

УДК 547.979

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ (ПОРФИРИНАТО)(ХЛОРО)ИНДИЯ(III) И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С C₆₀ И ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫМ ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОМ

© 2023 г. Е. Н. Овченкова^а, *, Н. Г. Бичан^а, Т. Н. Ломова^а^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: enk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 13.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Получены новые комплексы [5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфинато](хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄) с незамещенным C₆₀ и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллере[60]пирролидином (PyC₆₀) в толуоле. Константы устойчивости комплексов 1 : 1 (диады) определены с помощью электронной и флуоресцентной спектроскопии. Диады охарактеризованы методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Установлено, что флуоресценция (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ тушится при постепенном добавлении фуллеренов; определены численные значения констант тушения Штерна–Фольмера (*K_{SV}*). С использованием метода фемтосекундной импульсной лазерной спектроскопии получены важнейшие характеристики переноса заряда в диадах (время жизни состояний с разделенными зарядами, константы разделения и рекомбинации зарядов), необходимые для дальнейшего рассмотрения диад на основе порфириновых комплексов индия(III) в качестве систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона.

Ключевые слова: индий(III)порфирин, фуллерен C₆₀, фуллере[60]пирролидин, донорно-акцепторный комплекс, кинетика реакции образования, спектральные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X23600652, EDN: DJDWRN

ВВЕДЕНИЕ

Донорно-акцепторные пары (диады), в которых в качестве доноров электронов выступают металлопорфирины, перспективны как системы с возможностью фотоиндуцированного переноса электронов [1–7]. Комплексы порфиринов с индием(III) характеризуются специфическими фотофизическими свойствами, а именно: длительным временем жизни возбужденного триплетного состояния, низкими временем жизни и квантовым выходом флуоресценции, высоким квантовым выходом генерации синглетного молекулярного кислорода [8]. Они образуют перспективные в различных областях науки и практики молекулярные и надмолекулярные системы. Так, на основе [5,10,15,20-тетра(4-метилтиофенил)порфинато](хлоро)индия(III) и [5,10,15,20-тетра(2-тиенил)порфинато](хлоро)индия(III) были получены конъюгаты с наночастицами золота AuNPs, которые показали темновую цитотоксичность к раковым клеткам MCF-7, что делает их актуальными объектами для исследований в фотодинамической терапии [9]. Свою активность порфириновые комплексы индия(III), связанные с маг-

нитными наночастицами серебра, показали также в качестве антимикробных агентов против грамотрицательного штамма *Escherichia coli*. Однако порфириновые комплексы индия(III) могут быть интересны не только в области фотодинамической терапии. Порфириновые комплексы индия(III) также могут представлять интерес как донорные компоненты мультихромофорных супрамолекул с широким светопоглощением для солнечных батарей и оптоэлектронных приложений [10, 11]. В работе [12] сообщается о синтезе [5,10,15,20-тетрафенилпорфинато](хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP), аксиально замещенного различными бордипирриновыми (BODIPY) хромофорами, по реакции (Cl)InTPP с BODIPY, содержащими *пара*-гидрокси- или карбоксифенильный заместитель, в обезвоженном толуоле в присутствии гидрида натрия. При избирательном возбуждении звена BODIPY заселение его первого синглетного возбужденного состояния частично сопровождается передачей энергии в нижнее синглетное возбужденное состояние порфирина, т.е. фрагмент BODIPY является “фотопоглощающей антенной” по отношению к порфириновому фрагменту супрамолекулярной

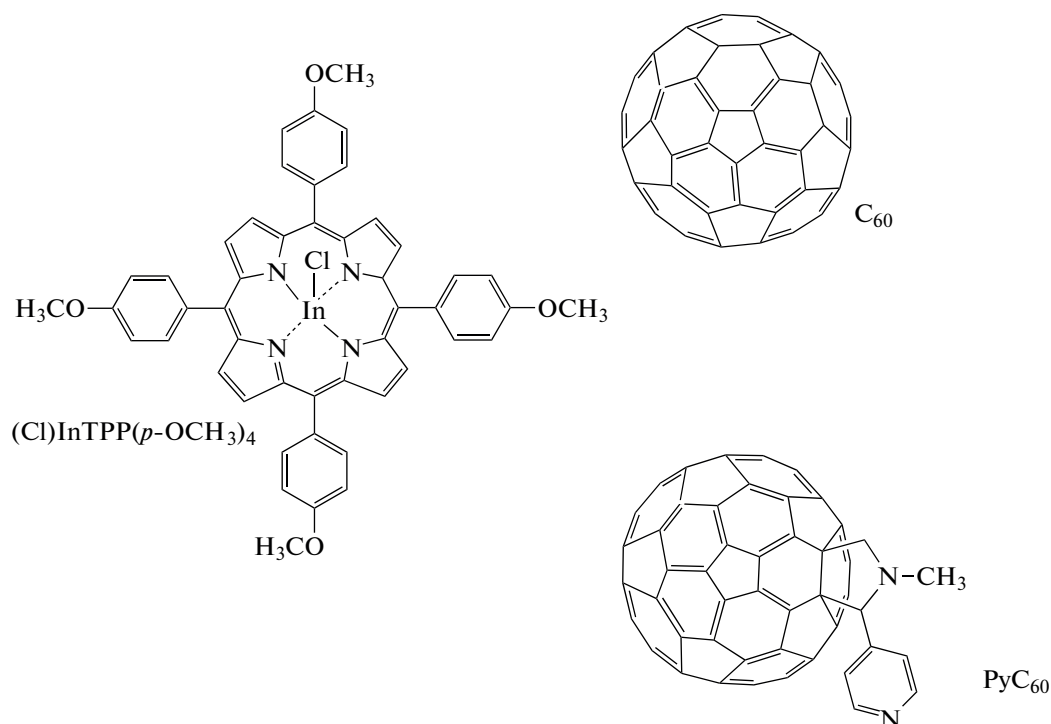


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

системы. Донорно-акцепторные системы на основе порфириновых комплексов индия(III) получены также и путем координационного связывания известных фуллереновых акцепторов [13–16]. Для полученных ранее донорно-акцепторных систем на основе порфириновых комплексов индия(III) и фуллера[60]пирролидинов был предложен механизм их образования и определены основные спектральные характеристики [13, 14].

