УДК 532.783; 538.975

И. Ю. Лукьянов, Н. В. Усольцева, Н. Е. Галанин¹, М. В. Корельчук¹, Г. П. Шапошников¹, С. Г. Юдин²

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НЕСИММЕТРИЧНЫХ «PUSH – PULL» ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE OF UNSYMMETRICAL «PUSH – PULL» PHTHALOCYANINES ON THEIR OPTICAL PROPERTIES IN SOLUTIONS AND THIN FILMS

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39. Е-mail: lukianov.ivan@gmail.com ¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, ² Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва

Исследовано влияние молекулярной структуры трех несимметрично-замещенных производных фталоцианина с фрагментами 3,6-диоктилоксифталонитрила и 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрила, а также их металлокомплексов с гольмием, на спектральнолюминесцентные свойства в растворах и пленках Ленгмюра — Блоджетт (ПЛБ). Сопоставление спектров поглощения данных соединений в тонких пленках и растворах в хлороформе позволяет утверждать, что в пленках соединения проявляют большую склонность к ассоциации, чем в растворах. Исследование спектров люминесценции производных фталоцианина показало, что интенсивность свечения растворов соединений в толуоле выше, чем растворов в хлороформе. Добавление в раствор фуллерена C_{60} снижает интенсивность люминесценции.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра — Блоджетт, производные фталоцианина несимметричного строения, молекулярная динамика.

The influence of molecular structure of three unsymmetrically substituted phthalocyanine derivatives with 3,6-dioctyloxyphthalonitrile and 3,4,5,6-tetrachlorphthalonitrile fragments as well as their metal complexes with holmium, on luminescent properties in solutions and Langmuir — Blodgett (PLB) films was investigated. Comparison of absorption spectra of these compounds in thin films and chloroform solutions suggests that the compounds exhibit a greater tendency to association in films than in solutions. The study of luminescence spectra of phthalocyanine derivatives showed that the intensity of luminescence of the studied compounds in toluene solutions higher than in chloroform. Addition into solution of C_{60} fullerene reduces intensity of luminescence.

Key words: Langmuir — Blodgett films, asymmetrical phthalocyanine derivatives, molecular dynamics.

Введение

Исследования в области молекулярной спектроскопии и люминесценции получили новый импульс в связи с развитием работ по оптической химической сенсорике, под которой понимается совокупность оптических методов определения микроколичеств различных соединений (аналитов) с использованием электронных спектров по-

[©] Лукьянов И. Ю., Усольцева Н. В., Галанин Н. Е., Корельчук М. В., Шапошников Г. П., Юдин С. Г., 2013.

глощения и люминесценции. Оптические методы основаны на регистрации изменения спектров молекул хромофоров при межмолекулярном взаимодействии с молекулами аналитов. Молекулы люминофоров, которые могут быть использованы для создания сенсорных сред, должны удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является четкий оптический отклик на присутствие посторонних молекул или ионов, заключающийся в существенном изменении спектрально-люминесцентных свойств в зависимости от их окружения.

Наибольшее развитие на данный момент получили электрические датчики на основе пленок из замещенных фталоцианинов металлов [1, 2]. Принцип действия таких сенсоров заключается в селективном связывании фталоцианинами молекул некоторых газов (NO₂, NH₃, Cl₂) с образованием комплекса с переносом заряда [3]. Такое взаимодействие приводит к резкому изменению электрических характеристик пленок, например электропроводности или встроенного заряда [4]. В настоящее время разработаны сенсоры, основанные на поглощении электромагнитного излучения пленками. Пленки готовят, например, из производных фталоцианина (определение легколетучих органических соединений) [5, 6].

Металлопорфирины [7] и металлофталоцианины [8, 9] обладают огромным потенциалом в оптической сенсорике, обусловленным значительными величинами молярных коэффициентов экстинкции, продолжительным временем жизни излучения, высокой интенсивностью фосфоресценции и хорошей фотостабильностью. Однако несимметрично-замещенные производные фталоцианина [10—12] и их комплексы с редкоземельными элементами, которые находят применение, например, в качестве материалов для нелинейной оптики, фотодинамической терапии рака, а также пленок Ленгмюра—Блоджетт, до недавнего времени не были объектами изучения их электронно-оптических свойств.

