

Фосфоресцентные свойства индиевого комплекса этиопорфирина-I

С. М. Арабей¹⁾, П. П. Першукевич²⁾, М. В. Бельков²⁾,
Е. Д. Рычихина³⁾, П. А. Стужин³⁾

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

²⁾ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

³⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
e-mail: stuzhin@isuct.ru

При 298 К и атмосферных условиях зарегистрирована фосфоресценция индиевого комплекса этиопорфирина-I в поливинилбутирале. Анализ серии спектров фосфоресценции, полученных стробоскопическим методом, позволил определить длительность свечения – $\tau_p \approx 42$ мкс. Температурное поведение τ_p подтвердило тушащее действие кислорода. Установлено, что при увеличении плотности мощности возбуждения в ~ 300 раз, квантовый выход фосфоресценции увеличивается в ~ 30 раз, достигая значения $\phi_p \approx 0.74$ %.

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

Phosphorescent properties of the indium complex of etioporphyrin-I

S. M. Arabei¹⁾, P. P. Pershukevich²⁾, M. V. Belkov²⁾,
E. D. Rychikhina³⁾, P. A. Stuzhin³⁾

¹⁾ Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus,
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

²⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by

³⁾ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia,
e-mail: stuzhin@isuct.ru

Phosphorescence of the indium complex of etioporphyrin-I in polyvinylbutyral was detected at 298 K and atmospheric conditions. The analysis of a series of phosphorescence spectra obtained by the stroboscopic method allowed us to determine the duration of the glow – $\tau_p \approx 42$ μ s. The temperature behavior of τ_p confirmed the extinguishing effect of oxygen. It has been found that with an increase in the excitation power density by ~ 300 times, the quantum yield of phosphorescence increases by ~ 30 times, reaching a value of $\phi_p \approx 0.74$ %.

Keywords: indium complex of etioporphyrin-I, luminescence spectra, duration and quantum yield of phosphorescence, quenching of phosphorescence by oxygen.

Введение

Процесс эффективного заселения триплетного T_1 -состояния, реализуемый посредством интеркомбинационных переходов, является необходимым условием наблюдения фосфоресценции у многоатомных молекул, включая порфирины.

Увеличение интенсивности флуоресценции может быть достигнуто путём введения в структуру тетрапиррольной молекулы тяжёлого атома (например, Pd, Pt, Zn, In и др.), что приводит к частичному снятию спинового запрета для $S_1 \sim T_1$ перехода (внутренний эффект тяжёлого атома) [1].

При комнатной температуре и окружающей атмосфере флуоресценция подавляющего большинства металлокомплексов порфиринов в растворах и биологических системах практически полностью потушена атмосферным кислородом. Тем не менее, в работе [2] зарегистрирована флуоресценция Pt-октаэтилпорфина (Pt-ОЭП) и Pt-тетрафенилпорфина (Pt-ТФП) в полистирольных пленках при 293 К и условиях атмосферного воздуха. Возможность наблюдения флуоресцентного свечения при таких условиях для Pd- и Pt-комплексов порфиринов была подтверждена в работах [3–5].

Возможность наблюдения флуоресценции Pt- и Pd-порфиринов при комнатной температуре стимулировало разработку методов определения уровня содержания молекулярного кислорода и/или визуализации его распределения в системах *in vitro* и *in vivo* [6–8].

Кислородные сенсоры, основанные на явлении тушения флуоресценции порфириновых красителей и обладающие потенциалом клинических применений, стимулируют поиск новых пигментов, флуоресцирующих при комнатной температуре и в контакте с окружающим воздухом. В работе [9] выполнены спектральные и фотофизические исследования флуоресценции индиевого комплекса этиопорфирина-I (InCl-EtioP-I) в смеси толуола и диэтилового эфира при 77 К, обладающей высоким квантовым выходом (~10 %). Цель настоящей работы – исследование особенностей флуоресцентных свойств InCl-EtioP-I в растворе и плёнке поливинилбутирала (ПВБ) при комнатной температуре и атмосферных условиях.