Настоящее исследование посвящено получению и анализу новых диад на основе [5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфинато](хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP(p-OCH₃)₄) и фуллеренов C₆₀ и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллера[60]пирролидина (PyC₆₀) (рис. 1), перспективных для получения фотоактивных систем. Проведен анализ флуоресцентных свойств и сверхбыстрой динамики возбужденных состояний диад и их составных компонент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовали фуллерен C₆₀ (99.9%) научно-производственной компании “НеоТекПродакт”. Тoluол марки “ЭКОС” осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли (*t*_{кип} = 110.6°C).

[5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфинато](хлоро)индий(III). (Cl)InTPP(p-OCH₃)₄ синтезировали реакцией H₂TPP(p-OCH₃)₄ с InCl₃ · 3H₂O в

мольном соотношении 1 : 5 в среде кипящего фенола в течение 4 ч. После охлаждения реакционной смеси продукты экстрагировали в хлороформ, раствор многократно промывали теплой водой для удаления фенола, концентрировали путем частичной отгонки хлороформа и помещали на колонку с Al₂O₃ для хроматографии с хлороформом в качестве элюента. Затем хроматографию повторяли на силикагеле, в качестве элюента использовали бензол. Электронный спектр поглощения (ЭСП) регистрировали в толуоле, взятом для дальнейших исследований. Выход 55%.

ЭСП (λ_{max} , нм (lgε)): 410 (плечо), 433 (5.55), 527 (3.39), 565 (4.10), 608 (3.99). ИК-спектр в таблетках с KBr (ν , см⁻¹): 3031 ν (C–H)_{фенил}; 2998, 2956, 2930, 2835 ν (C–H)_{метил}; 1607 (скелетные колебания пиррольных колец), 1573, 1518, 1507 ν (C=C)_{фенил}; 1474, 1464, 1441, 1411 δ (C–H)_{метил}; 1339 ν (C–N); 1287 δ (C–H, =CH–); 1250 ν_{as} (=C–O–C); 1207, 1176 δ (C–H)_{фенил}; 1107, 1070, 1037, 1005 (скелетные колебания пиррольных колец), 1013 ν_{s} (=C–O–C); 849, 800 γ (C–H, =CH–); 726, 717, 638, 601 γ (C–H)_{фенил}. ИК-спектр в таблетках с CsBr (ν , см⁻¹): 567 ν_{as} (In–Cl); 539 ν (In–N); 421, 337 ν_{s} (In–Cl). Масс-спектр MALDI–TOF (*m/z*) найдено 848.65 [M–Cl]⁺; рассчитано 883.11 для C₄₈H₃₆N₄O₄Cl. ¹H ЯМР-спектр в CDCl₃ (δ , м.д., *J*, Гц: 9.10 (с, 8H_β); 8.29 (д, 4H_о, *J* = 7.8); 8.03 (д, 4H_о, *J* = 7.8); 7.35 (д, 4H_м, *J* = 8.5); 7.29 (д, 4H_м, *J* = 8.5); 4.12 (с, 12H_{–OCH₃}).

1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин PyC_{60} синтезировали по методике, представленной в работе [17], по реакции между C_{60} , пиридин-4-карбоксиальдегидом и N-метилглицином в толуоле.

ЭСП, флуоресцентные, ИК-, ^1H ЯМР- и масс-спектры регистрировали с использованием спектрофотометра Agilent 8453, спектрофлуориметра Avantas, спектрометра VERTEX 80v, спектрометра Bruker Avance III-500 и масс-спектрометра Shimadzu Confidence соответственно. Исследование времени жизни флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и диад на его основе проводили с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 PicoQuant. В качестве источника возбуждения использовали лазер LDH-P-C-450. Учет функции отклика прибора проводили путем измерения сигнала рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного кремнезема (LUDOX®). Кривую затухания флуоресценции измеряли в максимуме полосы флуоресценции, время жизни флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ определяли путем обработки кривой затухания с помощью пакета программ EasyTau 2 (PicoQuant).

Реакцию $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} или C_{60} исследовали методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции. В первом случае реакция была изучена спектрофотометрически методами молярных отношений и избыточных концентраций (проводили измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (4.5×10^{-6} моль/л) и переменной концентрацией PyC_{60} ($0\text{--}1.2 \times 10^{-4}$ моль/л) сразу после смешивания реагентов и во времени с использованием в качестве нулевой линии спектра PyC_{60} той же концентрации, что и в рабочем растворе), а во втором случае – методом изомолярных серий или методом Джоба (были приготовлены растворы, содержащие $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и C_{60} в различных молярных соотношениях, при условии, что сумма их молярных долей в каждом растворе была равна 1).

Константа стабильности полученного комплекса $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} была рассчитана с использованием уравнения для трехкомпонентной системы с двумя окрашенными соединениями:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{\left(C_{\text{PyC}_{60}}^0 - C_{(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4}^0 (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)\right)}, \quad (1)$$

где $C_{\text{PyC}_{60}}^0$, $C_{(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4}^0$ – начальные концентрации PyC_{60} и $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ – оптическая плотность $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$, равновесной смеси при

определенной концентрации фуллерена и продукта реакции. Относительная ошибка в определении K не превышала 15%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg I - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}})$, где $I = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)$.