Материалы и методы исследования

С целью изучения связи между молекулярной структурой гетерозамещенных производных фталоцианина и их оптическими свойствами, в работе были исследованы шесть несимметрично-замещенных «push – pull» фталоцианинов: 1,4,8,11,15,18-гексаоктилокси-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин (I, A_3B), 1,4,15,18-тетраоктилокси-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин ABAB), (II, 1,4,8,11-тетраоктилокси-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (III, ААВВ), синтез которых описан в работе [13], а также их комплексы с гольмием - 1,4,8,11,15,18-гексаоктилокси-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин гидроксигольмия (IV, АзВ-Но), 1,4,15,18-тетраоктилокси-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин гидроксигольмия (V, ABAB-Ho), 1,4,8,11-тетраоктилокси-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин гидроксигольмия (VI, ААВВ-Но), полученные взаимодействием соединений (I—III) с хлоридом гольмия в 1-гексаноле при температуре кипения в течение 4 ч.

Чистота и строение соединений (I—VI), структурные формулы которых представлены на рис. 1, подтверждены данными элементного анализа, колебательной, ЯМР¹Н и электронной спектроскопии.

В качестве растворителей в работе были использованы хлороформ и толуол.



I - III: M = 2H; IV - VI: M = HoOH

Рис. 1. Структурные формулы соединений I—VI

Ленгмюровские слои формировали из растворов соединений I (C = 0,0103 %), II (C = 0,011 %), III (C = 0,0102 %), IV (C = 0,01 %), V (C = 0,01 %), VI (C = 0,01 %) в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ НИОПИК» (Москва) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности (c). Скорость сжатия слоя составляла 65 см²/мин.

Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемых соединений с поверхности воды на стеклянные подложки при комнатной температуре (293—295 К) и поверхностном давлении $\pi = 8$ мН/м. Перенос слоев с поверхности воды на стеклянные подложки осуществляли методом Ленгмюра — Шефера (горизонтальный лифт), n = 30 слоев.

Электронные спектры поглощения тонких пленок исследуемых соединений регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре Ava Spec-2048 Avantes (Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН).

Для получения спектров флуоресценции образцы (растворы соединений I—VI в хлороформе или толуоле, а также тонкие пленки) облучали полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм. Спектры флуоресценции образцов регистрировали при комнатной температуре (T = 295 K) на спектрофотометре Ava Spec-2048 Avantes.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлены нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения I (A₃B).

В электронном спектре поглощения соединения I (A_3B) (рис. 2, 1) длинноволновая полоса расщеплена на две компоненты, с максимумами при 733 и 669 нм, на коротковолновом спаде полосы Q присутствует инфлексия при 706 нм. Такой характер спектра в длинноволновой области является характерным для безметальных производных фталоцианина типа A_3B , причем наиболее длинноволновый пик полосы Q относится к полосе переноса заряда с донорной части молекулы на акцепторную [13] (в данном случае эту роль играет фрагмент тетрахлорбензола). Полоса B имеет максимум при 353 нм. 

Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения **I** (**A**₃**B**) : *I* – спектр поглощения в хлороформе, *2* – спектр флуоресценции в хлороформе, *3* – спектр флуоресценции в толуоле

При облучении лазером раствора соединения I в хлороформе образец испускает голубое свечение. В спектре флуоресценции (рис. 2, 2) присутствуют два пика, ярко выраженный, с максимумами при 472 и 552 нм) и второй, слабо выраженный с максимумом при 777 нм. При смене растворителя с хлороформа на толуол происходит существенное возрастание относительной интенсивности длинноволновой полосы испускания (рис. 2, 3) и расщепление ее на две компоненты, с максимумами при 767 и 833 нм. Спектр испускания в длинноволновой области становится «условно зеркальным» спектру поглощения, что характерно для тетрапиррольных макроциклов, при этом стоксов сдвиг составляет 34 нм. Коротковолновая полоса претерпевает батохромный сдвиг, причем наблюдается значительное возрастание относительной интенсивности ее коротковолновой компоненты.

Электронный спектр поглощения соединения II (ABAB) (рис. 3, 1) полоса Q расщеплена на три компоненты, с максимумами при 847, 734 и 667 нм. Такое расщепление полосы Q характерно для *транс*-изомеров несимметричных производных фталоцианина. Согласно четырехорбитальной модели Гоутермана [15], оно обусловлено снятием вырождения двух низших молекулярных π^* -орбиталей.

Спектр испускания в хлороформе (рис. 3, 2) характеризуется длинноволновой полосой низкой интенсивности с максимумами при 807 и 870 нм, а также интенсивной коротковолновой полосой с максимумами 468 и 555 нм. При смене растворителя на толуол происходит перераспределение интенсивностей полос испускания (рис. 3, 3). Наиболее интенсивной становится длинноволновая полоса с максимумом при 770 нм (стоков сдвиг 37 нм), относительная интенсивность длинноволновой компоненты коротковолновой полосы также возрастает.

84



Рис. 3. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения **II** (**ABAB**) : *1* – спектр поглощения в хлороформе, *2* – спектр флуоресценции в хлороформе, *3* – спектр флуоресценции в толуоле

Следует отметить также несоблюдение правила «зеркального отражения», что связано, очевидно, с низкой степенью симметрии молекулы **II**.

