# ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 548539.23

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

© 2022 г. А. В. Казак<sup>1,2,3</sup>, М. А. Марченкова<sup>2,\*</sup>, Б. В. Набатов<sup>2</sup>, И. В. Рыков<sup>4</sup>, Т. В. Дубинина<sup>4,5</sup>, Д. Н. Чаусов<sup>3,6</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт наноматериалов "Ивановский государственный университет", Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный областной университет, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>5</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>6</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

\*E-mail: marchenkova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 06.03.2022 г. Принята к публикации 10.03.2022 г.

Представлено исследование оптических свойств 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтил)-2,3-нафталоцианината цинка и 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтокси)-2,3-нафталоцианината цинка в растворах хлороформа и тонкопленочных образцах. Сформированы плавающие слои и пленки Ленгмюра–Шеффера этих соединений. Получены спектры поглощения и флуоресценции как для растворов соединений, так и для многослойных пленок Ленгмюра–Шеффера. Показано, что в спектрах поглощения многослойных пленок положение *Q*-полосы, ответственной за окраску соединения, батохромно смещено на 12–13 нм по сравнению со спектрами растворов. Это можно объяснить наличием межмолекулярных дипольных взаимодействий между ориентированными в виде цепочки молекулами нафталоцианина, характерных для *J*-агрегатов – одного из известных типов структурно упорядоченных образований молекул красителей. Из-за образования плотно упакованного пограничного слоя в тонкопленочных образцах происходит тушение флуоресценции.

DOI: 10.31857/S0023476122040105

## введение

В последние десятилетия стремительно растет интерес к науке о нанообъектах, а именно о материалах со сложной молекулярной структурой [1-6]. В связи с этим фталоцианины продолжают привлекать внимание исследователей своими уникальными линейными и нелинейно-оптическими свойствами [7–9], благодаря которым эти красители широко используются в различных областях науки и техники [10-14]. Актуальность производных фталоцианина определяется острой необходимостью создания новых дешевых и высокоэффективных материалов для наноэлектронных устройств, в том числе элементов фотоэлектрических устройств на основе тонкопленочных органических наноматериалов [15-17]. Они демонстрируют сочетание свойств, необходимых для их эффективного применения в фотоэлектрических, светодиодных и других органических электронных устройствах [18-20]. Среди производных фталоцианина наиболее интересными соединениями являются нафталоцианины благодаря их способности поглощать свет в ближней ИК-области [21, 22]. Такое поглощение должно помочь повысить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Важной фундаментальной проблемой, имеющей большое практическое значение, являются контроль и управление структурой таких материалов для создания тонкопленочных наноматериалов с оптимальными физико-химическими свойствами [23-29]. Структура и свойства получаемых тонкопленочных материалов обычно зависят от надмолекулярной организации плавающих слоев [30, 31]. Морфология монослоев Ленгмюра 3,4,12,13,21,22, 30,31-Окта-(2-нафтил)-2,3-нафталоцианината цинка (I) и 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтокси)-2,3-нафталоцианината цинка (II) (рис. 1) была изучена в [32]. Чтобы продолжить это направление, в настоящей работе получены тонкие пленки упомянутых веществ и изучены их оптические свойства.



Рис. 1. Структурные формулы замещенных 2,3-нафталоцианинов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез замещенных 2,3-нафталоцианинов проводили по методу, описанному в [33, 34]. Слои Ленгмюра были сформированы из растворов исследуемых соединений в хлороформе (C == 0.013 мас. %, *С* – массовая доля растворенного вещества) с использованием ванны KSV 5000 (Финляндия). В качестве субфазы использовали сверхчистую воду  $\rho = 18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$  (Millipore Elix 3, Millipore Simplicity 185). Температуру субфазы и окружающей среды поддерживали постоянной  $(18.0 \pm 0.5^{\circ}C)$ . Начальная степень покрытия водной поверхности молекулами нафталоцианина рассчитана в соответствии с методом [14]. Сформированные монослои были перенесены методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) на кварцевые подложки (КУ-1) при поверхностном давлении (SP) 2 и 10 мН/м (условия переноса показаны точками на рис. 2). Количество переносов равно 20.

Электронные спектры поглощения получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000 (Varian) в диапазоне длин волн 250–1000 нм. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) в диапазоне длин волн 450–900 нм. Спектры растворов соединений в хлороформе (с концентрацией  $(3.7-4.2) \times 10^{-5}$  моль/л) регистрировали в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Анализ спектральных данных всех растворов проводили после вычитания вклада растворителя.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Супермолекулярная организация плавающих слоев. На рис. 2 показаны  $\pi$ -*А*-изотермы, полученные во время образования монослоя соединений **I** и **II**.  $\pi$ —*А*-изотермы аналогичны изотермам 3,4,12,13,21,22,30,31-окта-фенил-2,3-нафталоцианината цинка [22]. Начальная площадь на молекулу в описанном эксперименте составляла  $A_{\text{мол}} =$ = 340 и  $A_{\text{мол}} =$  390 Å<sup>2</sup> для соединений I и II соответственно. Изотермы исследуемых соединений характеризуются непрерывным повышением поверхностного давления во время сжатия пленки. Многослойные пленки ЛШ переносили в жидком и жидкокристаллическом фазовых состояниях, указанных на рис. 2 в качестве точек А и Б (2 и 10 мH/м соответственно).