Константы скорости реакций при различных концентрациях PyC_{60} рассчитывали по уравнению (2), которое соответствует первому порядку по $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и смеси двух окрашенных веществ:

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)). \quad (2)$$

При использовании метода флуоресценции готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (2.3×10^{-6} моль/л) и различными концентрациями C_{60} ($0\text{--}2.8 \times 10^{-4}$ моль/л) или PyC_{60} ($0\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ моль/л). Константу Штерна–Фольмера (K_{SV}) определяли для оценки эффективности тушения флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в присутствии C_{60} или PyC_{60} по уравнению (3):

$$I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}C_{\text{фул}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{фул}}$ – концентрация фуллерена, I_0 и I – интенсивность флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в отсутствие и при добавлении фуллерена соответственно.

Используя данные флуоресцентного титрования, рассчитывали константы устойчивости диад ($K_{\text{ВН}}$) по модифицированному уравнению Бенези–Хильдебранда (4):

$$(I_{\text{max}} - I_0)/(I_x - I_0) = 1 + (1/K_{\text{ВН}})(1/C_{\text{фул}}^n), \quad (4)$$

где I_0 , I_x , I_{max} – интенсивность флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ при отсутствии, определенной концентрации и максимальной добавке фуллерена соответственно; n – число молекул $\text{C}_{60}/\text{PyC}_{60}$.

Исследования возбужденных электронных состояний индий(III)порфирина и супрамолекулярных систем на их основе проводили методом импульсной фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. Разрешенные во времени дифференциальные спектры наведенного поглощения $\Delta A(\lambda, \tau)$ измеряли в спектральном диапазоне 380–800 нм методом “возбуждение–зондирование”, описанным в работах [18, 19]. Дифференциальные спектры поглощения, возникающие при импульсном фотовозбуждении, являются разностью двух спектров исследуемых образцов: $A(\lambda, \tau)$ при времени задержки τ и исходного спектра поглощения раствора образца без возбуждения $A_0(\lambda)$:

$$\Delta A(\lambda, \tau) = A(\lambda, \tau) - A_0(\lambda). \quad (5)$$

Измеренные спектры подвергали коррекции, учитывающей дисперсию групповой скорости континуума, по процедуре, описанной в работах [20, 21]. Эксперименты выполняли при темпера-

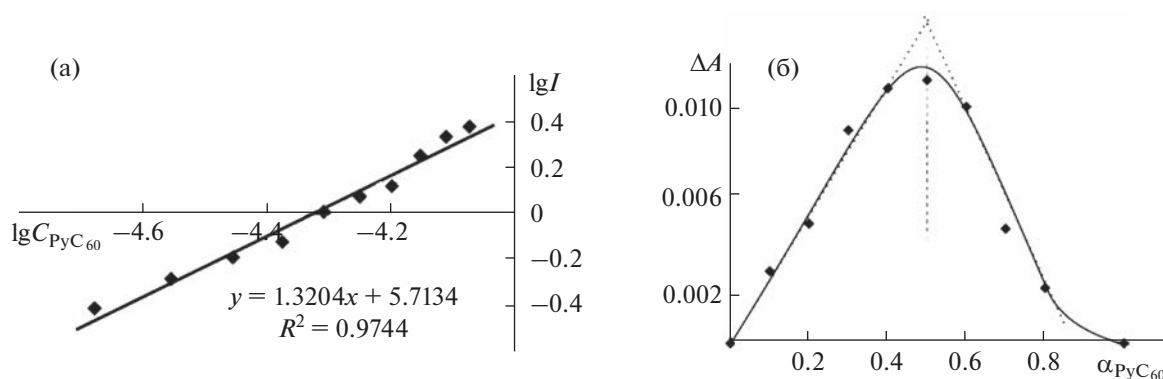


Рис. 2. Зависимость $\lg I - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$ для реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} (а) и зависимость Джоба для системы $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4 - \text{C}_{60}$ (б) в толуоле при 298 К.

туре 298 К в 0.5 мм оптической кювете в атмосфере азота, чтобы избежать контакта раствора пробы с воздухом. Анализ временных характеристик дифференциальных спектров осуществляли с помощью кинетического моделирования на основе сингулярного разложения матрицы полученных данных. Используемый подход предполагает рассмотрение всего массива экспериментальных значений $\Delta A(\lambda, \tau)$, где ΔA отображает фотоиндуцированные изменения оптической плотности исследуемого образца (просветление и наведенное поглощение). Экспоненциальную обработку полученных данных на длине волны максимума поглощения возбужденного состояния использовали для определения времени жизни возбужденного состояния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

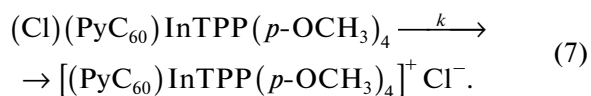
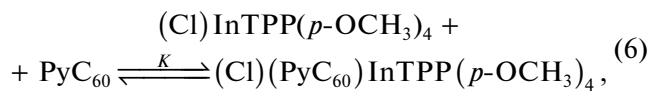
Исследование реакций $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с фуллеренами спектральными методами наряду с физико-химическим анализом их продуктов показало, что образование диады с незамещенным C_{60} происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, тогда как PyC_{60} координируется по центральному атому металла.

Сразу после сливания растворов $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} в каждой точке титрования устанавливается равновесие. В ходе титрования в ЭСП наблюдается уменьшение интенсивности

полосы Core (433 нм) с сохранением изобестиических точек. По данным графика зависимости $\lg I - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}})$, стехиометрия взаимодействия составляет приблизительно 1 : 1 (рис. 2а), что подтверждается также флуоресцентным титрованием (описано ниже). Константа равновесия K составляет $(2.1 \pm 0.24) \times 10^4$ л/моль.

