

Фотолюминесценция нитрозамещенных фталоцианинов европия (III)

© А.В. Зимин[¶], Ю.А. Полевая, Т.А. Юрре, С.М. Рамш,
М.М. Мездрогина*, Н.К. Полетаев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 декабря 2009 г. Принята к печати 11 января 2010 г.)

Были синтезированы материалы: монофталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$, монотетранитрофталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$ и геторолептикетранитробисфталоцианин европия $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$. Исследовались их спектральные характеристики в видимой и ближней инфракрасной областях. Наблюдалась фотолюминесценция комплексов фталоцианинов. Были обнаружены полосы фотолюминесценции при 450–500 нм ($S_2 \rightarrow S_1$) и 670–730 нм ($S_1 \rightarrow S_0$). Энергия этих полос соответствует электронным переходам внутри органических лигандов.

1. Введение

Металлофталоцианины — органические полупроводники широко исследуются в современных областях науки и техники, например в оптоэлектронике [1], органической нанофотонике и ряде других областей [2–7]. Особое внимание привлекают комплексные соединения фталоцианиновых лигандов (Pc) с лантаноидами (Ln). Лантаноиды могут образовывать различные комплексные соединения с фталоцианиновыми лигандами: монофталоцианины с аксиальными лигандами, двухпалубные гомо- и геторолептичные комплексы, а также „суперкомплекс“ — „трехпалубник“, где между тремя фталоцианиновыми лигандами находятся 2 атома лантаноида [8]. Комплексные соединения лантаноидов широко исследуются в качестве светоизлучающих слоев в органических светодиодах [9]. Наиболее изученными являются β -дикетонатные комплексы, в особенности ацетилацетонаты (acac) лантаноидов [10,11]. В то же время фталоцианиновые комплексы, в основном фталоцианин меди, используются в качестве слоя дырочной проводимости [12].

Известно увеличение фотохимической активности хромофоров органических соединений при введении в них нитрогруппы. Нитрогруппы в ароматических и гетероароматических соединениях заметно влияют на их спектральные характеристики. В нитросодержащих фталоцианинах нитрогруппа выходит из плоскости макрогетероциклического кольца [13], что обуславливает расщепление Q -полосы в спектрах поглощения [14,15], снижение интенсивности люминесценции и некоторый сдвиг максимумов спектров поглощения [16].

Таким образом, цель работы состояла в исследовании влияния структуры молекул нитрозамещенных фталоцианинов европия на формирование спектров излучения в растворах, поскольку известно, что введение нитрогруппы в ароматическое кольцо увеличивает фоточувствительность.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования нами были синтезированы по методикам [17,18] и исследовались спектральные характеристики ряда фталоцианинов европия: монофталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$ (рис. 1, А), монотетранитрофталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$ (рис. 1, В), где в качестве аксиального лиганда выступает

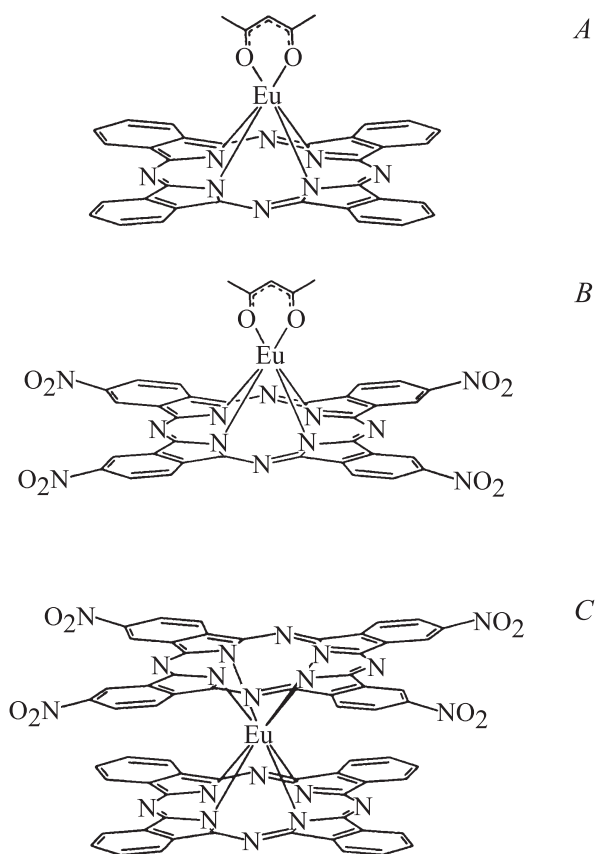


Рис. 1. Объекты исследования: А — монофталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$, В — монотетранитрофталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$ и С — тетранитродифталоцианин европия $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$.

