

**К 40-летию Института физиологически активных веществ РАН****ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ****ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЭРБИЯ(III) В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ***И.А. Белогорохов<sup>1</sup>, Л.И. Белогорохова<sup>2</sup>, Ю.В. Рябчиков<sup>3</sup>, В.Е. Пушкарёв<sup>1\*</sup>*<sup>1</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, 142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, 1; \*эл. почта: pushkarev@ipac.ac.ru<sup>2</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1<sup>3</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 53

Получены композитные материалы на основе полистирола и фталоцианинатов Er<sup>III</sup> одно-, двух- и трёхпалубного строения, изучены их спектральные люминесцентные характеристики в ближнем ИК (БИК) диапазоне. Для всех исследованных комплексов в составе композитов характерна 4f фотолюминесценция (ФЛ), которая в случае моно- и трис(фталоцианината) наблюдается при 1550 нм, в случае же бис(фталоцианината) максимум ФЛ смещён в коротковолновую область и проявляется при 1440 нм. Проведен сравнительный анализ свойств композитов и индивидуальных фталоцианиновых соединений в пленках и растворе. Так, например, в случае однопалубного фталоцианина данную эмиссию удалось зафиксировать впервые именно в матрице полистирола – для индивидуальных моно(фталоцианинатов) Er<sup>III</sup> этот процесс ранее не наблюдался.

**Ключевые слова:** фталоцианины; редкоземельные элементы; эрбий; сэндвичевые комплексы; люминесценция; ближняя ИК область

**DOI:** 10.18097/BMCRM00029

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследования в области органических полупроводников в последние годы особенно актуальны при создании светопреобразующих систем, в которых генерация носителей заряда происходит при поглощении материалом квантов света [1-4]. Типичными представителями органических полупроводников являются фталоцианины – тетрапиррольные макроциклы, синтетические аналоги таких природных пигментов как гем, хлорофилл и др. [5]. Благодаря наличию 18-π-электронной системы сопряжения и способности образовывать устойчивые комплексные соединения с большинством элементов периодической системы фталоцианины находят применение в широком круге научных и технологических задач [6-8].

Отдельный исследовательский интерес сосредоточен вокруг фталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), которые благодаря высоким координационным числам и большим ионным радиусам РЗЭ могут иметь как планарное, так и сэндвичевое строение [9, 10]. Фталоцианиновые комплексы РЗЭ весьма перспективны для оптоэлектронных разработок в телекоммуникационных технологиях благодаря способности поглощать и излучать электромагнитное излучение в области окна прозрачности оптических волокон при 1550 нм [9-13]. И если способностью к поглощению в ближней ИК (БИК) области обладают нейтральные формы двухпалубных фталоцианинатов всех РЗЭ с реализацией ВЗМО→ОЗМО переходов [9], то излучательные процессы характерны лишь для комплексов Nd<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup> и Yb<sup>III</sup> благодаря 4f фотолюминесценции (ФЛ) данных ионов при 869–925 нм, 1550 нм и 980–1000 нм

соответственно. Это открывает возможности, например, для изучения процессов переноса энергии в сэндвичевых тетрапиррольных системах с участием триплетных состояний. В случае комплексов Er<sup>III</sup> реализация БИК-ФЛ возможна путём внутрицентрового перехода <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> в 4f-электронной оболочке данного лантанида [12, 13], при этом наибольшая её эффективность характерна для комплексов сэндвичевого строения. В случае же так называемых однопалубных производных (монофталоцианинатов) наблюдается тушение 4f-ФЛ, что может быть, в том числе, связано с доступностью иона эрбия для взаимодействий с молекулами компонентов среды как в растворах [13], так и в тонких плёнках [12]. Ранее нами был получен первый композитный материал на основе щелевой кремниевой структуры (ЩКС) и трис(фталоцианината) Er<sup>III</sup> и изучены его люминесцентные свойства в БИК диапазоне [12]. Оказалось, что адсорбция молекул трёхпалубного фталоцианина Er<sup>III</sup> на поверхности ЩКС приводит к заметному усилению характерного для неё сигнала ФЛ при 1140 нм, при этом в данной системе наблюдается тушение ФЛ в области 1550 нм, по-видимому, вследствие взаимодействий фталоцианиновых молекул с центрами адсорбции кремниевой матрицы.