1. Объект исследования и методика эксперимента

Индиевый комплекс этиопорфирина-I синтезирован и очищен по методике, описанной в [10], структурная формула которого изображена на вставке рис.1. Тонкие плёнки ПВБ, окрашенные InCl-EtioP-I, изготовлены методом полива на стеклянную подложку этанольного раствора пленкообразующего полимера с добавкой насыщенного раствора порфирина в этаноле.

Подробное описание аппаратуры и методик регистрации электронных спектров поглощения, спектров люминесценции (флуоресценции, флуоресценции) и возбуждения люминесценции, а также кинетики интенсивной люминесценции и её квантового выхода приведено в работах [3, 4, 9]. Для анализа кинетических характеристик слабой флуоресценции при температуре 298 К был применён стробоскопический метод, основанный на получении совокупности спектров флуоресценции. Каждый спектр регистрировался через конкретный промежуток времени после ламповой вспышки, который задавался путём управления чувствительностью ФЭУ.

2. Результаты и их обсуждение

Электронный спектр поглощения InCl-EtioP-I в ПВБ при комнатной температуре представлен на рис. 1 (кривая 1). Он имеет типичный вид для большинства металлокомплексов порфиринов. Согласно [9], максимум 0-0-полосы спектра флуоресценции InCl-EtioP-I в смеси толуол+диэтиловый эфир при 77 К расположен при 708 нм. В настоящей работе флуоресценция была зарегистрирована в плёнке ПВБ при 298 К с $\lambda_{\text{фосф}} > 670$ нм (рис. 2, кривая 1). Очень слабая полоса при 711 нм соответствует флуоресцентному $T_1 \rightarrow S_0$ 0-0-переходу. Изменение температуры практически не влияет на величину S_1-T_1 интервала в ПВБ при температуре 298 К ($\Delta E_{ST} \approx 3300$ см⁻¹), что соответствует данным [9].

Обращает на себя внимание значительное снижение интенсивности полосы Соре в спектре возбуждения флуоресценции InCl-EtioP-I (рис. 1, кривая 2), что указывает на увеличение вероятности прямой релаксации молекулы из возбуждённого $S_{3,4}$ -состояния в основное S_0 -состояние. В работе отмечено несколько возможных причин, приводящих к такому поведению интенсивности, однако выявление истинной сущности наблюдаемого явления требует специальных исследований.

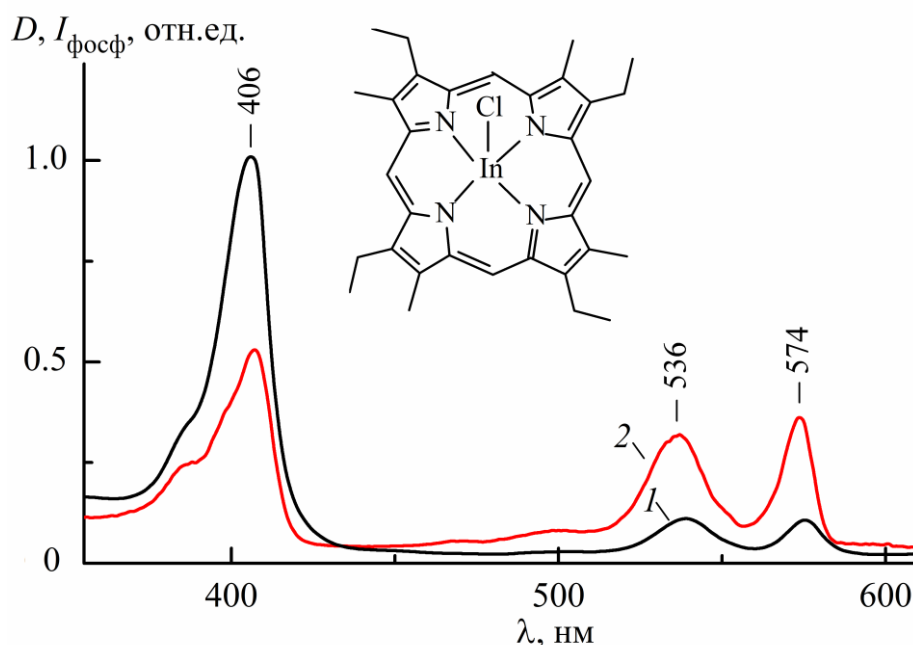


Рис. 1. Спектр поглощения (1) и возбуждения флуоресценции (2) InCl-EtioP-I в ПВБ при 298 К (1) и 77 К (2). На вставке изображена структурная формула InCl-EtioP-I