[¶] E-mail: ziminov@inbox.ru

ацетилацетонат, и гетеролептический тетранитродифталоцианин европия $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$ (рис. 1, С). Комплексы А и В были получены взаимодействием соответствующих лигандов с ацетилацетонатами европия в кипящем *o*-дихлорбензоле в присутствии сильного органического основания — ДБУ (1,8-диазабисцикло[5.4.0.]ундец-7-ен, 1,8-Diazabicycloundec-7-ene). Комплекс С получали взаимодействием комплекса В с незамещенным фталоцианиновым лигандом в нитробензоле с каталитической добавкой ДБУ.

Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) снимались в растворах ДМФА (диметилформамид, dimethylformamide), CHCl_3 , CH_3CN . Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-2000 в области длин волн 200–800 нм. Оптические измерения фотолюминесценции проводились на экспериментальной установке, собранной на базе дифракционного спектрометра СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм. В качестве источника излучения, возбуждающего фотолюминесценцию, использовался:

1) непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 3250 \text{ \AA}$ и мощностью излучения 15 мВт (межзонное возбуждение фталоцианинов);

2) импульсный азотный лазер типа ЛГИ-21 с длительностью импульса $\tau = 7 \text{ нс}$ на полуширине импульса, частотой следования 100 Гц, средней мощностью 3 мВт и длиной волны излучения $\lambda = 3371 \text{ \AA}$. Плотность энергии в импульсе при расфокусированном пучке составляла $\sim 10 \text{ кВт/см}^2$.

Для корректного сравнения спектров излучения разных образцов контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура (77, 300 К) были постоянными.

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены спектры поглощения (1) и фотолюминесценции (2) растворов $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$ в ДМФА.

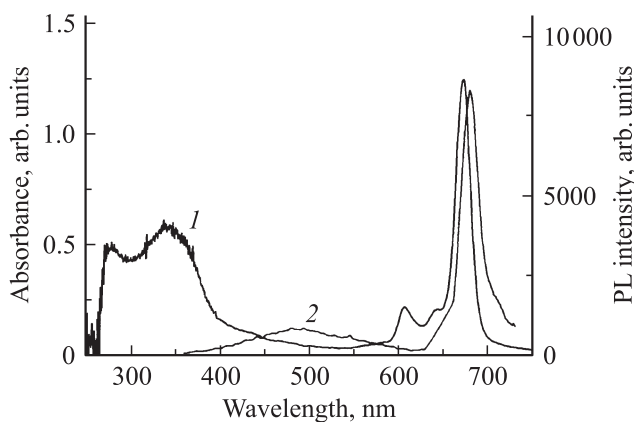


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и фотолюминесценции (2) ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ нм}$) раствора $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$ (комплекс С на рис. 1) в ДМФА.

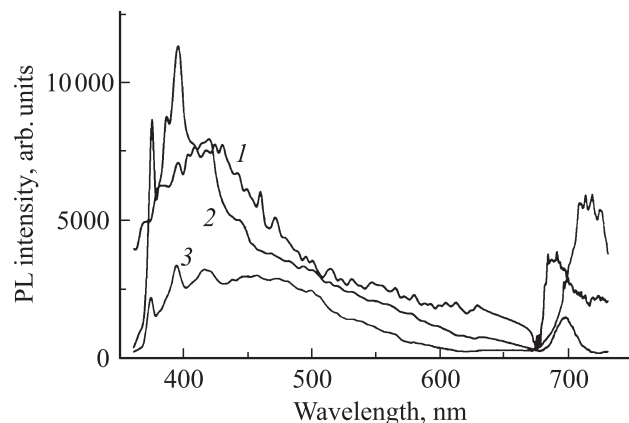


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$ (комплекс В на рис. 1) в растворителях: 1 — CH_3CN , 2 — CHCl_3 , 3 — ДМФА.

