

Спектры резонансного комбинационного рассеяния металлофталоцианинов

А. С. Старухин¹⁾, А. Ю. Панарин²⁾, С. Н. Терехов¹⁾, А. Ю. Ильин¹⁾,
Т. А. Павич¹⁾

¹⁾ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

²⁾ ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника” НАН Беларуси, Минск, Беларусь,

Методами спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния (РКР) зарегистрированы спектры для набора металлокомплексов фталоцианина с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) в таблетках KBr при лазерном возбуждении. Полученные спектры позволили проследить влияние природы металла на частоты и относительные интенсивности линий в спектрах. Полученные данные сопоставлены с известными литературными источниками и результатами теоретических расчетов.

Ключевые слова: спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния; фталоцианины; влияние внутреннего металлического иона.

Resonance Raman spectra of metallophthalocyanines

A. S. Starukhin¹⁾, A. Yu. Panarin²⁾, S. N. Terekhov¹⁾, A. Yu. Ilyin¹⁾, T. A. Pavic¹⁾

¹⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

²⁾ SSPA “Optics, Optoelectronics, and Laser Technology” of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Resonance Raman spectra have been recorded for the free base of phthalocyanine, as well as a set of metallocomplexes of phthalocyanine with Mg(II), Zn(II), Pd(II), and Pt(II) ions in KBr pellets upon laser excitation. The obtained spectra made it possible to trace the influence of the nature of the metal on the frequencies and relative intensities of lines in the spectra, as well as the effect of the inner heavy atom on the manifestation of spin-orbit interaction. The obtained data are compared with known literary sources and the results of theoretical calculations.

Keywords: resonance Raman spectroscopy; metallophthalocyanines; internal metal ion effect.

Введение

Фталоцианины представляют собой плоские ароматические π -системы с широкими возможностями направленного изменения свойств соединений за счет варьирования структуры органического лиганда (например, введения различных заместителей на фенильных кольцах), а также природы металлов в центре сопряженного фталоцианинового макроцикла [1]. Свободные основания и металлокомплексы фталоцианинов, как правило, обладают высокой фотостабильностью в различных органических растворителях, а также в твердом состоянии. Указанные химические и физические свойства фталоцианиновых соединений, позволяют широко применять эти соединения в различных областях науки, техники и медицины. Фталоцианины используются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов в оптоэлектронике, а также в качестве фотосенсибилизаторов в фотоди-

намической терапии и антимикробной терапии. Резонансное комбинационное рассеяние является одним из наиболее информативных методов получения информации о колебательных состояниях металлофталоцианинов.

1. Объекты и методы исследований

Синтез металлокомплексов фталоцианина выполнялся темплатным методом из фталонитрила при высокой температуре. Синтез металлофталоцианинов проводили сплавлением расчетных количеств ацетатов или дихлоридов соответствующих металлов с фталодинитрилом. Схема реакции представлена на рис. 1. Все синтезированные соединения были тщательно очищены хроматографическими методами.

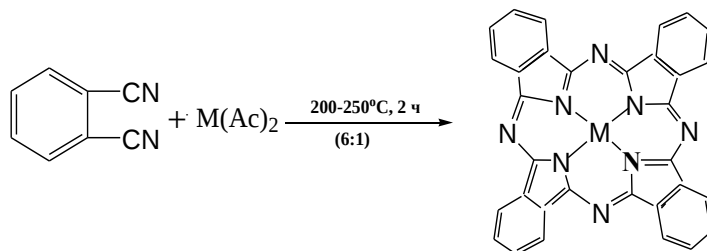


Рис. 1. Схема синтеза металлофталоцианинов (М-Фц), где М – Mg-, Zn-, Pd- и Pt-

Спектры поглощения соединений были измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см. Регистрация спектров люминесценции и возбуждения люминесценции исследованных соединений была выполнена на спектрометре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Спектры были скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица). Все спектры были измерены для разбавленных растворов исследованных соединений во избежание концентрационных эффектов. Оптическая плотность на длине волны возбуждения составляла менее 0.1. Спектральные и фотофизические параметры для металлокомплексов фталоцианинов были недавно подробно исследованы в [3]. Для регистрации спектров РКР был использован рамановский спектрометр на основе оптического модуля конфокального микроскопа Confotec MR520 и монохроматора-спектрографа MS5204i (Sol instruments, Беларусь). В качестве детектора использовалась ПЗС-камера HS101H-2048/122-HR2, которая обеспечивает высокочувствительную регистрацию оптического сигнала в диапазоне 400–1100 нм. В качестве источников фотовозбуждения образцов применялись непрерывные лазеры с длинами волн 405 нм (мощность до 30 мВт) или 532 нм (мощность до 50 мВт). Точность определения частот в спектрах РКР не выходила за пределы 1 см^{-1} . При каждом цикле регистрации спектров РКР спектрометр калибровался при предварительной записи сигнала комбинационного рассеяния толуола с известными значениями частот. Образцы для регистрации спектров в таблетках из KBr. Использование такого метода приготовления образцов позволяет использовать высокие концентрации вещества и при этом отсутствуют линии КР собственно растворителей.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры РКР для Mg- и Pd-Фц. Как известно, металлофталоцианины в хорошем приближении принадлежат к группе симметрии D_{4h}