Таким образом, вопрос о БИК-ФЛ свойствах фталоцианинатов РЗЭ и композитных материалов на их основе по-прежнему остается открытым. Кроме того, одним из ключевых факторов является биосовместимость формируемых композитов вследствие их привлекательности для биомедицинских приложений [14]. Поэтому основной целью данной работы было создание и исследование БИК-ФЛ свойств органических композиционных материалов на основе полистирола и фталоцианинатов эрбия одно-, двух- и трёхпалубного строения.



## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полистирол (средний  $M_w \sim 192000$ , “Aldrich”, США) и пластификатор 2-нитрофенилоктиловый эфир (НФОЭ, 99%, “Aldrich”) были использованы без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ) перед использованием очищали по стандартной методике и хранили над металлическим натрием. Исследуемые фталоцианинаты эрбия и лютеция **1–3** (рис. 1) синтезировали по ранее разработанной методике [15]. Тонкие пленки на основе индивидуальных фталоцианинатов эрбия **1**, **2** и **3a** получали осаждением на кремниевые подложки из растворов в ТГФ с концентрацией порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  М с использованием “drop casting” метода. Данный метод заключается в нанесении раствора на поверхность субстрата по каплям с последующим испарением растворителя. Приготовление композитных плёнок осуществляли методом комплексного растворения компонентов: полистирола, НФОЭ и фталоцианина в массовом отношении 100:2:0.01–0.03, соответственно, в минимальном объеме ТГФ с последующим осаждением на кварцевые подложки “drop casting” методом.

Измерения спектров ФЛ индивидуальных тонких плёнок комплексов **1–3** проводили при возбуждении излучением He-Ne лазера с длиной волны 632.8 нм на Фурье спектрометре Bruker IFS 66 v/S с приставкой комбинационного рассеяния света FRA-106 FT. В случае композитов на основе полистирола и **1–3** возбуждение осуществляли с использованием Ar лазера с длиной волны 515 нм, система регистрации включала монохроматор Jobin-Yvon HR 640 с ФЭУ на основе GaAs (Hamamatsu H8567–03).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование БИК-ФЛ свойств индивидуальных фталоцианинатов  $\text{Er}^{III}$  в тонких плёнках (рис. 2) показывает, что наиболее интенсивной ФЛ

в области 1200–1600 нм обладает трёхпалубный комплекс **3a**, при этом сигнал эмиссии  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  перехода в случае двухпалубного фталоцианина **2** гораздо менее интенсивен, а в случае монофталоцианина **1** практически отсутствует. Интересно отметить, что в растворе интенсивность БИК-ФЛ краунзамещённых трёхпалубного и двухпалубного комплексов  $\text{Er}^{III}$  сравнима, хотя полосы при 1550 нм характеризуются разными значениями полуширины, при этом в случае однопалубного комплекса сигнал также не наблюдается [13].

Спектр БИК-ФЛ композиционного материала на основе трифталоцианина **3a** и полистирола (рис. 3) содержит чёткий сигнал при 1552 нм, который соответствует  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  переходу, поскольку в спектре приготовленного аналогичным образом композита на основе комплекса **3b** данный сигнал отсутствует (рис. 4). Также в спектрах наблюдаются сигналы при 1082 нм для **3a** и 980 нм для **3b**,

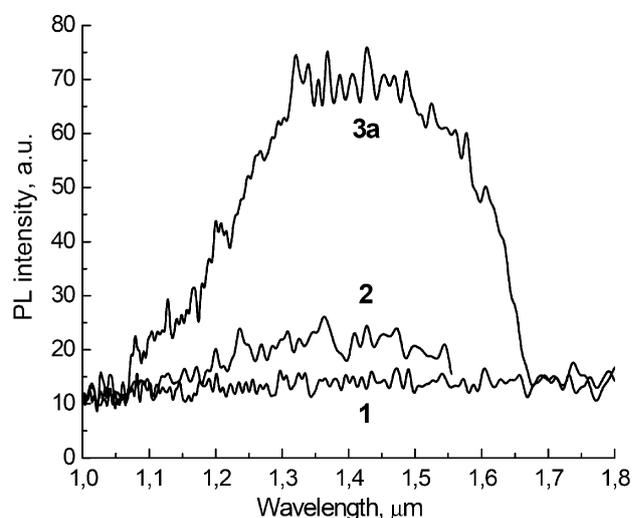


Рисунок 2. Спектры БИК-ФЛ фталоцианинатов  $\text{Er}^{III}$  **1**, **2** и **3a** в тонких плёнках.