ДМФА. В электронных спектрах поглощения раствора С в ДМФА наблюдается ряд полос: коротковолновая *N*-полоса (287 нм), *B*-полоса или полоса *Core* (360 нм) и *Q*-полоса (692 и 700 нм), которая уширена и расщеплена, что связывается с наличием нитрогрупп [13,14]. При сравнении спектров поглощения и люминесценции видно, что полоса люминесценции $S_1 \rightarrow S_0$ является зеркальным отражением длинноволновой *Q*-полосы, а более уширенная и менее разрешенная полоса свечения ($S_2 \rightarrow S_0$) в области 400–500 нм соответствует поглощению *B*-полосы.

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции растворов $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$ (комплекс В) в различных растворителях. Полученные спектры фотолюминесценции характерны для фталоцианиновых комплексов с металлами различной природы [19–24]. Спектр поглощения монотетранитрофталоцианина европия В сильно зависит от природы растворителей. В хлороформе комплекс В практически не растворяется, что сказывается на относительной интенсивности *Q*-полосы. Отношение интенсивностей полос в спектрах поглощения и люминесценции для комплекса В в различных растворителях сохраняется. Как и в спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции происходит гипсохромный сдвиг полос при смене растворителя ДМФА \rightarrow $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$. При анализе спектров фотолюминесценции отчетливо наблюдается сольватохромный эффект: λ_{max} сдвигается от 711 (в ДМФА) до 684 (в CH_3CN) нм. Полоса $S_1 \rightarrow S_0$ наиболее чувствительна к изменению растворителя, в то время как для полосы $S_2 \rightarrow S_0$ изменения происходили только в величине интенсивности.

Анализируя спектры фотолюминесценции незамещенного и тетранитрофталоцианинов европия А и В, следует отметить, что при введении нитрогруппы происходит расщепление длинноволновой полосы (подобное наблюдается и для спектров поглощения), а также bathochromный сдвиг всего спектра ФЛ. В свою очередь при

Спектральные характеристики комплексов *A* и *B* в растворе ДМФА

Соединение	Спектр поглощения, нм	Спектр фотолюминесценции, нм
Eu(acac)Pc (<i>A</i>)	338, 607, 670	457, 697
Eu(acac)Pc(NO ₂) ₄ (<i>B</i>)	336, 612, 679	450, 618, 696

переходе от монофталоцианинов к гетеролептичному дифталоцианину европия *C* происходит гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы (по сравнению с комплексами *A* и *B*), в то время как очень широкая полоса в области 450–600 нм претерпевает батохромный сдвиг, с одновременным уменьшением интенсивности (рис. 4).

В таблице представлено сравнение спектральных характеристик исследуемых растворов.

В работе [20] изучались гетеролептичные двух- и трехпалубные комплексы европия и тербия с фталоцианиновыми и порфириновыми лигандами. Отмечается сильное π – π взаимодействие между тетрапиррольными лигандами, зависящее от радиуса лантаноида (принципиальная роль центрального атома редкоземельного элемента (РЗЭ) заключается в том, что чем меньше радиус, тем больше взаимодействие). Атомы РЗЭ незначительно влияют на спектры поглощения комплексов, но они имеют влияние на динамику возбужденных состояний. Спектры люминесценции исследовали в толуоле при длине волны возбуждения, соответствующей полосе *Sore* для порфириновых комплексов (420 нм). Спектры люминесценции являлись зеркально-симметричными спектрам поглощения. Для трехпалубных комплексов (отношение Pc:Por = 1:2, Phthalocyanine:Porphyrine) наиболее интенсивной полосой люминесценции является свечение при 650 и 720 нм ($S_1 \rightarrow S_0$). При переходе к двухпалубникам (отношение Pc:Por = 1:1) наиболее интенсивной полосой люминесценции становится полоса в области 447 нм ($S_2 \rightarrow S_0$). Это указывает на то, что для таких соединений это излучение становится основным каналом преобразования полученной энергии.

В ближней инфракрасной (ИК) области спектра (1300–1450 нм) для комплексов тербия наблюдаются две полосы, соответствующие фосфоресценции с триплетных состояний порфиринового лиганда в молекуле. Для комплексных соединений европия в отличие от тербиевых комплексов подобной фосфоресценции не наблюдается, как и не наблюдается люминесценции внутриатомных переходов РЗЭ. Подобные различия в спектрах фосфоресценции объясняются энергетическим положением низкоэнергетичных основных состояний атомов РЗЭ. Для тербия его уровни основного состояния лежат выше триплетного уровня лиганда, поэтому перенос энергии с лиганда на металл невозможен, а энергия с триплетного уровня испускается в виде кванта фосфоресценции. Для европия картина выглядит наоборот, триплетный уровень лиганда лежит выше

уровней основного состояния европия, поэтому энергия переносится на основные состояния европия и затем либо превращается в тепло, либо взаимодействует с молекулами растворителя.

