

Спектральные характеристики фталоцианинатов европия с различными аксиальными лигандами

© А.В. Зимин¹, Т.А. Юрре¹, С.М. Рамш¹, М.М. Мездрогина²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ziminov@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2009 г.)

Синтезированы и изучены фотофизические характеристики (электронные спектры поглощения и спектры фотолюминесценции) (ацетилацетонато)фталоцианина европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$ и (оксихинолинато)фталоцианина европия $\text{Eu}(\text{q})\text{Pc}$, различающиеся аксиальными лигандами. Предложена энергетическая диаграмма электронных уровней комплексов. Выявлено влияние аксиального лиганда на спектрально-люминесцентные характеристики комплексов.

1. Введение

Комплексные соединения фталоцианинов лантаноидов отличаются разнообразием архитектурных типов: моно-, ди- и трисфталоцианинов [1]. Особенностью монофталоцианиновых комплексов является наличие в координационной сфере комплекса как фталоцианинового лиганда, так и дополнительного экстралиганда различной химической природы [2–4]. Сочетание в одной молекуле иона лантаноида, жесткого планарного фталоцианинового макрогетероцикла с различными экстралигандами открывает путь изменения спектральных характеристик, управления рядом физико-химических свойств и, следовательно, областью потенциального применения. При этом экстралиганды должны существенно влиять и на саму геометрию комплексов. Изменение дизайна соединения в свою очередь сказывается и на их фотофизических и фотохимических свойствах. Фталоцианиновые комплексы редкоземельных элементов привлекают внимание многих исследователей благодаря важным для практического использования свойствам: спектральным, электрохромным, полупроводниковым и др. Интерес к таким соединениям в настоящее время только растет. Очевидна актуальность исследования, когда в качестве экстралигандов выступают молекулы оксихинолина. Комплексы оксихинолинов металлов прекрасно зарекомендовали себя способностью к переносу заряда, большой подвижностью дырок в процессах переноса энергии. На примере исследования люминесценции смеси свободного фталоцианинового лиганда и трис(оксихинолинато)алюминия в красной и ближней ИК-областях показано, что доминирующим механизмом в таких системах является направленный перенос заряда [5]. Недавно был изучен процесс переноса энергии с эффектом антенны для макрогетероциклических калксареновых комплексов европия, содержащих оксихинолиновые лиганды. Было отмечено уменьшение люминесценции лиганда и появление интенсивного узкого пика люминесценции Eu [6].

Целью нашей работы явилось сравнительное изучение спектральных характеристик растворов (ацетилацетонато)фталоцианина европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$ (1) и (оксихинолинато)фталоцианина европия $\text{Eu}(\text{q})\text{Pc}$ (2) и выявление влияния объемных аксиальных лигандов.

2. Эксперимент

Комплексы получали взаимодействием фталоцианинового лиганда с солями лантаноидов. 0.39 mmol фталоцианинового лиганда перемешивали при нагревании в 10 ml о-дихлорбензола; после получения однородной суспензии добавляли 15.6 mmol 1.8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU), далее при перемешивании засыпали 0.9 mmol соответствующей соли лантаноида. Реакционную массу выдерживали при кипении в течение 6 h. После охлаждения смесь выливали в 50 ml гексана, осадок отфильтровывали, промывали водой. После этого осадок переносили в аппарат Сокслета и примеси экстрагировали поочередно бензолом и ацетоном. После экстракции порошок сушили при 120–150°C в течение 2.5 h. Выходы составляли 80–90%. Контроль реакции проводили тонкослойной хроматографией и спектрофотометрически [7]. На рис. 1 представлены объекты исследования: 1 — (ацетилацетонато)фталоцианин европия $\text{Eu}(\text{acac})$, 2 — (оксихинолинато)фталоцианин европия $\text{Eu}(\text{q})\text{Pc}$.

Электронные спектры поглощения измеряли в растворе диметилформамида (ДМФА) с концентрацией $\approx 10^{-5} - 10^{-6}$ mol/l на спектрофотометре СФ 2000 в области длин волн 200–800 nm.