с атомом металла в плоскости молекулы [2]. Тем не менее существует точка зрения что в ряде случаев (различные среды, методы приготовления образцов и т. д.) симметрия фталоцианинов существенно ниже и соответствует группе симметрии D_{2d} [3]. Из данных рис. 2 видно, что в спектрах в основном проявляются близкие частоты. Однако в спектрах различных металлокомплексов фталоцианинов проявляется и ряд различий.

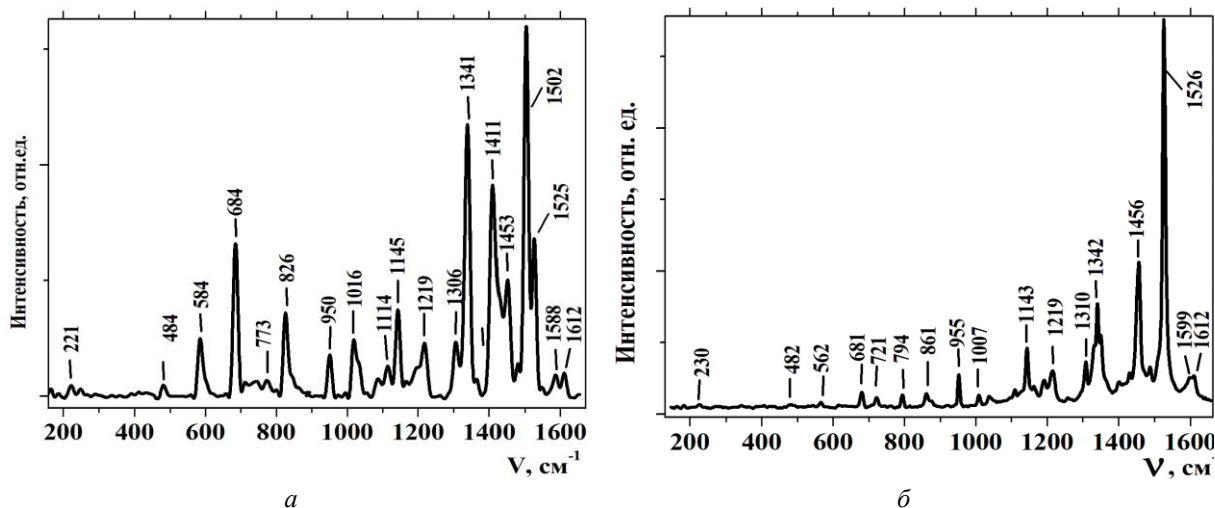


Рис. 2. Спектры РКР в KVg при $\lambda_{\text{возб.}}=532$ нм: а – для Mg- Фц; б – для Pd- Фц

Представляло интерес рассмотреть вопросы корреляции между частотами нормальных колебаний и радиусами металлических ионов, так как металлочувствительные частоты увеличивают свои значения при усилении связи М–N. Так, колебания мостиков имеют частоты 1506 см^{-1} в спектре Zn-Фц, в спектре Pd-Фц частота этого колебания составляет 1527 см^{-1} значения, тогда как в случае Pt-Фц – 1533 см^{-1} . Аналогично для углов $\text{СаN}_{\text{мезо}}\text{Са}$ частоты изменяются от 584 см^{-1} в случае Mg-Фц до 607 см^{-1} для Pt-Фц. Усиление спин-орбитального взаимодействия при введении тяжелых металлов Pd- и Pt- приводит к появлению дополнительных линий с частотами 756 см^{-1} и 880 см^{-1} , которые мы относим к неплоским колебаниям. Механизм их проявления будет обсуждаться в докладе в связи с большим объемом материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Конвергенция 2025”, задание 3.03.10 и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.8

Библиографические ссылки

1. Synthesis and characterization of metal phthalocyanine bearing carboxylic acid anchoring groups for nanoparticle dispersion and their application to color filters / J. W. Namgoong [et al.], // *Dyes and Pigments*. 2021. V. 184, Art. №108737.
2. Gladkov L. L. Interpretation of resonance Raman spectra of Zn-phthalocyanine and Zn-phthalocyanine- d_{16} based on the density functional method / L. L. Gladkov, V. V Gromak, V. K. Konstantinova // *J. Appl Spectrosc.* 2007. V. 74. P. 328–332.
3. Huang T.-H. Resonance Raman in platinum phthalocyanine / T.-H. Huang, K. E. Rieckhoff, E.-M. Voight. // *Canad. J. Chem.*. 1978. V. 56, P. 976–984.