После быстрого установления равновесия во всех равновесных смесях с различным содержанием PyC_{60} наблюдается медленный необратимый процесс, который сопровождается уменьшением интенсивности полосы Core при 433 нм и батохромным смещением полосы поглощения при 565 нм на 2 нм (рис. 3). Установлено, что кинетика реакции характеризуется первым порядком по концентрации $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$, определены эффективные константы скорости (табл. 1). Константы $k_{\text{эф}}$ не зависят от $C_{\text{PyC}_{60}}$ в пределах ошибки, что указывает на нулевой порядок кинетики реакции по $C_{\text{PyC}_{60}}$. Не зависящая от концентраций константа скорости k , рассчитанная как среднеарифметическое значение $k_{\text{эф}}$, составляет $(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Согласно представленным данным, реакция $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} протекает через быстрое равновесие и последующую одностороннюю реакцию с образованием порфирина-фуллереновой диады с внутрисферным (уравнение (6)) и внешнесферным (уравнение (7)) хлорид-ионом:



Эта реакция повторяет картину взаимодействия изоструктурного комплекса индия $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метил-3,4-фуллеро[60]пирро-

Таблица 1. Эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} в толуоле при 298 К

$C_{\text{PyC}_{60}} \times 10^5$, моль/л	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}
4.93	4.34 ± 0.37
5.63	4.81 ± 0.30
6.34	4.35 ± 0.35
7.71	4.46 ± 0.25
$k = (4.49 \pm 0.31) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	

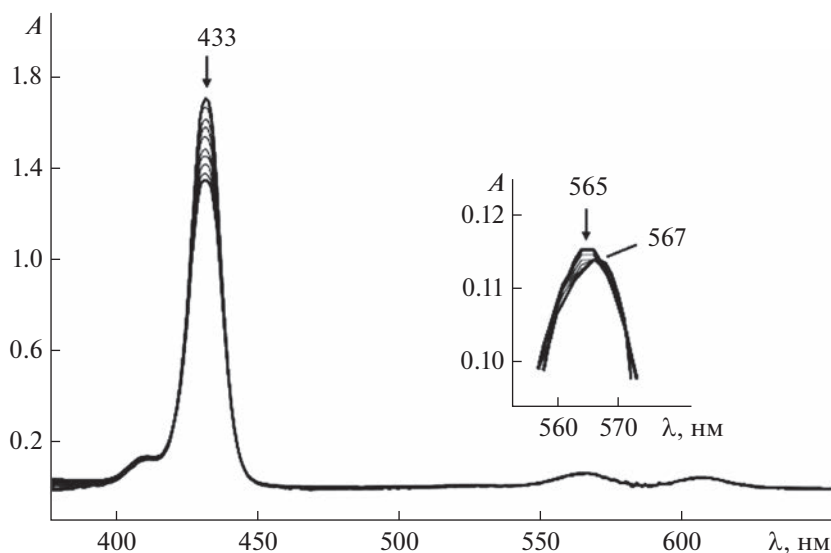


Рис. 3. Изменение ЭСП $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в системе толуол– 7.71×10^{-5} моль/л RuC_{60} в течение 3 ч.

лидином (Ru_3C_{60}) [14]. Константа устойчивости комплекса $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с Ru_3C_{60} ниже на порядок $((2.3 \pm 0.3) \times 10^3$ л/моль), что, вероятно, связано с пространственными эффектами.

Для реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} стехиометрия была определена методом Джоба, который применяется при изучении супрамолекулярных систем [22, 23]. По данным соответствующего графика Джоба установлен стехиометрический состав продукта реакции 1 : 1 (рис. 2б).

Спектр флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ при возбуждении импульсом с длиной волны 430 нм имеет две полосы испускания при 618 и 671 нм. Время жизни флуоресценции (τ_F) $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ составило 0.34 нс в толуоле (параметр χ^2 качества аппроксимации двухэкспоненциальной зависимости составил 1.40), значение которого практически не отличается от τ_F , определенного в CH_2Cl_2 (0.31 нс) [8]. Фуллерен C_{60} и его производные также обладают флуоресценцией [24, 25], однако она намного слабее флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (например, квантовый выход флуоресценции [5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфинато](хлоро)индия(III) составляет 0.015 [26]) и не наблюдается при возбуждении диодным источником света с длиной волны 430 нм. Квантовый выход флуоресценции C_{60} и RuC_{60} составляет 2.6×10^{-4} и 5.3×10^{-4} [27] соответственно. Поэтому было проведено исследование флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с различными добавками C_{60} или RuC_{60} в толуоле и установлено, что имеет место ее гашение при постепенном добавлении фуллеренов (рис. 4).

Из рис. 4 определено уменьшение интенсивности флуоресценции на 36 и 64% при взаимо-

действии $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} и RuC_{60} соответственно. Во всем исследуемом концентрационном (по фуллерену) диапазоне наблюдаются прямолинейные зависимости в координатах уравнения Штерна–Фольмера (рис. 5). Значения констант тушения K_{SV} составляют 1.58×10^3 л/моль и 8.15×10^3 л/моль в случае реакции с C_{60} и RuC_{60} соответственно. Константы устойчивости указанных диад, обозначенные в рамках метода как константы стабильности $K_{ВН}$, равны $(2.85 \pm 0.58) \times 10^4$ (значение K , по данным спектрофотометрического титрования, равно $(2.1 \pm 0.24) \times 10^4$ и $(5.9 \pm 1.7) \times 10^3$ л/моль соответственно для $[(\text{RuC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ и $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$). $K_{ВН}$ для аксиально координированного комплекса $[(\text{RuC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ в 3 раза выше, чем для диады с C_{60} , образованной за счет межмолекулярного взаимодействия.