Оптические измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводились на экспериментальной установке, собранной на базе дифракционного спектрометра СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 nm/mm. В качестве источников излучения, возбуждающих фотолюминесценцию, использовались: 1) непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 3250 \text{ \AA}$ и мощностью излучения 15 mW (межзонное возбуждение фталоцианинов);

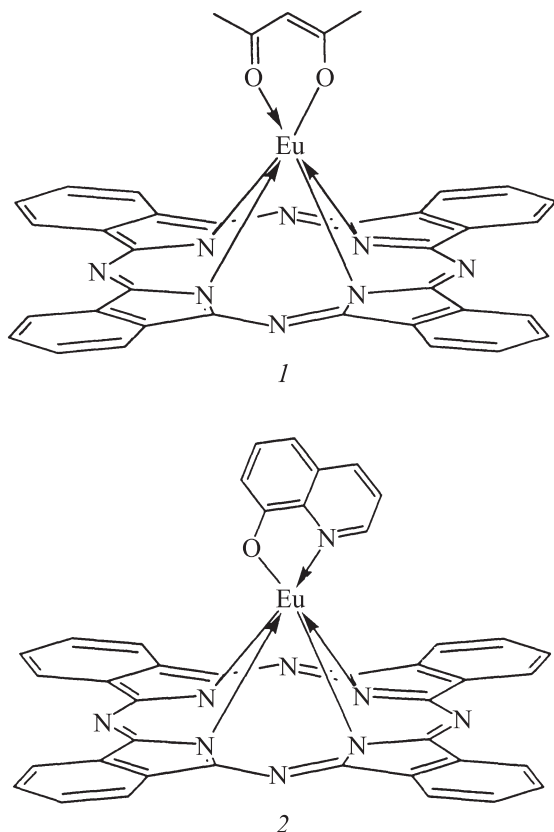


Рис. 1. Объекты исследования. 1 — (ацетилацетонат)фталочанин европия $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$, 2 — (оксихинолинато)фталочанин европия $\text{Eu}(\text{q})\text{Pc}$.

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

Для корректного сравнения спектров излучения разных образцов контролируемые параметры: угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температуры ($300, 77 \text{ K}$) — были постоянными.

3. Обсуждение результатов

В отличие от электронных спектров фталочанинов d -элементов, где на спектральные характеристики Q -полосы влияет природа металла-комплексобразователя [8], положение и характер Q -полосы электронных спектров поглощения фталочанинов редкоземельных элементов чувствительны прежде всего к природе макроциклического лиганда, тогда как роль аксиального лиганда и среды незначительна [2]. Электронные спектры поглощения растворов фталочанинов лантаноидов включают несколько полос (Q, B , или полоса Core ; N, L, C). В красной области видимого спектра ($600\text{--}800 \text{ nm}$) для всех фталочанинов наблюдается

Q -полоса, ответственная за цвет соединения. В ближнем ультрафиолете у металлофталочанинов имеется характерная B -полоса. Для различных соединений она находится в области $320\text{--}350 \text{ nm}$ [8].

В таблице представлены спектральные характеристики комплексов 1 и 2 в растворе ДМФА.

В спектрах люминесценции в области $600\text{--}800 \text{ nm}$ наблюдаются зеркально-симметричные полосы, соответствующие разрешенным переходам между основным и первым возбужденным синглетными уровнями молекулы ($S_1 \rightarrow S_0$). В области $450\text{--}600 \text{ nm}$ наблюдается уширенная и менее разрешенная полоса люминесценции ($S_2 \rightarrow S_0$), соответствующая B -полосе поглощения.

Ранее нами были исследованы замещенные фталочанины меди и показано влияние структуры молекул на их фотолуминесцентные свойства [9,10]. На рис. 2 представлены спектры поглощения и фотолуминесценции исследуемых растворов в ДМФА с концентрацией $10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ mol/l}$.

Анализируя спектральные кривые, следует отметить подобие спектров с $\Delta Q_{\text{abs}} = Q_{\text{max}}^{(2)} - Q_{\text{max}}^{(1)} = 9 \text{ nm}$ и $\Delta Q_{\text{PL}} = Q_{\text{max}}^{(1)} - Q_{\text{max}}^{(2)} = 1 \text{ nm}$, что свидетельствует о незначительном влиянии аксиального оксихинолинатного лиганда на положение энергетической щели $S_1 \leftrightarrow S_0$ в изученных комплексах. Более заметное влияние оксихинолинатного лиганда на спектры поглощения проявляется в области полосы Core (рис. 2 и таблица), что связано с наложением полос вследствие собственного поглощения оксихинолина в данной области.