Оптические характеристики пленок Ленгмюра-Шеффера. На рис. 3 показаны спектры поглощения и флуоресценции растворов в хлороформе и многослойных тонкопленочных образцов соединений I и II. В спектрах поглощения всех образцов в ближней УФ-области имеется характерная В-полоса (Соре). В красной области спектра, приграничной с ближней ИК-областью (~800 нм), наблюдается достаточно интенсивная характерная *Q*-полоса, ответственная за окраску соединения. Так, для растворов соединений I и II ее максимумы находятся на длине волны 777 нм (рис. 3а, кривая 1) и 793 нм (рис. 3a, кривая 2) соответственно. В спектрах поглощения образцов многослойных пленок положение О-полосы батохромно смещено на 12-13 нм относительно максимума *Q*-полосы соответствующих растворов (положение максимума *Q*-полосы для пленок соединения I составляет 790 нм (рис. 3а, кривые 3, 4), для пленок соединения II - 805 нм (рис. 3а, кривые 5–7). Условия (поверхностное давление) переноса пленок на подложки для обоих соединений не влияют на положение максимума *Q*-полосы в спектрах поглощения. Это указывает на схожую надмолекулярную организацию соединений при различных условиях переноса. В точке А (рис. 2)



Рис. 2. π–А-изотермы плавающего слоя соединения I (слева) и соединения II (справа), точками A и Б обозначены поверхностные давления 2 и 10 мН/м соответственно.



**Рис. 3.** Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) растворов соединений в хлороформе I (кривые 1) и II (а, кривая 2; б, кривые 2, 3) и многослойных пленок (14 и 20 слоев) (а, кривые 3-7). Для наглядности кривые 2-7 на рис. а представлены в увеличенном виде:  $2 - \times 8$ ; 3 - 20 слоев, SP 2 мH/м,  $\times 10$ ; 4 - 20 слоев, SP 10 мH/м,  $\times 10$ ; 5 - 14 слоев, SP 2 мH/м,  $\times 20$ ; 6 - 20 слоев, SP 2 мH/м,  $\times 30$ ; 7 - 20 слоев, SP 10 мH/м,  $\times 10$ .

перенос осуществлялся из *edge-on*-монослоя, а в точке Б (рис. 2) из *edge-on*-бислоя [32]. Данное изменение спектров поглощения тонкопленочных образцов можно объяснить наличием межмолекулярных взаимодействий в тонких пленках нафталоцианина, которые характерны для *J*-агрегатов. Агрегаты, образующиеся при спонтанной сборке молекул (самоорганизация), классифицируют по *J*- и *H*-типу в зависимости от относительной ориентации индуцированных диполей переходов каждой молекулы — "голова-к-хвосту" или "голова-к-голове" соответственно [35]. Состояние *J*-агрегатов обусловлено сильным межмолекулярным дипольным взаимодействием между

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

ориентированными в виде цепочки мономерами, для них в электронных спектрах поглощения характерно смещение максимума поглощения в длинноволновую (красную) область относительно мономолекулярной формы [35].

Возбуждение молекул нафталоцианинов в растворах в область поглощения *Q*-полосы (возбуждение светом 700–750 нм) приводит к возникновению зеркально-симметричной полосы излучения с небольшим батохромным сдвигом 5–9 нм.