Образование новых донорно-акцепторных диад $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} и RuC_{60} было дополнительно подтверждено данными ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. ^1H ЯМР-спектр $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в CDCl_3 (см. Экспериментальную часть) указывает на его диамагнитную природу [28, 29]. Сигнал β -протонов проявляется в виде синглета при 9.1 м.д. Магнитная неэквивалентность *орто*- и *мета*-фенильных протонов [8], которая проявляется в виде набора дублетов при 8.29, 8.03 и 7.35, 7.29 м.д. соответственно, связана с внеплоскостным расположением атома индия в координационном пространстве макроцикла [8]. При добавлении к раствору $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в CDCl_3 незамещенного C_{60} вид спектра не меняется, наблюдается лишь незначительный сдвиг H_β - и

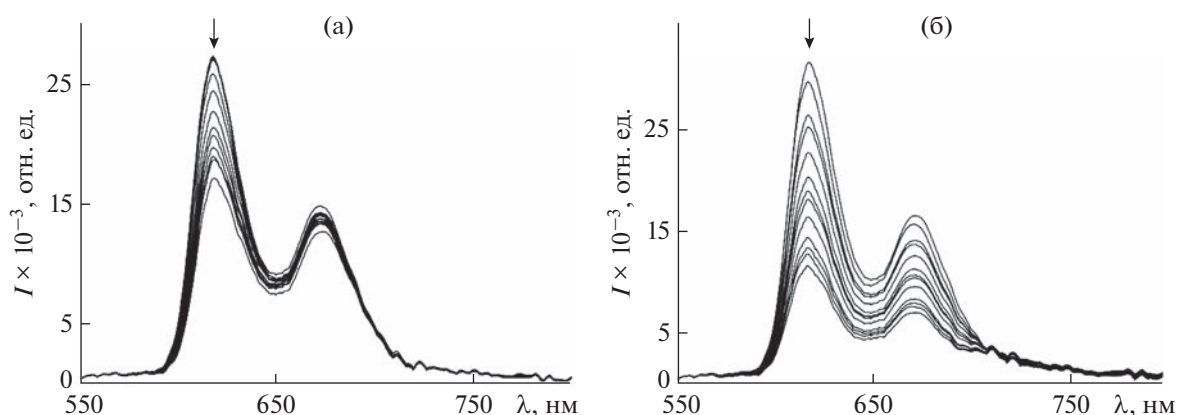


Рис. 4. Спектры флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в толуоле с увеличением добавок C_{60} ($0\text{--}2.8 \times 10^{-4}$ моль/л) (а) и RuC_{60} ($0\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ моль/л) (б), $\lambda_{\text{exc}} = 430$ нм.

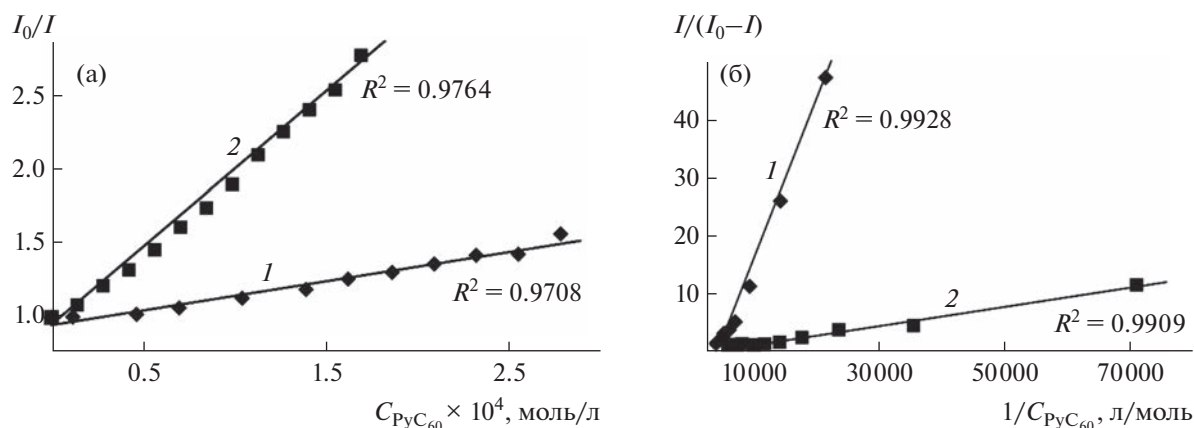


Рис. 5. Графики зависимости Штерна–Фольмера (а) и Бенези–Хилдебранда (б) для систем $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} (1) и RuC_{60} (2).

H_α -протонов (на 0.01 м.д.) в сильное поле. Небольшой сдвиг сигналов протонов порфиринового макроцикла можно наблюдать и при образовании диады $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)$ с RuC_{60} — H_β - и H_α -протоны сдвигаются на 0.02 м.д. в сильное поле. Более чувствительными к образованию диады оказались протоны RuC_{60} (табл. 2). Протоны пиридильного и метильного заместителей сдвинуты в сильное поле на 0.04–0.08 м.д. по сравнению с сигналами некоординированного RuC_{60} . Наибольший сдвиг претерпевают протоны пирролидинового кольца, которые проявляются в спектре диады в виде трех синглетов при 4.88, 4.86 и 4.83 м.д. Полученные данные ЯМР-спектроскопии подтверждают факт образования в растворе донорно-акцепторных диад, в которых еще не происходит процесс разделения зарядов с образованием катион-радикала порфиринового комплекса индия и анион-радикала фуллерена, для реализации которого необходимо фотовозбуждение.