Ранее было показано, что люминесцентные характеристики фталочанинатов лантаноидов существенно зависят от взаимного расположения электронно-возбужденных состояний лигандов и резонансных уровней ионов лантаноидов [11,12].

Поскольку из анализа спектров поглощения следует, что первый возбужденный синглетный уровень S_1 фталочанинового лиганда ($670\text{--}680 \text{ nm}$, $1.85\text{--}1.82 \text{ eV}$) находится ниже резонансного уровня иона европия, триплетный перенос энергии на ион европия невозможен (триплетный уровень T_1 фталочанинового лиганда расположен еще ниже по энергетической шкале) и внутриатомные переходы с излучением атомов европия при возбуждении уровня S_1 не происходят. Известно, что возбуждение молекул металлофталочанинов в область поглощения Q -полосы приводит к зеркально-симметричной полосе излучения с небольшим стоксовым сдвигом [13].

Спектральные характеристики комплексов 1 и 2 в растворе ДМФА

Тип спектра	$\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$ (1)	$\text{Eu}(\text{q})\text{Pc}$ (2)
Спектр поглощения	338, 607, 670 nm	336, 612, 679 nm
Спектр фотолуминесценции	457, 697 nm	450, 618, 696 nm

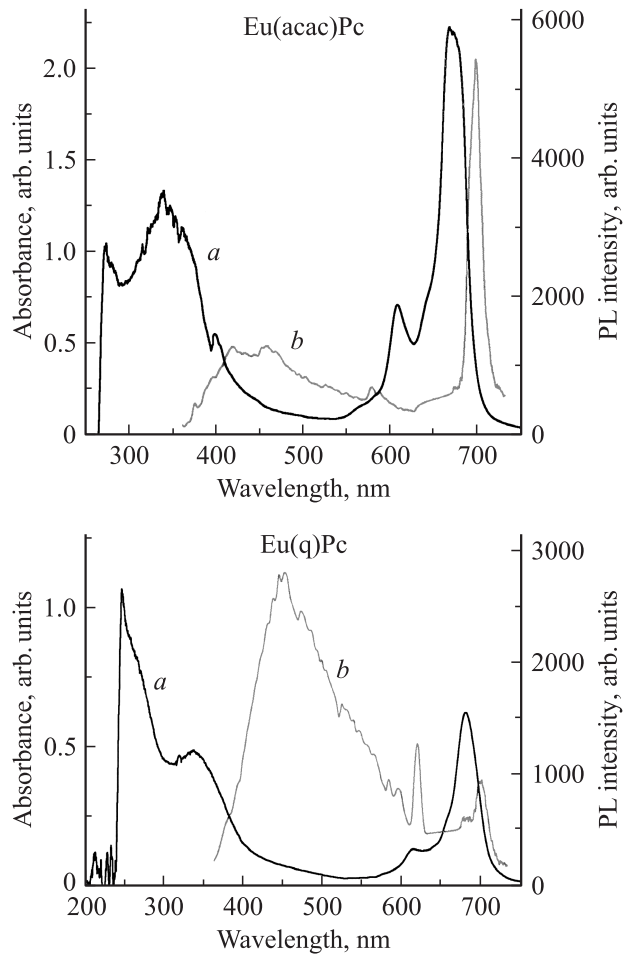


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и фотолюминесценции (b) изученных растворов в ДМФА с концентрацией $\approx 10^{-5} - 10^{-6}$ mol/l.

Картина меняется, если проводить возбуждение молекул металлофталоцианинов высокоэнергетическим лазером. Ранее для дифталоцианинов европия было отмечено, что появление внутрицентровых переходов ионов европия сильно зависит от энергии возбуждения. Так, при возбуждении светом в области 270 nm в спектре люминесценции появляется полоса с $\lambda = 585$ nm, относимая авторами к внутриатомным $f-f$ -переходам европия, а заселение резонансного уровня происходит с высших занятых триплетных состояний [14]. При сравнении спектров ФЛ ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm) для комплексов Eu(acac)Pc и Eu(q)Pc видно, что для комплекса с ацетилацетонатным лигандом полосы свечения европия отсутствуют, в то время как для комплекса с оксихинолилатным фрагментом появляется полоса люминесценции при 618 nm, соответствующая переходу с резонансного уровня европия 5D_0 на основной уровень 7F_2 .