$R = n\text{-C}_4\text{H}_9$

$\text{Ln} = \text{Er (a)}, \text{Lu (b)}$

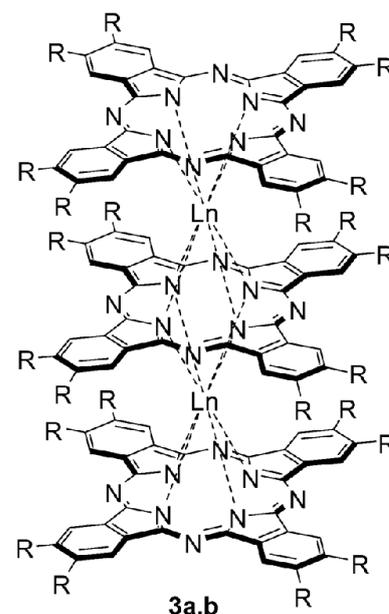
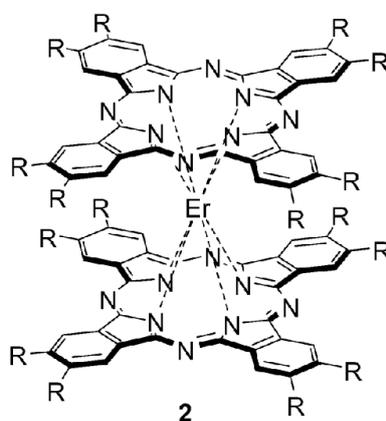
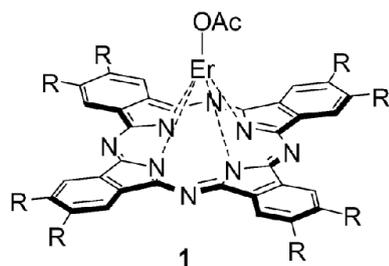
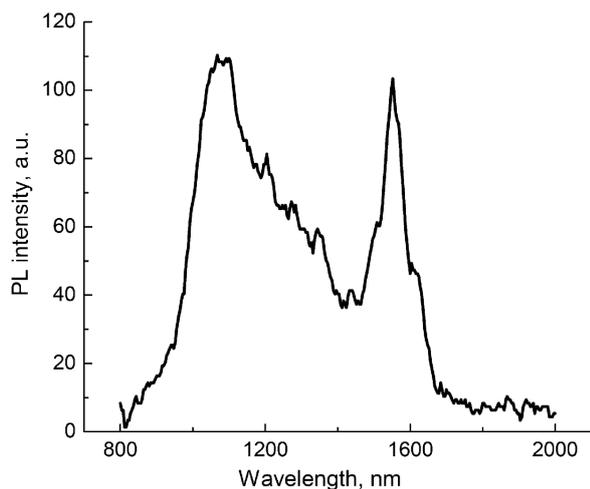
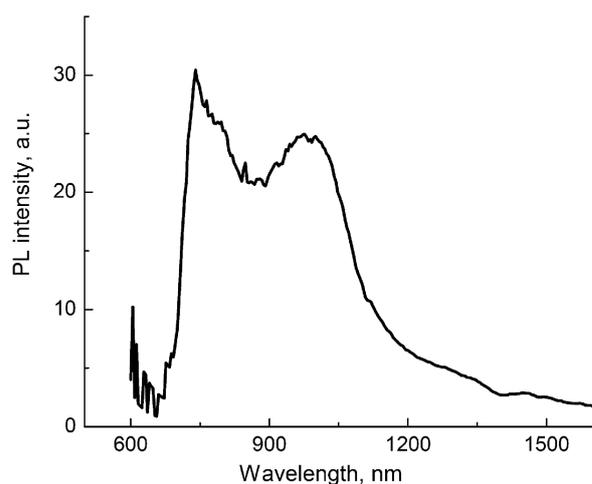