В ИК-спектре $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в КВг преобладают сигналы колебаний порфиринового макроцикла на тех же или немного сдвинутых частотах по сравнению с частотами некоординированного индий(III)порфирина. Четыре пика при 1429, 1182, 577 и 527 cm^{-1} соответствуют колебаниям фуллеренового каркаса [30] (рис. 6б). В случае диады с RuC_{60} наряду с сигналами от фуллеренового каркаса, сохраняющими свое положение, присутствуют максимумы колебаний пиридинового и пирролидинового фрагментов. Они проявляются в основном в области 800–400 cm^{-1} и смещены на 1–15 cm^{-1} по сравнению с частотами колебаний исходного RuC_{60} (рис. 6в). Пики колебаний связей $\text{In-N}_{\text{RuC}_{60}}$ и In-Cl в спектре диады обнаружить не удалось. Слабые сигналы, отвечающие колебаниям связи In-N и In-Cl , наблюдаются в области 540–520 и 350–330 cm^{-1} [8, 28, 31]. В случае $[(\text{RuC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ они перекрываются интенсивными пиками колебаний RuC_{60} .

Таблица 2. Сигналы PyC_{60} в ^1H ЯМР-спектрах в CDCl_3

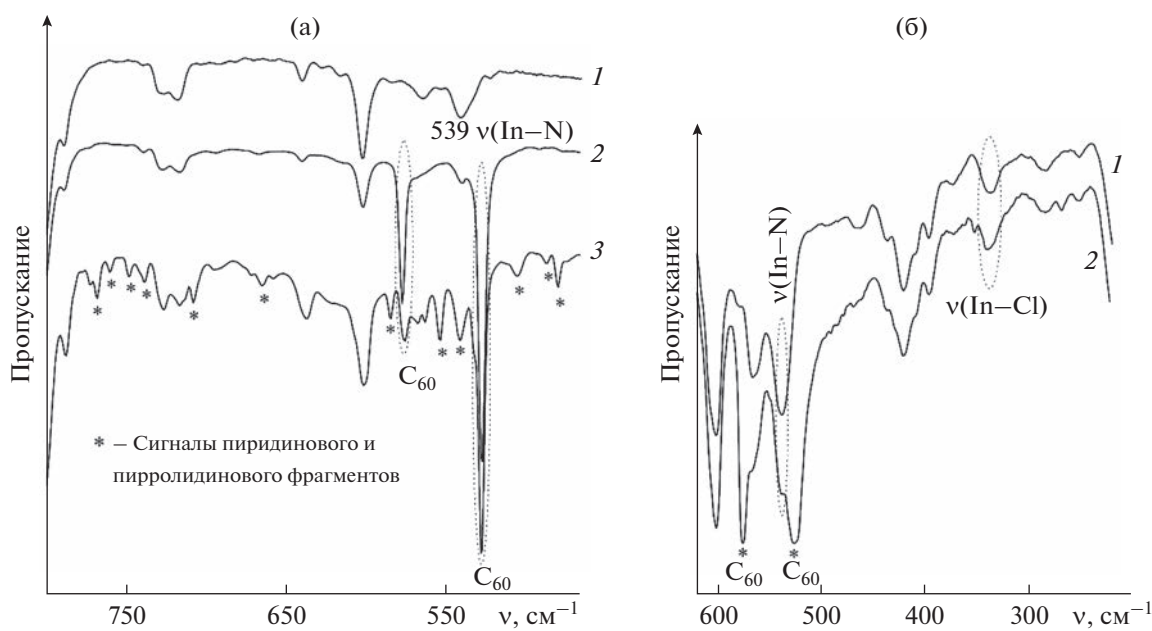
Сигналы PyC_{60} δ , м. д.; J , Гц					
PyC_{60}					
8.71 (д, 2H_{Py} , $J = 5.49$)	7.82 (м, 2H_{Py})	5.02 (д, 1H , $J = 9.77$)	4.96 (с, 1H)	4.31 (д, 1H , $J = 9.77$)	2.83 (с, $3\text{H}_{-\text{CH}_3}$)
$[(\text{PyC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$					
8.67 (д, 2H_{Py} , $J = 5.0$)	7.74 (уш. с, 2H_{Py})	4.88 (с, 1H)	4.86 (с, 1H)	4.83 (с, 1H)	2.77 (с, $3\text{H}_{-\text{CH}_3}$)

В случае $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ колебания связей $\text{In}-\text{N}$ и $\text{In}-\text{Cl}$ наблюдаются в ИК-спектре диады в CsBr и их положение не меняется, что указывает на присутствие иона Cl^- в первой координационной сфере.

Наличие у диад свойства фотоиндуцированного переноса заряда выявлено с использованием фемтосекундной импульсной лазерной спектроскопии. Дифференциальные спектры поглощения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в деаэрированном толуоле представлены на рис. 7. После возбуждения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ импульсом с длиной волны 435 нм наблюдается отрицательное и положительное разностное поглощение, отвечающее соответственно выцветанию хромофора в основном состоянии (bleaching bands, BL) и образованию возбужденного состояния (excited state absorption bands, ESA). BL-полосы при 434 нм и в области 560–610 нм соответствуют положению полос Soret и Q , наблюдаемым в стационарном ЭСП. Широкая интенсивная полоса поглощения с макси-

мумом при 458 нм отвечает синглетному возбужденному состоянию $^1*((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ [32]. Анализ кинетики нестационарного поглощения при 458 нм (рис. 7, вставка) при коротких временах задержки выявил компоненту быстрого нарастания с постоянной времени всего 0.39 пс. Ее можно интерпретировать как время образования $^1*((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ (τ_1). Время жизни в синглетном возбужденном состоянии (τ_2) было рассчитано моноэкспоненциальной обработкой профиля затухания при 458 нм и оказалось равным 292.4 пс.

