

УДК 54.057:535.34

С.М. АРАБЕЙ¹, Т.А. ПАВИЧ², К.Н. СОЛОВЬЕВ²

¹Беларусь, Минск, БГАТУ

²Беларусь, Минск, ИФ имени Б.И. Степанова НАН Беларуси

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНАМИ

Материалы, допированные металлофталоцианинами (МРс), находят разнообразное применение в промышленности, оптике и оптоэлектронике, биомедицине и других областях [1]. Применение МРс обусловлено в значительной степени спецификой оптических спектров их мономерных форм, имеющих интенсивную полосу поглощения (и флуоресценции) около 670 нм, примыкающую к ближней ИК-области. Между тем большинство МРс проявляют устойчивую тенденцию к агрегации в различных средах путем межмолекулярных π - π -взаимодействий между сопряженными системами молекул [2]. Любой тип агрегации МРс резко уменьшает ценность их специфических применений, поскольку агрегация приводит к существенным изменениям фотофизических свойств, в первую очередь к частичному или полному тушению люминесцентного излучения как следствия преимущественной релаксации энергии возбуждения безызлучательным путем.

Потенциальные возможности МРс в полной мере могут быть реализованы только в составе функциональных материалов. Наиболее важными в практическом и коммерческом плане являются нанопористые силикатные материалы, допированные органическими красителями и полученные золь-гель методом из алкоксисиланов, – материалы в виде объемных матриц и тонких пленок [3]. Целью настоящей работы явилось использование комплексов фталоцианина с ионами металлов группы IIIA (Al^{3+} и Ga^{3+}) для исследования возможности образования связей ковалентного типа между МРс и линейными силоксановыми цепями гель-материала.

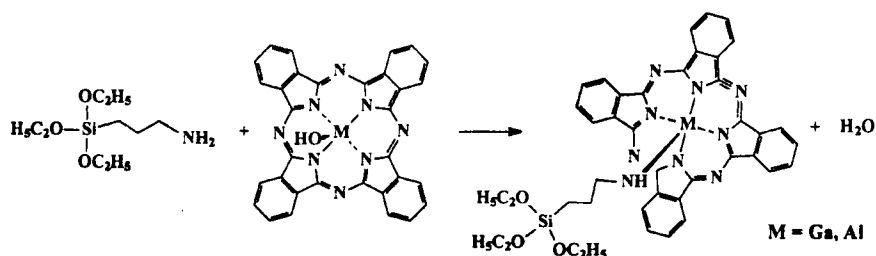
В качестве допантов гель-материалов использовались алюминий гидроксофталоцианин ($AlOHPC$) и галлий гидроксофталоцианин ($GaOHPC$) – МРс с одним аксиальным ОН-лигандом в их первой координационной сфере. Синтез и очистка $AlOHPC$ и $GaOHPC$ были выполнены по методикам, описанным в [4]. Для синтеза гель-материалов выбраны следующие алкоксиды кремния: тетраэтоксисилан (ТЭОС), винилтриэтоксисилан (ВТЭОС), 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭОС) и 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (ГПТМОС), т.е. коммерческие соединения (Sigma-Aldrich), которые не подвергались дополнительной очистке.

Золь-гель процесс является химической реакцией, которая имеет стадии гидролиза и поликонденсации мономерных алкоксисиланов [3], что

в итоге приводит к образованию трехмерного нанопористого гель-материала. В настоящей работе золь-гель методом были синтезированы объемные неорганические (на основе ТЭОС) и органо-неорганические (на основе смеси ТЭОС и ВТЭОС) гель-матрицы, окрашенные молекулами AlOHPc и GaOHPc. ТЭОС гель-матрицы получены путем гидролиза и конденсации ТЭОС в водно-спиртовой среде с молярным соотношением компонентов ТЭОС : этанол : вода : формамид = 1 : 5 : 5 : 5. Органо-неорганические ксерогели получены из смеси ТЭОС и ВТЭОС в соотношении 70 : 30 мол. %. Молярное соотношение компонентов при этом было следующее: (ТЭОС + ВТЭОС) : вода : этанол : формамид = (0,7 + 0,3) : 5 : 5 : 5. В обоих случаях для ускорения процесса гидролиза в реакционные смеси добавлялось ~0,1 моль соляной кислоты. Реакционные смеси перемешивались в течение 4 часов до образования однородного раствора (стадия гидролиза) и окрашивались МРс (добавка раствора МРс). Твердые нанопористые допированные МРс силикатные образы получались после прохождения стадии поликонденсации. Как показали эксперименты, такие методы золь-гель синтеза, когда МРс добавляются в реакционную смесь в составе раствора, приводили, как правило, к агрегации примесных фталоцианинов (см. ниже).