В спектре поглощения соединения III (**AABB**) (рис. 4, 1) происходит уменьшение числа компонент полосы Q до двух, с максимумами при 737 и 667 нм. Однако в сравнении со спектром соединения I интенсивность компонент меняется местами: наиболее интенсивной является полоса с максимумом при 737 нм.



Рис. 4. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения **III** (**AABB**) : *1* – спектр поглощения в хлороформе, *2* – спектр флуоресценции в хлороформе, *3* – спектр флуоресценции в толуоле

Спектр испускания в хлороформе (рис. 4, 2) содержит в длинноволновой области расщепленную на две компоненты (833 и 790 нм) полосу низкой интенсивности, а в коротковолновой области — интенсивную полосу с максимумами при 464 и 542 нм. В спектре испускания в толуоле (рис. 4, 3), как и в двух предыдущих случаях, наблюдается увеличение относительной интенсивности как длинноволновой полосы, так и длинноволновой компоненты коротковолновой полосы. Стоксов сдвиг составляет 43 нм, и спектр испускания вновь становится «условно-зеркальным» спектру поглощения.

В ЭСП соединения IV (A_3B -Ho) (рис. 5, 1) длинноволновая полоса имеет один пик с максимумом при 647 нм, на длинноволновом спаде полосы Q присутствует инфлексия при 704 нм. Такое изменение спектров может быть связано с повышением симметрии занятых молекулярных орбиталей в результате замены двух внутрициклических атомов водорода на катион гольмия. Полоса *B* имеет максимум при 315 нм.



Рис. 5. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения **IV** (**A**₃**B-Ho**) : *1* – спектр поглощения в хлороформе, *2* – спектр флуоресценции в хлороформе, *3* – спектр флуоресценции в толуоле

В спектре флуоресценции соединения IV в хлороформе (рис. 5, 2) в области 777 нм присутствует широкая полоса низкой интенсивности, а при 463 нм находится интенсивная полоса с инфлексией при 565 нм. При переходе к раствору в толуоле интенсивность полос изменяется. Значительно возрастает относительная интенсивность длинноволновой полосы, имеющей в данном случае максимум при 751 нм (рис. 5, 3) и инфлексию при 882 нм, и резко падает интенсивность коротковолновой полосы, максимум которой находится при 492 нм. Стоксов сдвиг составляет 47 нм.

В электронном спектре соединения V (**ABAB-Ho**) (рис. 6, 1) наблюдается батохромный сдвиг полосы Q, а также ее расщепление на три компоненты с максимумами при 735, 711 и 653 нм, обусловленные увеличением числа полярных заместителей. Полоса Соре имеет два максимума, при 347 и 317 нм. 86



Рис. 6. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения V (**ABAB-Ho**) : *1* – спектр поглощения в хлороформе, *2* – спектр флуоресценции в хлороформе, *3* – спектр флуоресценции в толуоле

По сравнению со спектрами флуоресценции соединения IV в случае фталоцианина V происходят следующие изменения. Возрастает относительная интенсивность длинноволновой полосы в растворе хлороформа (рис. 6, 2), длинноволновая полоса, как и коротковолновая, претерпевают батохромный сдвиг, достигающий соответственно 10 и 17 нм. В спектре раствора комплекса V в толуоле (рис. 6, 3), как и в предыдущих случаях, наиболее интенсивной становится длинноволновая полоса испускания, также сдвинутая батохромно на 15 нм. Стоксов сдвиг составляет 34 нм.



Рис. 7. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения VI (ААВВ-Но) : *1* – спектр поглощения в хлороформе, *2* – спектр флуоресценции в хлороформе, *3* – спектр флуоресценции в толуоле

В спектре поглощения фталоцианина VI (ААВВ-Но) (рис. 7, 1) происходит уменьшение числа компонент полосы Q до двух, с максимумами при 716 и 649 нм. Это связано с попарным расположением заместителей в молекуле соединения. Количество пиков полосы B также уменьшается. Спектры флуоресценции как в хлороформе (рис. 7, 2), так и в толуоле (рис. 7, 3), становятся схожими со спектром соединения IV, отмечается лишь увеличение интенсивности коротковолновой полосы во втором случае и незначительный гипсохромный сдвиг основных полос испускания.

Важно отметить, что во всех случаях речь идет о молекулярной люминесценции несимметричных фталоцианинов. Полосы, характеризующие электронные переходы ${}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ (550 нм), ${}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ (650 нм) и ${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ (750 нм) в атоме гольмия перекрываются полосами испускания макроцикла и в спектрах флуоресценции гольмиевых комплексов не проявляются.



