

Спектральные и фотофизические свойства комплексов замещённых субпорфиразинов с бором(III)

П. П. Першукевич¹, С. М. Арабей², М. В. Бельков¹, Л. Л. Гладков³,
А. А. Таболич¹, К. Н. Соловьёв¹, И. А. Скворцов⁴, П. А. Стужин⁴

¹ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

² Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

³ Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь, e-mail: llglad@tut.by

⁴ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
e-mail: stuzhin@isuct.ru

Исследованы спектрально-люминесцентные, кинетические и энергетические свойства гексахлорсубфталоцианинаторбор(III) хлорида и его азааналога, содержащего вместо бензольных колец конденсированные пиразиновые фрагменты, при 298 и 77 К. Обнаружена и охарактеризована слабая фосфоресценция комплексов в ближней ИК области спектра, установлена существенная зависимость её параметров от наличия в растворах йодистого метила, как проявления внешнего эффекта тяжёлого атома.

Ключевые слова: замещённые субпорфиразины; спектр поглощения; спектры люминесценции; квантовый выход; длительность люминесценции; синглетный кислород.

Spectral and photophysical properties of complexes of substituted subporphyrazines with boron(III)

P. P. Pershukevich¹, S. M. Arabei², M. V. Belkov¹, L. L. Gladkov³,
A. A. Tabolich¹, K. N. Solovyov¹, I. A. Skvortsov⁴, P. A. Stuzhin⁴

¹ B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

² Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: serguei.arabei@gmail.com

³ Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus, e-mail: llglad@tut.by

⁴ Ivanovo State University of Chemical and Technology, Ivanovo, Russia, e-mail: stuzhin@isuct.ru

Spectral-luminescence, kinetic and energetic properties of hexachlorosubphthalocyaninatoboron(III) chloride and its azaanalogue containing condensed pyrazine fragments instead of benzene rings were studied at 298 and 77 K. Weak phosphorescence of complexes was detected and characterized in near-infrared region of spectrum, its parameters depend substantially on the presence of methyl iodide as an external effect of heavy atom in solutions.

Keywords: substituted subporphyrazines; absorption spectrum; luminescence spectra; quantum yield; luminescence duration; singlet oxygen.

Субпорфиразин представляет собой низший гомолог тетрапиррольного макроцикла порфиразина (тетраазапорфина) [1]. Конденсация трёх бензольных или пиразиновых фрагментов по периферии субпорфиразина приводит к образованию трибензосубпорфиразина (субфталоцианина) и трипиразиносубпорфиразина

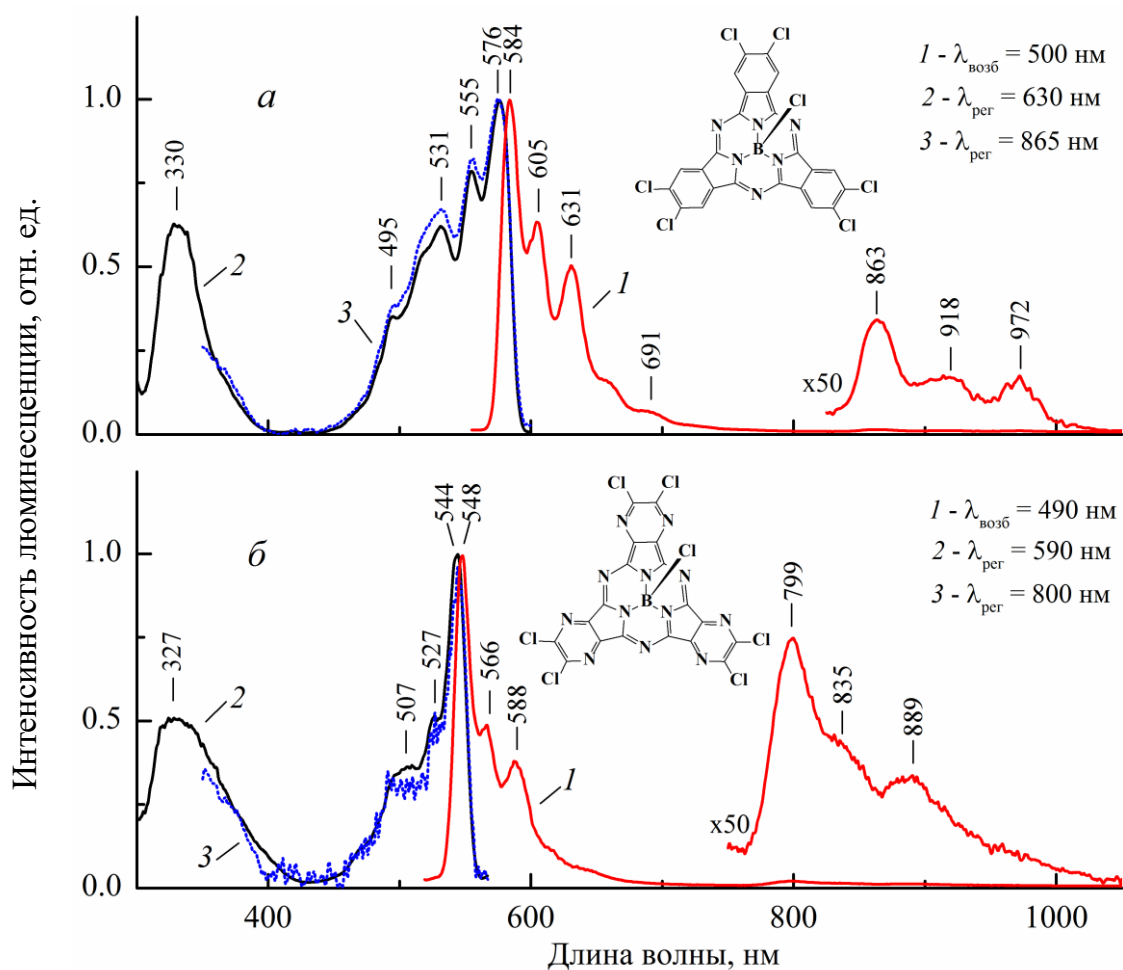
(азааналога субфталоцианина), соответственно. Цель настоящей работы – комплексные исследования спектральных, кинетических и энергетических характеристик фосфоресценции гексахлортрибензосубпорфиразинатобор(III) хлорида (**1**), а также его азааналога, содержащего вместо бензольных колец – пиразиновые фрагменты, т. е. гексахлортрипиразиносубпорфиразинатобор(III) хлорида (**2**) в смесях разных растворителей. Исследование свойств триплетных состояний подобных субпорфиразинов особенно важно, поскольку они проявляют перспективные свойства в качестве низкомолекулярных акцепторов для фотовольтаических ячеек [2].