Внутренний эффект тяжёлого атома для металлопорфиринов приводит к частичному снятию интеркомбинационного запрета, и как следствие – к усилению флуоресценции [1], которая наблюдается для Pt(II)- и Pd(II)-порфиринов даже при комнатной температуре и в условиях тушащего действия атмосферного кислорода [2–5]. Несмотря на то, что атомная масса индия составляет 114,8 а.е.м. (промежуточное значение между Pt и Pd), а отношение интегральной интенсивности

фосфоресценции к интегральной интенсивности флуоресценции InCl-EtioP-I при 77 К достигает значения $I_P/I_F = 26.1$ [9], в матрице ПВБ при 298 К регистрируется очень слабая фосфоресценция комплекса (рис. 2, кривая 1). Такой результат является одной из особенностей исследуемого свечения, поскольку данные [5] по люминесценции Pd-ОЭП в дихлорметане при 293 К и атмосферной концентрации кислорода показывают соотношение $I_P/I_F \approx 0.3$. Можно полагать, что низкое значение I_P/I_F является следствием непланарности молекулы InCl-EtioP-I [9], усиливающей безызлучательные переходы (в том числе $T_1 \sim \sim S_0$).

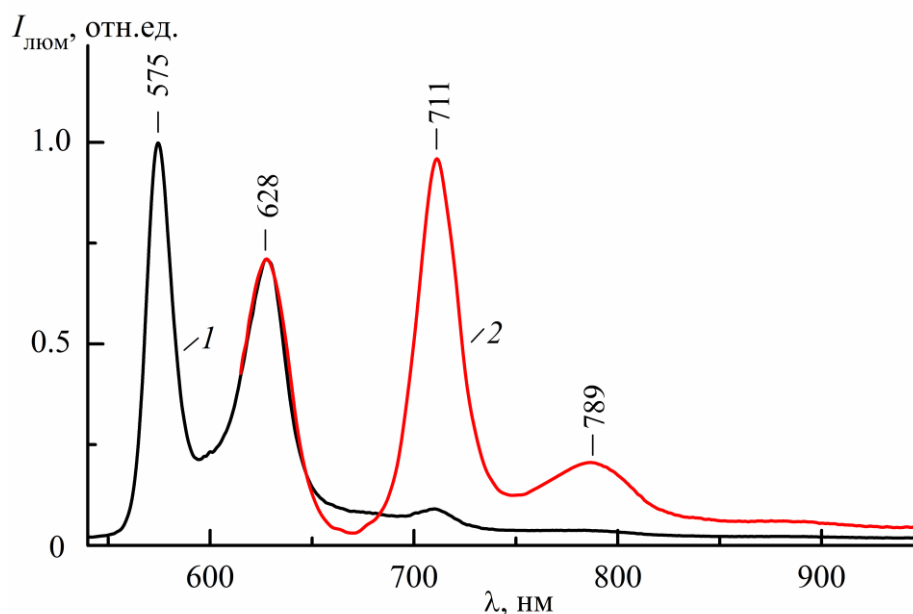


Рис. 2. Спектры люминесценции InCl-EtioP-I в ПВБ при 298 К: $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм; $P_{\text{возб}} = 1,5$ (1) и 500 мВт/см² (2)