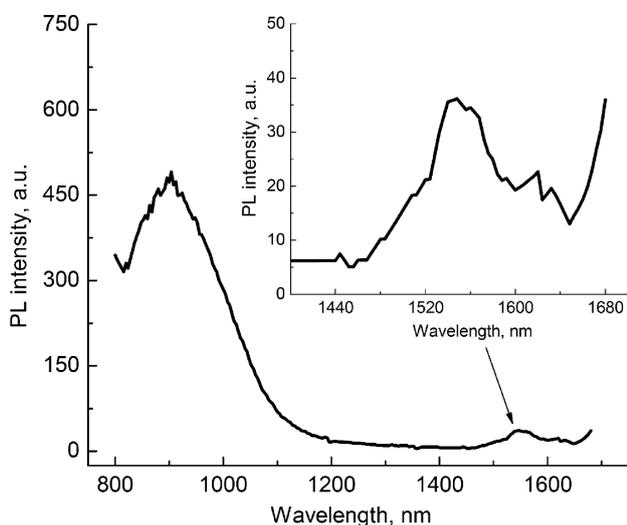
Рисунок 1. Исследуемые соединения.



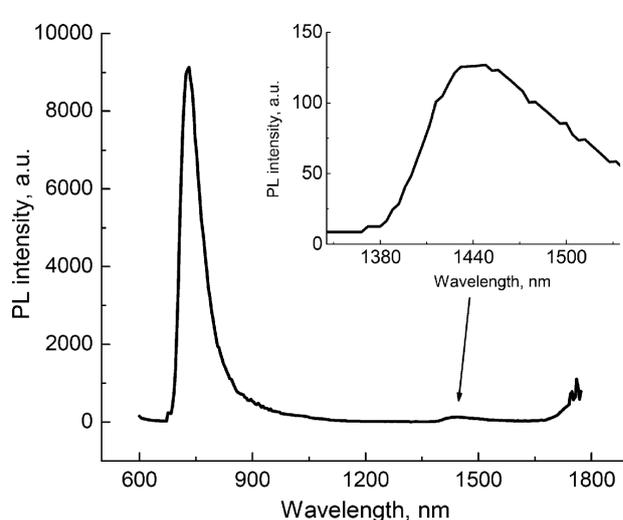
**Рисунок 3.** Спектр БИК-ФЛ композита полистирол/НФОЭ/3а.



**Рисунок 4.** Спектр БИК-ФЛ композита полистирол/НФОЭ/3б.



**Рисунок 5.** Спектр БИК-ФЛ композита полистирол/НФОЭ/1.



**Рисунок 6.** Спектр БИК-ФЛ композита полистирол/НФОЭ/2.

которые, вероятно, связаны с молекулярной эмиссией. Так, авторы [16] относят сигналы ФЛ в области 1000–1100 нм к переходам  $T_1 \rightarrow S_0$  из возбуждённого триплетного состояния в основное. Детальное изучение природы данных переходов во фталоцианинатах РЗЭ станет предметом дальнейших исследований.

Исследование БИК-ФЛ свойств композита полистирол/НФОЭ/монофталоцианин **1** довольно неожиданно показало наличие максимума в области 1547 нм (рис. 5). И хотя его интенсивность в несколько раз ниже, чем в случае композита на основе **3а**, само его наличие свидетельствует о том, что введение однопалубного фталоцианината  $Eg^{III}$  в полимерную матрицу препятствует гашению его триплетного ( $T_1$ ) состояния, по-видимому, происходящему в растворах и плёнках индивидуальных монофталоцианинов  $Eg^{III}$ , и позволяет наблюдать  $4f$ -ФЛ. Наличие в спектре полосы в максимумом при 900 нм скорее всего связано с молекулярной флуоресценцией (переход  $S_1 \rightarrow S_0'$ ) или же с появлением эксимерного состояния. Подобный пик наблюдался ранее [10] в спектре флуоресценции свободного фталоцианинового лиганда с максимумом

при 888 нм (1.4 эВ) наряду с сигналами в видимом диапазоне при 760 нм (1.6 эВ) и 708 нм (1.75 эВ).

Довольно интересный и неожиданный результат также получился при исследовании БИК-ФЛ композита на основе двухпалубного комплекса **2** (рис. 6). В спектре наблюдается сигнал при 1440 нм, практически на 100 нм смещённый в коротковолновую область по сравнению с классическим сигналом  $4f$ -ФЛ иона эрбия, что, по-видимому, связано с влиянием его лигандного окружения.