В спектрах флуоресценции для соединения I максимум полосы наблюдается на длине волны 786 нм (рис. 36, кривая 1), для соединения II – 798 нм (рис. 36, кривая 2). Кроме этого, в области 450–650 нм наблюдается уширенная полоса люминесценции с максимумом 525 нм, соответствующая *В*-полосе поглощения (рис. 36, кривая 3). Тонкопленочные образцы в отличие от растворов не демонстрируют какой-либо заметной флуоресценции независимо от длины волны возбуждения. Тушение флуоресценции в тонких пленках можно объяснить тем фактом, что молекулы образуют плотноупакованный пограничный слой.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы плавающие слои и пленки Ленгмюра-Шеффера из 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтил)-2,3-нафталоцианината цинка (I) и 3,4,12,13,21,22,30,31-Окта-(2-нафтокси)-2,3-нафталоцианината цинка (II). Изучены спектральные и флуоресцентные свойства растворов и тонкопленочных материалов соединений I и II. Установлено, что спектральные характеристики исследованных соединений в ЛШ-пленках отличаются от таковых в растворе хлороформа. В ЛШпленках максимум *Q*-полосы смещен на 12-13 нм в длинноволновую область относительно соответствующих растворов, что объясняется наличием межмолекулярных взаимодействий в тонких пленках нафталоцианина, характерных для *J*-агрегатов. В тонкопленочных образцах в отличие от растворов наблюдалось практически полное тушение флуоресценции независимо от длины волны возбуждения. Такое тушение в тонких пленках данных соединений происходит из-за того, что их молекулы образуют плотноупакованный пограничный слой.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету (№ FZZM-2020-0006), выполнения работ по Государственному заданию Федеральному научноисследовательскому центру "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Структурная диагностика материалов" ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-00181а), РФФИ и Ивановской области (грант № 20-47-370002). Работа по синтезу и характеризации нафталоцианиновых комплексов выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00099).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gorbachev I.A., Smirnov A.V., Glukhovskoy E.G. et al. // Langmuir. 2021. V. 37. P. 14105. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02345
- Yablonskii S.V., Bodnarchuk V.V., Yudin S.G. // J. Exp. Theor. Phys. 2020. V. 130. P. 446. https://doi.org/10.1134/S1063776120010203
- 3. *Bottari G., De la Torre G., Guldi D.M., Torres T. //* Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6768. https://doi.org/10.1021/cr900254z
- Chausov D.N. // Liq. Cryst. Their Appl. 2018. V. 18. № 3. P. 45. https://doi.org/10.18083/LCAppl.2018.3.45
- Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kalyagin A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 304. P. 112717. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112717
- Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kazak A.V. et al. // Colloids Surf., A 2021. V. 618. P. 126449. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126449
- Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G. et al. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 3. P. 191. https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w
- Kazak A.V., Marchenkova M.A., Khorkov K.S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 545. P. 148993. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.148993
- Paczesny J., Binkiewicz I., Janczuk M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 27007. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08090
- Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.017
- Klyamer D., Sukhikh A., Nikolaeva N. et al. // Sensors. 2020. V. 20 P. 1893. https://doi.org/10.3390/s20071893
- Squeo B.M., Ganzer L., Virgili T., Pasini M. // Molecules. 2021. V. 26. P. 153. https://doi.org/10.3390/molecules26010153
- Kuznetsova R. T., Aksenova I.V., Prokopenko A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 278. P. 5. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.049
- 14. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 704. P. 137952. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137952
- Bottari G., De la Torre G., Guldi D.M., Torres T. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6768. https://doi.org/10.1021/cr900254z
- Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I. et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 3. P. 493. https://doi.org/10.1134/S1063774516030159

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 6 2022

- 17. *Maklakov S.S., Dubinina T.V., Osipova M.M. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. P. 1134. https://doi.org/10.1142/S1088424616500759
- Friederich P., Fediai A., Kaiser S. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1808256. https://doi.org/10.1002/adma.201808256
- Boileau N.T., Cranston R., Mirka B. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 21478. https://doi.org/10.1039/C9RA03648B
- 20. *Kazak A.V., Dubinina T.V., Kholodkov I.V.* // Liq. Cryst. Their Appl. 2019. V. 19. № 4. P. 88. https://doi.org/10.18083/LCAppl.2019.4.88
- Hirao A., Akiyama T., Okujima T. et al. // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4714. https://doi.org/10.1039/B811674A
- 22. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 3833. https://doi.org/10.1039/C9NJ06041C
- Tolbin A.Yu., Dzuban A.V., Shestov V.I. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 8239. https://doi.org/10.1039/C4RA15239E
- 24. Park J.H., Ravavar L., Kwak I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 6721. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13096
- Nikitin K.S., Polenov Yu.V., Kazak A.V. et al. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 779. https://doi.org/10.1134/S1063774520050156
- 26. *Fuhrhop J.-H.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 1. https://doi.org/10.1021/la402228g

- 27. Marfin Y.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 19046. https://doi.org/10.1039/d0nj02855j
- 28. *Kazak A.V., Dubinina T.V., Chausov D.N. et al.* // Liq. Cryst. Their Appl. 2021. V. 21. № 1. P. 62. https://doi.org/10.18983/LCAppl.2021.1.62
- Marfin Y.S., Vodyanova O.S., Usoltsev S.D. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 644. https://doi.org/10.1134/S1063774519040138
- Kolker A.M., Erokhin V., Borovkov N.Yu. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 12706. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04180
- 31. Hussain S.A., Dey B., Bhattacharjee D., Mehta N. // Heliyon. 2018. V. 4. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038
- Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V., Chausov D.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1560. № 012034. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1560/1/012034
- 33. Dubinina T.V., Paramonova K.V., Trashin S.A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2799. https://doi.org/10.1039/C3DT52726C
- Dubinina T.V., Piskovoi R.A., Tolbin A.Y. et al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. P. 1912. https://doi.org/10.1007/s11172-008-0258-6
- Blinov L.M., Lazarev V.V., Palto S.P., Yudin S.G. // J. Exp. Theor. Phys. 2012. P. 691. https://doi.org/10.1134/S1063776112030016