Для получения высокой концентрации примесного МРс в мономерной форме в материалах на основе наноструктурированных ксерогелей был выполнен золь-гель синтез, который позволил реализовать ковалентную химическую связь между МРс и полимерным силикатным каркасом геля. В основу такого подхода легла модифицированная методика, описанная в [5; 6]. Методика имеет две стадии (ниже описывается на примере GaOHPc).

На первой стадии GaOHPc связывался с 3-аминопропилтриэтоксисиланом. В результате реакции активной ОН-групп фталоцианина с концевой аминогруппой молекулы АПТЭОС возникает новая ковалентная связь, т.е. образовывался АПТЭОС–GaPc-комплекс с выделением молекулы воды. Для этого смесь GaOHPc и АПТЭОС перемешивалась в колбе с обратным холодильником при 120° С в течение 24 часов, образуя темно-синий раствор. Общая схема получения АПТЭОС – МРс-комплексов следующая:



На второй стадии синтеза приготовлена двухкомпонентная реакционная золь-гель смесь, состоящая из синтезированного комплекса АПТЭОС–GaPc и ГПТМОС, путем добавки последнего к синтезированному комплексу до молярного соотношения АПТЭОС : ГПТМОС = 1 : 4 мол. %. Добавка ГПТМОС необходима для замедления скорости гидролиза АПТЭОС, высокое значение которой приводит к неоднородной реакции гидролиза-конденсации и образованию осадка в реакционном растворе. Далее полученная смесь АПТЭОС–GaPc / ГПТМОС разбавлялась этиловым спиртом и помещалась в открытый сосуд. В таком состоянии два алкоксида (АПТЭОС и ГПТМОС) медленно реагировали с атмосферной водой, участвуя в процессе гидролиза и конденсации, образуя совместный силикатный каркас, в котором комплексы АПТЭОС–GaPc были ковалентно связаны с полимерными силоксановыми цепочками гель-материала. Когда образованный гель-материал достигал подходящей вязкости, были получены тонкие силикатные пленки путем его полива на поверхность оптического стекла. Полученный гель-материал имеет гибридную органо-неорганическую структуру, поскольку глицидоксипропильные группы ГПТМОС не могут участвовать в процессе гидролиза и в итоге оказываются расположенными на поверхности нанопор неорганического каркаса гель-материала. Аналогичный двухстадийный золь-гель синтез реализован и для AlONPc.

Для подтверждения степени агрегации молекул MPc в силикатных материалах были выполнены спектральные исследования. Сложный контур электронного спектра поглощения GaONPc в ТЭОС + ВТЭОС гель-матрице (рисунок 1, кривая 2), свидетельствующий об образовании в силикатном материале агрегатов различной структуры, приобретает вид мономерного спектра для комплекса АПТЭОС–GaPc, связанного с линейными полимерными цепями силикатной гель-пленки (рисунок 1, кривая 3). Поскольку GaONPc имеет один аксиальный лиганд (одна OH-группа), то при взаимодействии с АПТЭОС образуется комплекс АПТЭОС–GaPc, который не будет конъюгирован в линейные полимерные силикатные цепи, а будет ковалентно пришит к поверхности нанопор гель-материала. При этом комплекс будет окружен не связанными с центральным ионом Ga глицидоксипропильными группами, частично выступающими поверхностью нанопор, которые препятствуют агрегации комплексов АПТЭОС–GaPc.