Для объяснения спектров поглощения и люминесценции была предложена энергетическая диаграмма уровней комплексов. На рис. 3 приведены диаграмма электронных уровней и фотофизические процессы, протекающие в растворе Eu(q)Pc при возбуждении светом с $\lambda = 325$ nm.

текающие в растворе Eu(q)Pc при возбуждении светом $\lambda = 325$ nm.

Первичным процессом является фотовозбуждение лазерным излучением с длиной волны 325 nm и заселение высших возбужденных синглетных состояний (процесс 1). Далее в процессе внутренней конверсии с колебательных уровней система переходит на квазистабильный возбужденный уровень $^{\text{Pc}}S_2$. Затем молекула в возбужденном состоянии $^{\text{Pc}}S_2$ может подвергнуться различным фотофизическим процессам. Например, излучательный переход на основное состояние $^{\text{Pc}}S_0$ (процесс 2) либо быстрая разрешенная безызлучательная внутренняя конверсия в стабильное состояние $^{\text{Pc}}S_1$ (процесс 3) с последующим излучательным (процесс 4) или безызлучательным переходом в основное состояние $^{\text{Pc}}S_0$. Вследствие того что разница между первым и вторым возбужденными состояниями достаточно большая ($\Delta = 1.84$ eV), часть возбужденных молекул в состоянии $^{\text{Pc}}S_2$ может флуоресцировать (сразу переходить в основное состояние с излучением фотона) [15].

В спектре поглощения Eu(q)₃ (трисоксихинолината европия) наблюдаются два максимума поглощения: при 337 и 393 nm. Поскольку первое возбужденное синглетное состояние аксиального лиганда $^L S_1$ ($\lambda_{\text{max}} = 393$ nm) находится на энергетической диаграмме (рис. 3) ниже возбужденного состояния $^{\text{Pc}}S_2$ ($\Delta = 0.535$ eV), будет возможен безызлучательный синглет-синглетный перенос энергии с фталоцианинового лиганда $^{\text{Pc}}S_2$ на аксиальный лиганд в состоянии $^L S_1$ (процесс 5). Далее может происходить как молекулярная люминесценция самого лиганда, так и посредством интеркомбинационной конверсии перенос энергии на долгоживущий триплетный уровень аксиального лиганда $^L T_1$ (процесс 6). Для спектра ФЛ Eu(q)Pc из рис. 2 видно, что полоса в области 450–500 nm значительно уширена и имеет интенсивность в 3 раза

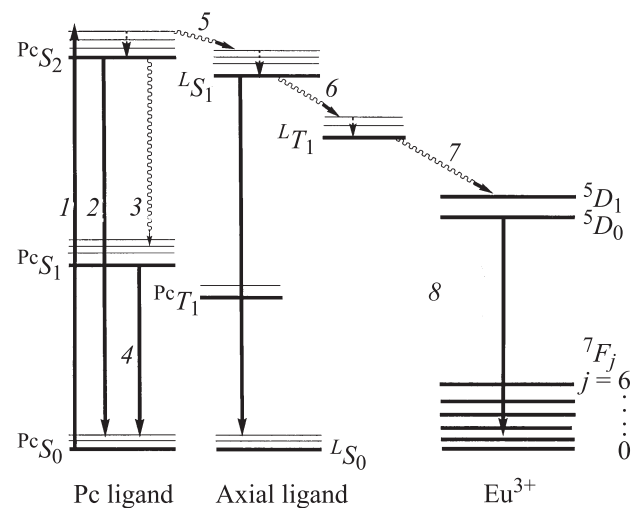


Рис. 3. Диаграмма электронных уровней и фотофизические процессы, протекающие в растворе Eu(q)Pc при возбуждении светом с $\lambda = 325$ nm.