При комнатной температуре спектры поглощения **1** и **2** имеют схожие структуры: интенсивная Q-полоса при 570 нм и 538 нм для **1** и **2** соответственно и менее интенсивная полоса Core в области 300–370 нм. Субфталоцианины, обладающие меньшей 14 π -сопряжённой системой, проявляют гипсохромный сдвиг полос относительно родственных полос фталоцианинов (18 π -сопряжённая система). Для **1** и **2** Q-полоса сопровождается с коротковолновой стороны нисходящими по интенсивности вибранными спутниками.

При 77 К и возбуждении при 490 нм в регистрируемых спектрах люминесценции **1** и **2** при в области 800–1000 нм наблюдаются очень слабые полосы фосфоресценции (рисунок). Их принадлежность к фосфоресцентному свечению подтверждают спектры возбуждения фосфоресценции (рисунок, кривые 3), которые совпадают со спектрами возбуждения флуоресценции и спектрами поглощения. Квантово-химические расчёты геометрических параметров и электронных состояний показали, что разность энергий T_1-S_0 с учётом энергии нулевых колебаний для **1** составляет 11170 см^{-1} , для **2** – 12300 см^{-1} , что удовлетворительно соответствует экспериментальным данным – $\sim 11600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 12500 \text{ см}^{-1}$.

Затухание фосфоресценции **1** и **2** в разных растворителях при низкой температуре в основном носят моноэкспоненциальный характер. Длительность фосфоресценции **1** и **2** под влиянием внешнего тяжёлого атома (добавка в раствор йодистого метила) сокращается в 1.6 и 1.9 раза и составляет 1,8 мс и 2.8 мс, соответственно для **1** и **2**.

Квантовый выход фосфоресценции (ϕ_F), полученный относительным методом по соотношению площадей под контурами спектров флуоресценции и фосфоресценции, наоборот, при добавке CH_3I возрастает, и достигает, например для **2**, величины $1.08 \cdot 10^{-2}$ (возрастает в $\sim 4,3$ раза). Нижний предел для квантового выхода образования триплетного состояния косвенно оценён по результатам генерации синглетного кислорода ϕ_Δ . Поскольку сумма $\phi_\Delta + \phi_F$ для **1** и **2** намного меньше единицы, то можно утверждать, что существенная часть энергии возбуждения теряется при безызлучательных переходах.



Спектры люминесценции (1), возбуждения флуоресценции (2) и возбуждения фосфоресценции (3) **1** (а) и **2** (б) в смеси растворителей толуол–диэтиловый эфир–йодистый метил при 77 °К. На вставках структурные формулы **1** и **2**

В заключение отметим, что впервые получены полные сведения о нижнем триплетном состоянии замещённых субпорфиразинов, что важно для понимания процессов с участием долгоживущих состояний данного класса соединений, при их использовании в оптоэлектронных устройствах, а также при биофизических и медицинских применениях.

Синтез исследуемых соединений был поддержан Российским научным фондом (грант 17-13-01522). Исследования спектрально-люминесцентных свойств были частично поддержаны Государственной научно-исследовательской программой Республики Беларусь "Фотоника и электроника для инноваций" (задание 1.5).

Библиографические ссылки

1. Synthesis, Characterization, and Properties of Subporphyrazines: A New Class of Nonplanar, Aromatic Macrocycles with Absorption in the Green Region. / M. S. Rodríguez-Morgade [et al.] // Chem. Eur. J. 2005. V. 11, No.1. P. 354.
2. Increasing efficiency of hybrid p-CuI/n-Cl₆SubPc heterojunction through the interface engineering. / P. A. Yunin [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2020. Vol. 512: 145645.