По мере уменьшения сигнала $^1*((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ при 458 нм происходит одновременное нарастание сигнала с максимумом при 502 нм с изобестической точкой при 489 нм (рис. 7). Кинетический профиль при 502 нм был обработан моноэкспоненциальной функцией роста. Полученная постоянная времени жизни 263.34 пс согласуется с постоянной времени затухания сигнала при 458 нм. Согласно данным [32], пик при 502 нм может быть идентифицирован как поглощение возбужденного

**Рис. 6.** ИК-спектры $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (1) и его диад с C_{60} (2) и PyC_{60} (3) в KBr (а) и CsBr (б).

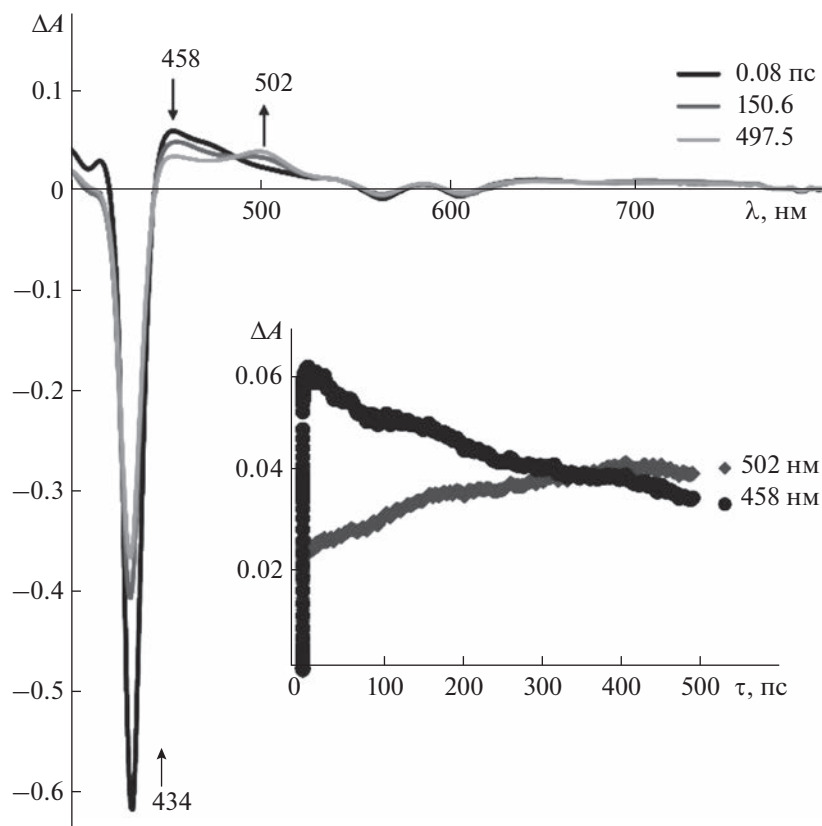


Рис. 7. Дифференциальные спектры поглощения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OC}_4)$ в толуоле при $\lambda_{\text{exc}} = 435$ нм (на вставке — соответствующие кинетические кривые).

триплетного состояния $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$. Такой вывод был сделан на основании подобия дифференциальных спектров поглощения, снятых в фемтосекундном и наносекундном диапазонах, и на основании согласования времени распада возбужденного синглетного состояния с временем ростом триплета для (5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфинато)цинка(II) [32].

Спектральные изменения в случае диад $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и $[(\text{PyC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ в области 400–800 нм напоминают динамику дифференциальных спектров поглощения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и отражают образование возбужденного состояния $^1((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ в виде пиков при 459 и 458 нм соответственно (рис. S1). В случае переноса электрона с $^1((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ на фуллерен спектральные отличия диад можно ожидать в ближней ИК-области в виде появления поглощения π -анион-радикальной формы фуллерена в диапазоне 950–1020 нм [33, 34]. Возможности приборной установки, а именно узкий спектральный диапазон, не позволяют зафиксировать полосу $\text{C}_{60}^{\cdot-}/\text{PyC}_{60}^{\cdot-}$. Однако об образовании состояний с разделенными зарядами в диадах можно судить по измене-

нию τ_1 и τ_2 для $^1((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ и константам скорости разделения (k_{CS}) и рекомбинации (k_{CR}) зарядов в диадах (табл. 3). Анализ данных табл. 3 показывает, что величина k_{CR} для диад на три порядка меньше, чем значения k_{CS} . Такая тенденция обычно наблюдается для порфиринов- и фталоцианин-фуллереновых диад из-за низкой энергии реорганизации фуллерена [33, 35].

В табл. S1 для сравнения представлены времена жизни и константы скорости образования и рекомбинации состояний с разделенными зарядами для других донорно-акцепторных диад и триад (донорно-акцепторная диада с дополнительной координированной молекулой замещенного фуллерена) координационной природы.

По этим данным, несмотря на несколько более высокие значения времени образования по сравнению с производными Co^{2+} и Mn^{3+} , явным преимуществом диад на основе $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ являются на порядок более высокие времена жизни τ_2 и низкие значения констант скорости k_{CR} рекомбинации состояний с разделенными зарядами типа радикальных солей. Как коррелируют эти параметры с устойчивостью диад? Ответ мож-

Таблица 3. Длина волны поглощения с временным профилем (λ , нм), времена образования и жизни возбужденного состояния (τ_1 , τ_2) и константы скорости разделения (k_{CS}) и рекомбинации (k_{CR}) зарядов в диадах в толуоле

Комплекс	λ , нм	τ_1 , пс	k_{CS} , с ⁻¹	τ_2 , пс	k_{CR} , с ⁻¹
(Cl)InTPP(<i>p</i> -OCH ₃) ₄	458	0.39		292.4	
(C ₆₀)(Cl)InTPP(<i>p</i> -OCH ₃) ₄	459	0.39	2.6×10^{12}	219.9	4.5×10^9
[(PyC ₆₀)InTPP(<i>p</i> -OCH ₃) ₄] ⁺ Cl ⁻	458	0.46	2.2×10^{12}	208.9	4.8×10^9

но получить из данных табл. S2 для этих же фотоактивных систем.