На рис. 5 представлена предполагаемая схема переходов, имеющих место при облучении комплексов европия в области полосы *Sore*. Первичным процессом является фотовозбуждение лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 325$ нм, соответствующей высоколежащим возбужденным состояниям (процесс (1) на рис. 5). Далее, в процессе внутренней конверсии с колебательных уровней система переходит на квазистабильный возбужденный уровень PcS_2 . Затем молекула в возбужденном состоянии PcS_2 может подвергаться различным фотофизическим процессам. Быстрая раз-

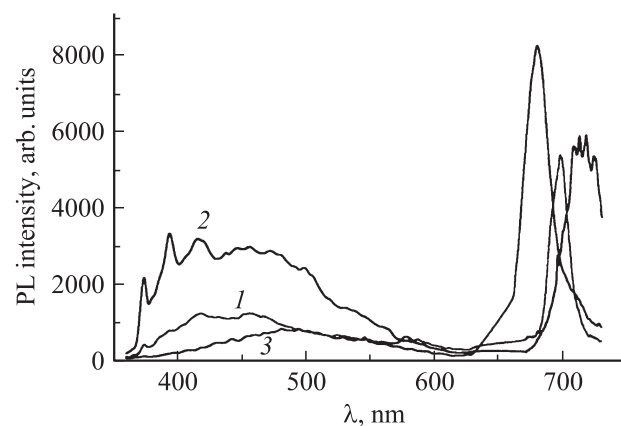


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции растворов: 1 — Eu(acac)Pc (*A* на рис. 1), 2 — Eu(acac)Pc(NO₂)₄ (*B* на рис. 1) и 3 — Eu(Pc)(Pc(NO₂)₄) (*C* на рис. 1) в ДМФА.

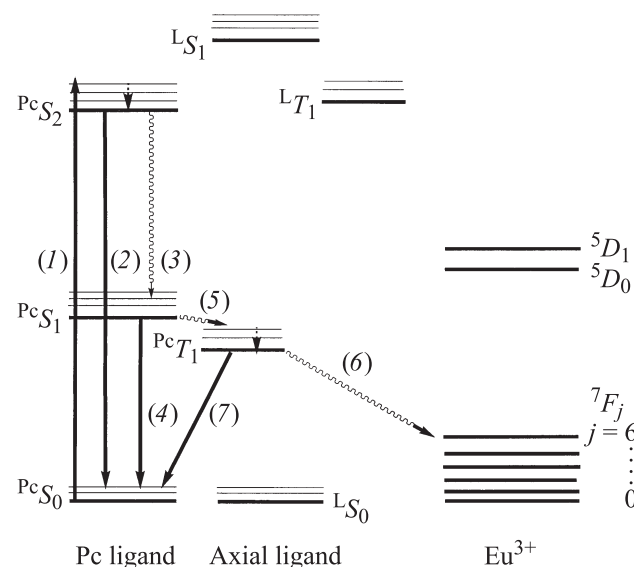


Рис. 5. Предполагаемая схема фотофизических процессов, происходящих при облучении комплексов европия лазером в области полосы *Sore* ($\lambda_{ex} = 325$ нм).

решенная безызлучательная внутренняя конверсия в стабильное состояние ${}^{\text{Pc}}S_1$ (процесс (3) на рис. 5) с последующим излучательным (процесс (4) на рис. 5) или безызлучательным переходом в основное состояние ${}^{\text{Pc}}S_0$. Вследствие того что разница между первым и вторым возбужденными состояниями достаточно большая (порядка 300–400 нм), часть возбужденных молекул в состоянии ${}^{\text{Pc}}S_2$ может флуоресцировать (сразу переходить в основное состояние с излучением фотона) [24]. Отсутствие характерных полос излучения для спектров фотолюминесценции исследованных комплексов связано с тем, что первое возбужденное синглетное состояние аксиального лиганда (ацетилацетона) энергетически находится выше, чем второе возбужденное состояние фталоцианинового лиганда, и соответственно при возбуждении молекулы лазером в область полосы Core (${}^{\text{Pc}}S_2$) не происходит переноса энергии.