Рис. 8. Спектры люминесценции растворов соединений I-VI в толуоле

Исследовано влияние добавок фуллерена C_{60} на спектры люминесценции соединений I—VI. В системах фталоцианин – C_{60} фуллерен выступает в качестве акцептора электронов. Происходит перенос электронов из первого возбужденного состояния производного фталоцианина к C_{60} , что ведет к повышению числа свободных дырок, являющихся основными носителями заряда во фталоцианине. Наблюдения показывают, что при добавлении в систему фуллерена C_{60} происходит гашение люминесценции. При этом общий характер спектров флуоресценции не изменяется (рис. 8, 9).



Рис. 9. Спектры люминесценции растворов соединений I—VI с С₆₀ в толуоле

Электронные спектры поглощения тонких пленок соединений **I**—VI (рис. 10, 11) характеризуются меньшим количеством полос, что связано с формированием большего количества агрегатов или с более плотной упаковкой в ПЛБ производных фталоцианина.



Рис. 10. Электронные спектры поглощения ПЛБ : 1 – соединение I, 2 – соединение II, 3 – соединение III

Из рисунка 10 можно видеть, что оптические свойства пленок соединений I—III незначительно зависят от числа и положения заместителей. Максимум полосы поглощения в случае соединения I (A₃B) находится при 667 нм, соединения II (ABAB) – при 663 нм, соединения III (AABB) – при 662 нм.

Аналогичное поведение наблюдается и у металлокомплексов IV—VI, однако наличие металла обусловливает гипсохромный сдвиг полос поглощения (максимумы полос соответственно 662, 658 и 653 нм) (рис. 11), кроме того, в спектрах металлокомплексов присутствует слабо выраженная инфлексия на длинноволновом спаде полосы *Q*.



Рис. 11. Электронные спектры поглощения ПЛБ: *1* – соединение **IV**, 2 – соединение **V**, 3 – соединение **VI**

Исследование ПЛБ соединений I—VI показало, что ни безметальные фталоцианины, ни их гольмиевые комплексы в пленках люминесцентных свойств не проявляют.

Выводы

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства несимметричных «push – pull» фталоцианинов и их комплексов с гольмием в растворах и в тонких пленках. Установлено, что все исследованные соединения обладают молекулярной флуоресценциией в растворах, причем характер спектров испускания в значительной степени зависит от характера растворителя. Добавки к растворам соединений фуллерена C₆₀ приводит к тушению флуоресценции, т.е. исследованные соединения перспективны для применения в качестве активных сред для спектрально-люминесцентного определения микроколичеств фуллерена. Тонкие пленки всех исследованных соединений люминесцентными свойствами не обладают.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-00481-а.

Авторы выражают благодарность проф. Л. М. Блинову (Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва) за помощь в проведении исследования люминесценции.

Список использованной литературы

- 1. Xie D., Jiang Y., Pan W., Li Y. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 424. P. 247-252.
- 2. Valli L. // Adv. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 116. P. 13-44.
- 3. Пахомов Г. Л., Шапошников Г. П., Спектор В. Н., Пахомов Л. Г., Рибо Ж. -М. // Изв. АН. Сер. : Химия. 1996. № 1. С. 236—239.
- 4. Штыков С. Н., Русанова Т. Ю. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2008. Т. LII, № 2. С. 92—100.
- 5. А.с. СССР № 1755158. Способ определения селеноводорода в воздухе / М. Ю. Аношкин, Л. Г. Пахомов, Н. Л. Федосова, Г. П. Шапошников. Опубл. 15.08.1992. Б.И. № 30.
- 6. Bariáin C., Matías I.R., Fernández-Valdivielso C. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2003. Vol. 93. P. 153—158.
- 7. Ермолина Е. Г., Кузнецова Р. Т., Солодова Т. А. и др. // Изв. Томск. политех. ун-а. 2011. Т. 318, № 3. С. 112—115.
- 8. Пахомов Г. Л., Гапонова Д. М., Лукьянов А. Ю., Леонов Е. С. // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 1. С. 164—167.
- 9. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / под ред. О. И. Койфмана. М. : КРАСАНД, 2012. 480 с.
- 10. *Kudrik E. V., Bauer E., Ercolani C. et al.* // Mend. Commun. 2001. № 2. P. 45.
- 11. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П., Ананьева Г. А., Быкова В. В., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2 (36). С. 27—35.
- 12. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 5. С. 699—704.
- 13. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 10. С. 1736—1741.
- 14. *Гуринович* Г. П., *Севченко* А. Н., *Соловьев* К. Н. // Успехи физических наук. 1963. Т. 79, № 2. С. 173—234.
- 15. Gouterman M. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30, № 5. P. 1139–1161.

Поступила в редакцию 22.02.2013 г.