превышающую интенсивность полосы при 696 nm по сравнению со спектром ФЛ $\text{Eu}(\text{acac})_3$, где наблюдается обратное отношение интенсивностей полос порядка 1 : 5. Это обстоятельство свидетельствует о наложении полос люминесценции ${}^{\text{Pc}}S_2 \rightarrow {}^{\text{Pc}}S_0$ и ${}^{\text{L}}S_1 \rightarrow {}^{\text{L}}S_0$. С триплетного уровня аксиального лиганда энергия возбуждения будет переходить на резонансные уровни атома европия (процесс 7). Атом европия из возбужденных состояний 5D_1 и 5D_0 переходит в основное состояние 7F_j с различными колебательными подуровнями ($j = 0-6$) с излучением квантов света с характеристическими частотами (процесс 8).

Отсутствие характеристических полос излучения для спектров фотолюминесценции исследованных комплексов связано с тем, что первое возбужденное синглетное состояние аксиального лиганда (молекула ацетил-ацетона) энергетически находится выше, чем второе возбужденное состояние фталоцианинового лиганда, и соответственно при возлуждении молекулы лазером в область полосы $\text{Core} ({}^{\text{Pc}}S_2)$ не происходит переноса энергии, подобного процессу 5. Если в качестве аксиального лиганда выступает большая гетероциклическая молекула (оксихинолилатный лиганд), то его первое возбужденное состояние находится немного ниже, чем ${}^{\text{Pc}}S_2$ фталоцианинового лиганда, и мы можем наблюдать люминесценцию атома европия (рис. 3).

4. Заключение

Были синтезированы и изучены комплексы монофталоцианинов европия с различными аксиальными лигандами. Показано, что аксиальный лиганд практически не влияет на электронные спектры поглощения, однако значительно влияет на фотолюминесцентные характеристики. Таким образом, для получения узкой полосы свечения атома европия в монофталоцианиновых комплексах необходим тщательный подбор аксиальных лигандов с определенными энергетическими характеристиками.

Список литературы

- [1] В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Ю.В. Томилов. Успехи химии **77**, 938 (2008).
- [2] В.Н. Немыкин, С.В. Волков. Координац. химия **26**, 465 (2000).
- [3] А.В. Зимин. Синтез и исследование физико-химических свойств металлофталоцианинов для оптоэлектронных изделий. Автореф. канд. дис. СПбГТИ (ТУ), СПб (2008). 20 с.
- [4] К.Н. Максимова. Монофталоцианиновые комплексы европия с органическими экстралигандами. Автореф. канд. дис. НГТУ, Н. Новгород (2009). 22 с.
- [5] F. Zhao-Qi, C. Chuan-Hui, Y. Kai-Qi, Y. Shu-Kun, H. Wei, X. Dao-Cheng, G. Zhen-Qiang, S. Ren-Sheng, W. Xu, D. Xi-Guang, D. Guo-Tong. Chin. Phys. Lett. **25**, 2261 (2008).
- [6] I.A. Bagatin, H.E. Toma. New J. Chem. **24**, 841 (2000).
- [7] А.В. Зимин, С.М. Рамш, Т.А. Юрпе. ЖОХ **78**, 525 (2008).
- [8] Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог / Под ред. Е.А. Лукьянца. НИИТЭХИМ, Черкассы (1989). 94 с.
- [9] В.Л. Берковиц, А.В. Зимин, А.Г. Казанский, А.Г. Колоско, С.М. Рамш. Е.И. Теруков, А.В. Фенухин, В.П. Улин, Т.А. Юрпе, J.P.Kleider. ФТТ **49**, 262 (2007).
- [10] А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, А.В. Зимин, О.Б. Гусев, А.В. Фенухин, А.Г. Колоско, И.Н. Трапезникова, Ю.А. Николаев, Б. Моду. Письма в ЖТФ **31**, 18, 37 (2005).
- [11] K. Yoshino, S.B. Lee, T. Sonoda, H. Kawagishi, R. Hidayat, K. Nakayama, M. Ozaki, K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, H. Shirai. J. Appl. Phys. **88**, 7137 (2000).
- [12] X. Sun. Synth. Met. **158**, 917 (2008).
- [13] G. Knor. Inorg. Chem. **35**, 7916 (1996).
- [14] X. Sun, Ch. Ma, J. Jiang. Synth. Met. **139**, 497 (2003).
- [15] Q. Gan, S. Li, F. Morlet-Savary, S. Wang, S. Shen, H. Xu, G. Yang. Opt. Exp. **13**, 5424 (2005).