Как видно из табл. S2, более низкой устойчивостью (в пределах одного–полтора порядков) по сравнению с диадами на основе (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ обладает только диада [(PyC₆₀)MnPc(3-CF₃Ph)₈]⁺AcO⁻. Возможно, именно это объясняет улучшение фотофизических параметров индий-содержащих диад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы реакции (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ с фуллеренами C₆₀ и PyC₆₀ как процессы самосборки в диады за счет межмолекулярного взаимодействия и аксиальной координации соответственно. Определены параметры устойчивости диад и их фотофизические свойства. Выявлено тушение флуоресценции (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ в составе диад. Впервые получены численные значения времени жизни состояний с разделенными зарядами и константы скорости разделения/рекомбинации зарядов для (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ и его диад с C₆₀ и PyC₆₀. Ввиду того, что диады на основе порфириновых комплексов индия(III) и фуллеренов слабо представлены в мировой литературе, несмотря на их сравнительную простоту приготовления и возможность применения в органических фотовольтаических преобразователях [36], полученные в настоящей работе результаты расширяют представления о способах получения и фотофизических свойствах диад фуллеренов с порфиринами индия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность за проведение исследований методом фемтосекундной импульсной лазерной спектроскопии проф. д. х. н. В.А. Надточенко, к. х. н. И.В. Шелаеву и Ф.Е. Гостеву. Работа выполнена на оборудовании Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 1440743, 506694) (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20090).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600652>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amati A., Cavigli P., Kahnt A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 22. P. 4242. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b02973>
2. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050027>
3. Borges-Martínez M., Montenegro-Pohlhammer N., Zhang X. et al. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2022. V. 269. P. 120740. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120740>
4. Chitta R., Badgurjar D., Reddy G. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021. V. 25. № 5–6. P. 469. <https://doi.org/10.1142/S1088424621500395>
5. Койфман О.И., Агеева Т.А. // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2014. Т. 56. № 1. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S2308114714010051>
6. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
7. Моторина Е.В., Климова И.А., Бичан Н.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1779. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600712>
8. Dechan P., Bajju G.D. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.120>
9. Soy R.C., Babu B., Oluwole D.O. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2019. V. 23. № 1–2. P. 34. <https://doi.org/10.1142/S1088424618501146>
10. Bagaki A., Gobeze H.B., Charalambidis G. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 17. P. 10268. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01050>
11. Yang F., Wu Y., Zhao J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 36. P. 20891. <https://doi.org/10.1039/D0CP02672G>

12. *Panda M.K., Lazarides T., Charalambidis G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 3. P. 468.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402902>
13. *Lomova T.N., Malov M.E., Klyuev M.V. et al.* // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.6060/mhc2009.2.164>
14. *Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 367.
15. *Lomova T.N., Malov M.E., Klyuev M.V. et al.* // Adv. Mater. Sci. Research. N.Y.: Nova Science Publishers, 2011. V. 2. P. 143.
16. *Ломова Т.Н., Моторина Е.В., Тюляева Е.Ю. и др.* // Успехи химии порфиринов. 2007. Т. 5. С. 114.
17. *Prato M., Maggini M., Giacometti C. et al.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 5221.
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00126-3)
18. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al.* // Dyes and Pigments. 2022. V. 204. P. 110470.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110470>
19. *Мухайлов К.М., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е. и др.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 4. С. 319.
<https://doi.org/10.7868/S0023119714040115>
20. *Shelaev I.V., Gostev F.E., Vishnev M.I. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. 2011. V. 104. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.02.003>
21. *Kovalenko S.A., Dobryakov A.L., Ruthmann J. et al.* // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. № 3. P. 2369.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.59.2369>
22. *Nayak S., Ray A., Bhattacharya S.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114367.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114367>
23. *Nayak S., Ray A., Bhattacharya S. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 290. P. 110842.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.119>
24. *Ma B., Sun Y.-P.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 10. P. 2157.
<https://doi.org/10.1039/P29960002157>
25. *Brites M.J., Santos C., Nascimento S. et al.* // New J. Chem. 2006. V. 30. № 7. P. 1036.
<https://doi.org/10.1039/B601649A>
26. *Makola L.C., Mgidlana S., Nyokong T.* // Dyes and Pigments. 2021. V. 192. P. 109262.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109262>
27. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mozgova V.A. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 8900.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248900>
28. *Bajju G.D., Ahmed A., Gupta D. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2014. V. 2014. P. 865407.
<https://doi.org/10.1155/2014/865407>
29. *Scheer H., Katz J.J.* // Porphyrins and Metalloporphyrins: A New Edition Based on the Original Volume. Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 399.
30. *Bethune D.S., Meijer G., Tang W.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. № 1. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90312-W](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90312-W)
31. *Burtsev I.D., Platonova Y.B., Volov A.N. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 188. P. 114697.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114697>
32. *Gacka E., Burdzinski G., Marciniak B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 24. P. 13456.
<https://doi.org/10.1039/D0CP02545C>
33. *Seetharaman S., Jang Y., Kc C. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2018. V. 21. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/s1088424617500924>
34. *Guldi D.M., Rahman G.M.A., Jux N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 27. P. 9830.
<https://doi.org/10.1021/ja050930o>
35. *Das S.K., Song B., Mahler A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 8. P. 3994.
<https://doi.org/10.1021/jp4118166>
36. *Dammer S.J., Solntsev P.V., Sabin J.R. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 16. P. 9496.
<https://doi.org/10.1021/ic401163y>