4. Заключение

Синтезированы комплексы фталоцианинов европия III, содержащих нитрогруппы в качестве периферийных заместителей. Показано влияние нитрогруппы на электронные спектры поглощения и фотолюминесценции в диметилформамиде. При анализе спектровых кривых отмечено расщепление Q -полосы, зеркально воспроизводимой в спектрах фотолюминесценции. Предложена схема электронных переходов в нитрофталоцианиновых комплексах европия с ацетилацетонатными аксиальными лигандами.

Список литературы

- [1] D. Hohmholz, S. Steinbrecher, M. Hanack. *J. Molecular Struct.*, **5231**, 231 (2000).
- [2] Ch.H. Cheng, Z.Q. Fan, S.K. Yu et al. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213 505 (2006).
- [3] C.G. Claessens, T. Torres. *Chem. Record*, **8**, 75 (2008).
- [4] E. Kim. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed by H.S. Nalwa (2004) v. 8, p. 629.
- [5] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain. *Coordination Chem. Rev.*, **178–180**, 1433 (1998).
- [6] T. Inabe, H. Tajima. *Chem Rev.*, **104**, 5503 (2004).
- [7] T.A. Jourre, L.I. Rudaya, N.V. Klimova. *Organic Photoconducting Materials in Polymers, Phosphors, and Voltatics for Radioisotope Microbatteries* (Boca Raton London, N.Y., Washington D.C., Press, 2002) p. 389.
- [8] В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Ю.В. Томилов. *Успехи химии*, **77**, 938 (2008).
- [9] Q. Lin, C.Y. Shi, Y.J. Liang. *Synth. Met.*, **114**, 373 (2000).
- [10] К.П. Журавлев, Ю.О. Яковлев. *ФТТ*, **47** (8), 1518 (2005).
- [11] A.A. Ansari, N. Singha, A.F. Khana et al. *J. Luminesc.*, **127**, 446 (2007).
- [12] F. Nuesch, M. Carrara, M. Schaer, D.B. Romero, L. Zuppiroli. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 311 (2001).
- [13] F.-D. Cong, B. Ning, H.-F. Yu et al. *Spectrochim. Acta, Pt. A*, **62**, 394 (2005).

- [14] Н.П. Шапошников, В.П. Кулинич. В сб.: *Успехи химии порфиринов* (Ин-т химии растворов РАН, СПб., Изд-во НИИХ СПбГУ, 1999) т. 2, с. 190.
- [15] *Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог*, под ред. проф. Е.А. Лукьянца (Черкассы, 1989).
- [16] Т.И. Гришаева. *Методы люминесцентного анализа* (СПб., 2003).
- [17] В.Е. Пушкарев, М.О. Бреусова, Е.В. Шулишов и др. *Изв. РАН. Сер. хим.*, № 9, 2024 (2005).
- [18] V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, I.V. Zhukov et al. *J. Porph. phthal*, **8** (8), 801 (2004).
- [19] K. Yoshino, S.B. Lee, T. Sonoda et al. *J. Appl. Phys.*, **88** (12), 7137 (2000).
- [20] X. Sun. *Synth. Met.*, **158**, 917 (2008).
- [21] G. Knor. *Inogr. Chem.*, **35**, 7916 (1996)
- [22] G.A. Kumar. *Mater. Lett.*, **51**, 125 (2001).
- [23] X. Sun, Ch. Ma, J. Jiang. *Synth. Met.*, **139**, 497 (2003).
- [24] Q. Gan, S. Li, F. Morlet-Savary et al. *Opt. Express*, **13** (14), 5424 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

The photoluminescence of nitro-substituted europium phthalocyanines

A.V. Ziminov, Yu.A. Polevaya, T.A. Jourre, S.M. Ramsh, M.M. Mezdrogina*, N.K. Poletaev

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
190013 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Monophthalocyanine of europium $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$, monotetrantrophthalocyanine europium $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$ and heteroleptic tetranitrobisphthalocyanine europium $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$ have been synthesized. Their spectral characteristics in the visible and near infrared regions have been investigated. The photoluminescence spectra of complexes phthalocyanines have been obtained. The photoluminescence bands at 450–500 nm ($S_2 \rightarrow S_1$) and 670–730 nm ($S_1 \rightarrow S_0$) were detected. The origin of the peaks corresponds to electron transitions inside organic ligands.