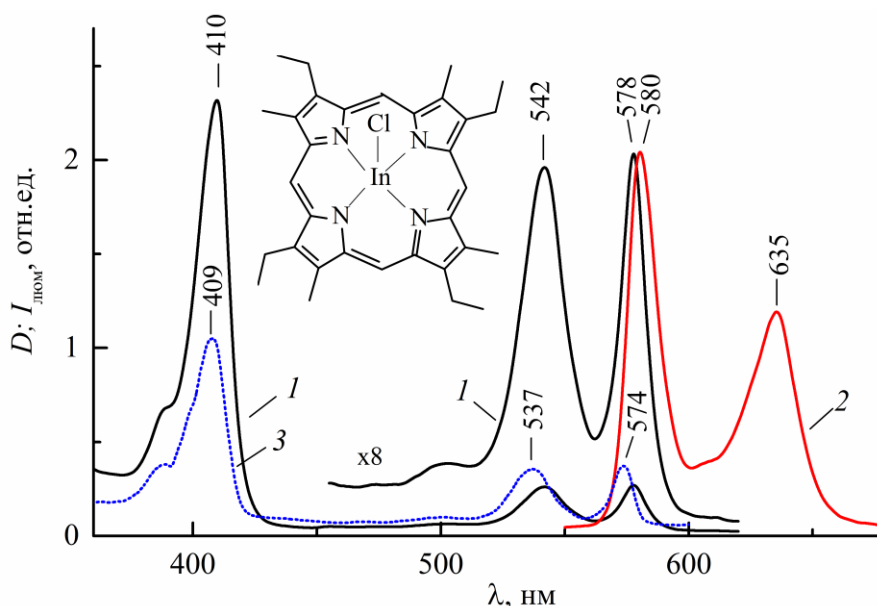


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 409$ нм InCl-EtioP-I в толуоле при 298 К и спектр возбуждения фосфоресценции (3) при $\lambda_{\text{рег}} = 709$ нм InCl-EtioP-I в смеси толуол:диэтиловый эфир (1:2) при 77 К. На вставке структурная формула InCl-EtioP-I

На рис.1. изображены спектры поглощения и флуоресценции InCl-EtioP-I в толуоле при комнатной температуре, для которых имеет место нарушение зеркальной симметрии как по интенсивностям, так и по частотам, что свидетельствует о влиянии вибронных взаимодействий на формирование электронно-колебательных полос в спектре поглощения, а также о возможном изменении непланарности макроцикла в возбуждённом состоянии. Спектры поглощения и флуоресценции InCl-EtioP-I в смесях толуола с другими растворителями (толуол + диэтиловый эфир (1:2) и толуол + диэтиловый эфир + йодистый метил (1:2:1)) практически не отличаются от спектров в толуоле. При этом эксперимент показал, что InCl-EtioP-I наиболее эффективно генерирует синглетный кислород в толуольном растворе

(квантовый выход $\approx 81\%$) и слабее в смесях используемых растворителей (квантовый выход $\approx 60\%$).

Рисунок 2 изображает спектр люминесценции InCl-EtioP-I в смеси толуола с диэтиловым эфиром при 77 К. Подобие спектров возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 630$ нм и 709 нм и фотофизические данные позволили отнести свечение с $\lambda > 700$ нм к фосфоресценции. Из рис. 2 видно, что наблюдается аномально высокая интегральная интенсивность фосфоресценции InCl-EtioP-I, которая превышает интегральную интенсивность флуоресценции в 26,1 раза, являясь максимальным значением для комплексов данного типа.