К настоящему моменту известно, что редокс-состояние фталоцианиновых лигандов способно влиять на магнитные свойства центрального иона РЗЭ в сэндвичевых комплексах благодаря возможности  $f$ - $\pi$  взаимодействий [17, 18], однако исследования влияния молекулярных редокс-состояний на БИК-ФЛ ионов РЗЭ в составе фталоцианиновых комплексов в литературе пока отсутствуют. Таким образом, однозначное выяснение природы наблюдаемых БИК-ФЛ процессов требует дальнейших систематических исследований и станет предметом изучения в последующих работах.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе данной работы показано, что органические композиционные материалы на основе фталоцианинов  $\text{Er}^{\text{III}}$  могут служить источниками электромагнитного излучения в области 1400–1600 нм. Впервые получены композиты на основе моно-, бис- и трис(фталоцианинатов)  $\text{Er}^{\text{III}}$  в полистирольной матрице, и проведено исследование их БИК-ФЛ свойств, показавшее наличие 4f-ФЛ во всех образцах и наибольшую её интенсивность в случае трёхпалубного комплекса. В композитах на основе одно- и трёхпалубного комплексов 4f-ФЛ проявляется в классическом диапазоне с максимумами при 1550 нм, причём в случае однопалубного фталоцианина данную эмиссию удалось зафиксировать впервые именно в матрице полистирола – для индивидуальных моно(фталоцианинатов)  $\text{Er}^{\text{III}}$  в растворах и плёнках этот процесс ранее не наблюдался. В случае композита на основе бис(фталоцианината)  $\text{Er}^{\text{III}}$ , наблюдаемый максимум ФЛ смещён в коротковолновую область и наблюдается при 1440 нм, что может быть связано с редокс-состоянием двухпалубного комплекса.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (грант № 15-32-70017) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант МД-2991.2017.3) в рамках Государственного задания 2018 года (тема № 45.5 “Создание соединений с заданными физико-химическими свойствами”).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kao, K.C., Hwang, W. (1981) *Electrical Transport in Solids, With Particular Reference to Organic Semiconductors*, Pergamon.
2. Myers, J.D., Xue, J. (2012) *Organic Semiconductors and their Applications in Photovoltaic Devices*. *Polymer Reviews*, 52(1), 137. DOI: 10.1080/15583724.2011.644368
3. Lattante, S. (2014) Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells. *Electronics*, 3, 132-164. DOI: 10.3390/electronics3010132
4. Hiramoto, M., Kubo, M., Shinmura, Y., Ishiyama, N., Kaji, T., Sakai, K., Ohno T., Izaki, M. (2014) Bandgap science for organic solar cells. *Electronics*, 3, 351-380. DOI: 10.3390/electronics3020351
5. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (Eds.) (1989-1996) *Phthalocyanines – properties and applications*, VCH, New York.
6. Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R. (Eds.) (2010-2012) *Handbook of porphyrin science: with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine*, World Scientific, Singapore.
7. Jiang, J. (Ed.) (2010) *Functional phthalocyanine molecular materials*. In *Structure and Bonding*, 135, Springer.
8. Belogorokhov, I.A. (2014) *Semiconductor materials of the 21st century from phthalocyanines and nanosilicon*, LAP LAMBERT Academic Publishing.
9. Pushkarev, V.E., Nemykin, V.N., Tomilova, L.G. (2016) Historic overview and new developments in synthetic methods for preparation of the rare-earth tetrapyrrolic complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 319, 110–179. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.04.005
10. Belogorokhov, I.A., Ryabchikov, Yu.V., Tikhonov, E.V., Pushkarev, V.E., Breusova, M.O., Tomilova, L.G., Khokhlov, D.R. (2008) Photoluminescence in semiconductor structures based on butyl-substituted erbium phthalocyanine complexes. *Semiconductors*, 42(3), 321–324. DOI: 10.1134/S1063782608030147
11. Pakhomov, G.L., Kuzin, E.E., Murel, A.V. (2006) NIR photoresponse in the mixed phthalocyanine films. *Central European Journal of Physics*, 4(4), 494–502. DOI: 10.2478/s11534-006-0027-9
12. Belogorokhov, I.A., Mamichev, D.A., Pushkarev, V.E., Tomilova, L.G., Khokhlov, D.R. (2010) Luminescent properties of semiconductor composite systems composed of erbium triphthalocyanine molecules and a silicon slot structure in the near-infrared region. *JETP Letters*, 92(10), 676–680. DOI: 10.1134/S002136401022008X
13. Smola, S.S., Snurnikova, O.V., Fadeyev, E.N., Sinelshchikova, A.A., Gorbunova, Yu.G., Lapkina, L.A., Tsivadze, A.Yu., Rusakova, N.V. (2012) The first example of near-infrared 4f luminescence of sandwich-type lanthanide phthalocyaninates. *Macroheterocycles*, 5(45), 343–349. DOI: 10.6060/mhc2012.121193r
14. Wang, R., Zhang, F. (2014) NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(17), 2422–2443. DOI: 10.1039/C3TB21447H
15. Pushkarev, V.E., Breusova, M.O., Shulishov, E.V., Tomilov, Yu.V. (2005) Selective synthesis and spectroscopic properties of alkyl-substituted lanthanide(III) mono-, di-, and triphthalocyanines. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 54(9), 2087–2093. DOI: 10.1007/s11172-006-0081-x
16. Berkovits, V.L., Ziminov, A.V., Kazanskii, A.G., Kolos'ko, A.G., Ramsh, S.M., Terukov, E.I., Fenukhin, A.V., Ulin, V.P., Yurre, T.A., Kleider, J.P. (2007) Influence of the molecular structure of copper phthalocyanines on their ordering in thin films and photoluminescence and absorption spectra. *Physics of the Solid State*, 49(2), 272–277. DOI: 10.1134/S1063783407020151
17. Ishikawa, N., Sugita, M., Tanaka, N., Ishikawa, T., Koshihara, S., Kaizu, Y. (2004) Upward temperature shift of the intrinsic phase lag of the magnetization of bis(phthalocyaninato)terbium by ligand oxidation creating an  $s = 1/2$  spin. *Inorganic Chemistry*, 43(18), 5498–5500. DOI: 10.1021/ic049348b
18. Ishikawa, N., Okubo, T., Kaizu, Y. (1999) Spectroscopic and quantum chemical studies of excited states of one- and two-electron oxidation products of a lutetium triple-decker phthalocyanine complex. *Inorganic Chemistry*, 38(13), 3173-3181. DOI: 10.1021/ic981463x