Фосфоресценция InCl-EtioP-I в ПВБ при комнатной температуре наблюдалась с высокой интенсивностью при использовании большой плотности мощности возбуждающего излучения ($P_{\text{возб}}$). Эксперимент показал, что с ростом $P_{\text{возб}}$, отношение I_P/I_F для InCl-EtioP-I в матрице ПВБ при 298 К увеличивается, т. е. ϕ_P возрастает, а ϕ_F уменьшается. В качестве примера, на рис. 2 показаны спектры люминесценции, полученные при $P_{\text{возб}} = 1,5$ мВт/см² (кривая 1) и 500 мВт/см² (кривая 2), и нормированные в максимуме полосы флуоресценции при 628 нм. Увеличение интенсивности фосфоресценции связано с тем, что при увеличении $P_{\text{возб}}$ населённость T_1 -состояния возрастает по экспоненциальному закону [11]. Соответственно, при стационарном возбуждении имеет место не только увеличение заселения триплетного состояния, но и опустошение синглетных уровней, что приводит к перераспределению ϕ_F и ϕ_P в пользу последнего. Согласно полученным данным, при увеличении $P_{\text{возб}}$ в ~ 300 раз, ϕ_P увеличивается в ~ 30 раз (от 0,025 % до 0,74 %), т. е. изменение $P_{\text{возб}}$ приводит к симбатному поведению интенсивности фосфоресценции.

Заключение

Основной результат настоящей работы – обнаружение и спектральная характеристика фосфоресценции индиевого комплекса этиопорфирина в полимерной матрице при комнатной температуре и атмосферных условиях. Изученные фосфоресцентные свойства InCl-EtioP-I в полимерной плёнке ПВБ при 298 К и условиях тушащего действия атмосферного кислорода могут быть полезными для применения в волоконно-оптических датчиках кислорода, для создания кислородных сенсоров в системах «*in vivo*», для разработки датчиков уровня остаточного кислорода в пищевых вакуумных упаковках и для других практических применений.

Библиографические ссылки

1. Соловьев К. Н., Борисевич Е. А. Внутримолекулярный эффект тяжёлого атома в фотофизике органических молекул // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 3. С. 247–270.
2. Phosphorescent polymer films for optical oxygen sensors / D. B. Papkovsky [et al.] // Biosensors & Bioelectronics. 1992. Vol.7, No.3. P. 199–206.
3. Фосфоресценция палладиевых и платиновых комплексов бензоконденсированных гидропорфиразинов / П. П. Першукевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77, № 6. С. 852–866.
4. Люминесценция Pd и Pt бензогидропорфиразинов в ближнем ИК диапазоне / П. П. Першукевич [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128, Вып. 11. С. 1657–1667.
5. Старухин А. С., Панарин А. Ю. Влияние эффекта внутреннего тяжёлого атома на дезактивацию триплетных состояний порфиринов в присутствии молекулярного кислорода / Журнал прикладной спектроскопии. 2023. Т. 90, № 5. С. 747–753.
6. Recent development on room temperature phosphorescence / C. Liu [et al.] // Trends in Applied Spectroscopy. 2004. Vol. 5. P. 195–224.
7. Rietveld I. B. Dendrimers with tetrabenzoporphyrin cores: near-infrared phosphors for *in vivo* oxygen imaging / I. B. Rietveld, E. Kim, S. A. Vinogradov // Tetrahedron. 2003. V.59. P. 3821–3831.
8. Apreleva S. V. Tomographic imaging of oxygen by phosphorescence lifetime / S. V. Apreleva, D. F. Wilson, S. A. Vinogradov // Applied Optics. 2006. Vol.45, No. 33. P.8547–8559.
9. Luminescence of In(III)Cl-etioporphyrin-I / A. I. Koptyaev [et al.] // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24, iss. 20. Art. No. 15168.
10. An Indium Synthetic Etioporphyrin for Organic Electronics: Aggregation and Photoconductivity in Thin Films / O. I. Koifman [et al.] // ChemPlusChem. 2023. V. 88, No.5. Art. No. e202300141.
11. Дерябин М. И. Особенности влияния интенсивности возбуждения и концентрации на заселённость триплетного уровня молекул в стеклообразных матрицах при 77 К / М. И. Дерябин, М. В. Ерина, Н. В. Жданова // Наука. Инновации. Технологии. Физико-математические науки. 2018. № 2. С. 25–34.