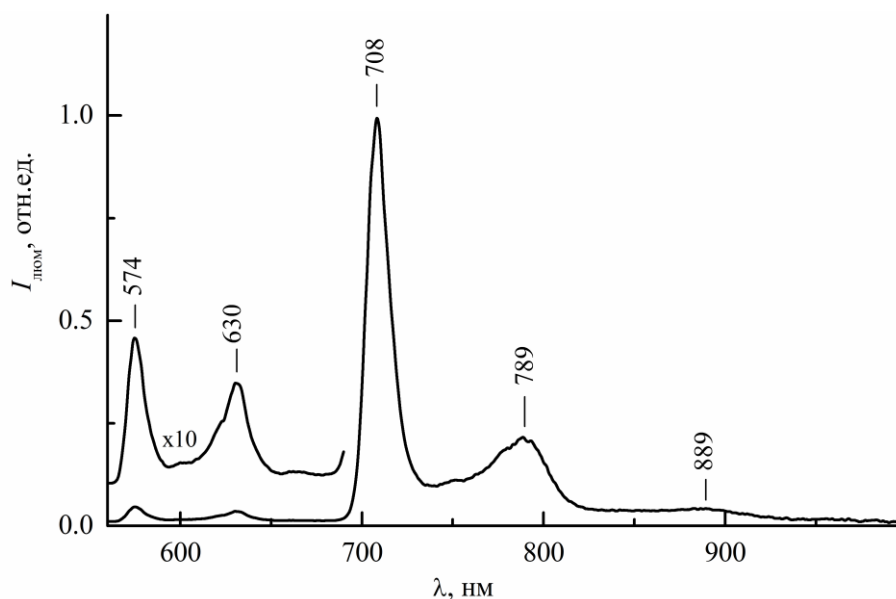


Рис. 2. Спектр люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 409$ нм InCl-EtioP-I в смеси толуол:диэтиловый эфир (1:2) при 77 К.

Проявление интенсивной фосфоресценции качественно интерпретировано с позиции принятых представлений о спин-орбитальном взаимодействии [7]. В случае InCl-EtioP-I тяжёлый атом индия играет роль возмущающего фактора, резко усиливающего взаимодействие между триплетным и синглетным уровнями ($\Delta E_{\text{ST}} \approx 3300 \text{ см}^{-1}$), что приводит к частичному снятию интеркомбинационного запрета, и как следствие – к усилению фосфоресценции (внутренний эффект тяжелого атома). В итоге вероятность интеркомбинационной конверсии $S_1 \sim \sim T_1$ намного превышает вероятности излучательного флуоресцентного $S_1 \rightarrow S_0$ и безызлучательного $S_1 \sim \sim S_0$ переходов.

Установлено, что на интенсивность флуоресценции InCl-EtioP-I в толуоле существенно не влияют добавки других растворителей (диэтиловый эфир, йодистый метил). Что касается квантового выхода фосфоресценции, то присутствие йодистого метила уменьшает его значение от 10,2 % до 7,1 %, т. е. положительный внешний эффект тяжелого атома не наблюдается. При этом симбатно уменьшается и длительность фосфоресценции от 17,0 до 6,0 мс. Заметное ослабление эффекта тяжелого атома при добавке CH_3I может быть связано с проявлением взаимной

компенсации вкладов в спин-орбитальное взаимодействие, вносимых центральным атомом индия (внутренний эффект) и атомами йода растворителя (внешний эффект), т. е. с проявлением деструктивной интерференции спин-орбитальных возмущений [7].

Высокий квантовый выход генерации синглетного кислорода, большое время жизни T_1 -состояния и интенсивная фосфоресценция при 77 К свидетельствуют об эффективном процессе заселения триплетного состояния InCl-EtioP-I и преобладающем пути его релаксации путём межмолекулярного переноса энергии. Таким образом, фотофизические свойства InCl-EtioP-I в сочетании с его сублимационной и пленкообразующей способностью делают индиевый комплекс этиопорфирина-I перспективным материалом для органической оптоэлектроники и фотовольтаики [5, 6].

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 20-13-00285П и частичной поддержке Государственной научно-исследовательской программы Республики Беларусь "Фотоника и электроника для инноваций" (задание 1.5).

Библиографические ссылки

1. *Dechan P., Bajju G. D.* Synthesis and spectroscopic properties of axial phenoxide and para amino phenoxide incorporated indium (III) porphyrins // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1195. P. 140–152.
2. *Harriman A.* Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 3. – Heavy-atom effects // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1981. Vol. 77. iss. 7. P. 1281–1291.
3. Vacuum-deposited petroporphyrins: Effect of regioisomerism on film morphology / O. I. Koifman [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2022. Vol. 648. Article 129284.
4. Aggregation and Conductivity in Hot-Grown Petroporphyrin Films / O. Koifman [et al.] // *Colloids and Interfaces.* 2022. Vol. 6. iss. 4. Article 77.
5. An Indium Synthetic Etioporphyrin for Organic Electronics: Aggregation and Photoconductivity in Thin Films / O. I. Koifman [et al.] // *ChemPlusChem.* 2023. Vol. 88. iss. 5. Article e202300141.
6. Isomer-dependent performance of thin-film solar cells based on petroporphyrins / V. V. Travkin [et al.] // *Chemical Physics* 2023. Vol. 573. Article 112014.
7. *Соловьев К. Н., Борисевич Е. А.* Внутримолекулярный эффект тяжёлого атома в фотофизике органических молекул // *Успехи физических наук.* 2005. Т. 175. № 3. С. 247–270.