Поступила: 21. 05. 2018.  
Принята к публикации: 07. 09. 2018.

## LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPOSITE SYSTEMS BASED ON POLYSTYRENE AND ERBIUM(III) PHTHALOCYANINATES IN NEAR IR SPECTRAL REGION

*I.A. Belogorokhov<sup>1</sup>, L.I. Belogorokhova<sup>2</sup>, Yu.V. Ryabchikov<sup>3</sup>, V.E. Pushkarev<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences,

1 Severny proezd, Moscow region, Chernogolovka, 142432 Russia; \*e-mail: pushkarev@ipac.ac.ru

<sup>2</sup>Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

<sup>3</sup>Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky av., Moscow, 119333 Russia

Composite materials based on polystyrene and Er<sup>III</sup> phthalocyaninates of single-, double- and triple-decker structure were obtained, and their spectral luminescent characteristics in the near-IR (NIR) range were studied. All the Er<sup>III</sup> complexes in these composites reveal 4f photoluminescence (PL), which is observed at 1550 nm for mono- and tris(phthalocyaninate), whereas in the case of bis(phthalocyaninate), the PL maximum is shifted to the short-wavelength region and appears at 1440 nm. A comparative analysis of the properties of composites and individual phthalocyanine compounds in films and solutions was carried out. In the case of a single-decker complex, this emission was detected for the first time in the polystyrene matrix, while for individual Er<sup>III</sup> mono(phthalocyaninates), this process was not observed earlier.

**Key words:** phthalocyanines; rare earth elements; erbium; sandwich complexes; luminescence; near IR region

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by RFBR and the Government of Moscow (Grant No. 15-32-70017) and the Council under the President of the Russian Federation for State Support of Young Scientists and Leading Scientific Schools (Grant MD-2991.2017.3) and performed within the framework of the State Assignment of 2018 (Theme 45.5 Creation of compounds with given physicochemical properties).