Аналогичные спектральные исследования были выполнены и для AlONPc, внедренного в гель-материалы (рисунок 2). Установлено, что в случае внедрения AlONPc в ТЭОС + ВТЭОС гель-матрицу и ковалентного связывания комплекса АПТЭОС–AlPc с линейными полимерными цепями силикатного гель-материала, электронные спектры поглощения имеют вид мономерной спектральной формы AlPc (рисунок 2, кривые 2 и 3). Молекулы

AlONPc, внедренные принципиально разными способами в силикатные органо-неорганические гель-материалы, остаются стабильными в мономерной форме, что свидетельствует о защитном действии поверхностных органических групп силикатных нанопор на алюминиевый комплекс фталоцианина. Вопросы стабильности мономерной формы AlONPc в матрицах различной природы требуют дополнительных исследований.

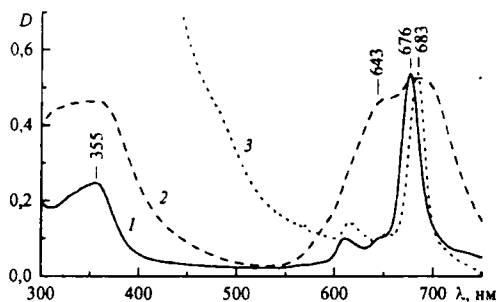


Рисунок 1 – Спектры поглощения GaONPc в ДМФА (1) и в ТЭОС + ВТЭОС (2) гель-матрице, комплекса АПТЭОС–GaPc, ковалентно связанного с линейными полимерными цепями силикатной гель-пленки (3)

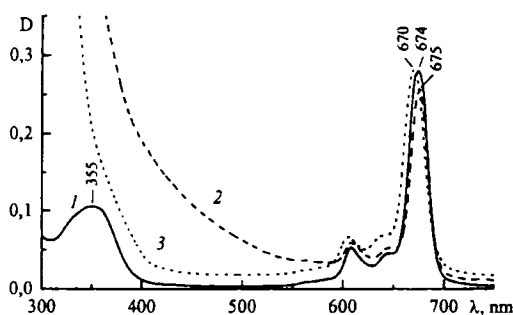


Рисунок 2 – Спектры поглощения AlONPc в ДМФА (1) и в ТЭОС+ ВТЭОС (2) гель-матрице, комплекса АПТЭОС–AlPc, ковалентно связанного с линейными полимерными цепями силикатной гель-пленки (3)

Выполненные исследования устанавливают возможности синтеза твердотельных материалов, активированных металлофталоцианинами в мономерной форме. Практическая значимость проведенных исследований определяется тем, что полученные образцы оптически однородных флуоресцентных ксерогелей могут быть использованы в оптических устройствах для диапазона длин волн, примыкающего к ближней ИК-области. Полученные данные создают научные основы разработки новых функциональных твердотельных силикатных материалов, допированных комп-

лексами фталоцианина, что расширит применение этих соединений как красителей в мономерной форме при разработке новых функциональных материалов для оптики, квантовой электроники и других областей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leznoff, C. C. Phthalocyanines: Properties and Applications / C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. – New York, 1989–1996. – Vol. 1–4.
2. The Porphyrin Handbook / Eds. K. M. Kadish. – San Diego : Academic Press, 2003. – Vol. 17. – P. 129–176.
3. Hench, L. L. The Sol-Gel Process / L. L. Hench, J. K. West // Chemical Reviews. – 1990. – Vol. 90, № 1. – P. 33–72.
4. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металофталоцианинов в твердотельных матрицах / Т. А. Павич [и др.] // Журн. прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85, № 1. – С. 5–13.
5. Solid type silicon-phthalocyanine-conjugated hybrids with strong optical limiting effect / H. Xia [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. – 1999. – Vol. 18, № 22. – P. 1837–1839.
6. Silicon-phthalocyanine bonding with SiO₂ matrix and its strong optical limiting effects / H. Xia [et al.] // Chin. Sci. Bull. – 2000. – Vol. 45, № 23. – P. 2198–2203.