

ДЕЗАГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ Zn-ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНА В НАНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ ГЕЛЬ-МАТРИЦЕ

Арабей С.М.¹, Павич Т.А.², Станишевский И.В.¹, Кожич Д.Т.¹, Слонская С.В.¹,
Логвинович П.Н.¹, Соловьев К.Н.²

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь,
²Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Присоединение восьми карбоксильных COOH-групп в *орто*-положения бензольных колец фталоцианина (образование свободного основания 2,3,9,10,16,17,23,24-октакарбоксифталоцианина (H₂(COOH)₈Фц) или цинкового комплекса (Zn(COOH)₈Фц)) увеличивает их растворимость в воде и органических растворителях [1]. Исследования октакарбоксифталоцианинов как потенциальных фотосенсибилизаторов для ФДТ [2] или агентов, обладающих высокой каталитической и фотокаталитической активностью [1,3], были стимулированы их интенсивным поглощением в фототерапевтическом окне (600-800 нм), а также способностью образовывать наиболее близкие к физиологическим водные растворы. Вместе с тем, в растворах имеет место нежелательное для подобных применений явление – образование агрегатов за счет нековалентных сил притяжения двух или более молекул мономера [4]. В работе приводятся результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств и структурных изменений молекул Zn(COOH)₈Фц, внедренных в объемную твердотельную нанопористую силикатную гель-матрицу. Установлено, что на начальной стадии формирования силикатного каркаса имеет место Н-агрегация исследуемого фталоцианина, о чем свидетельствует гипсохромное смещение длинноволновых полос поглощения и отсутствие флуоресценции агрегатов. Можно полагать, что при внедрении фталоцианина в ограниченный объем наноразмерных пор силикатной гель-матрицы индуцируется реакция образования водородной связи между атомом карбонильного кислорода карбоксильной группы и поверхностными силанольными группами нанопор (C=O...HO-Si≡) и/или между гидроксилом карбоксильной группы и поверхностными центрами отрицательного заряда (C-OH...⁻O-Si≡), что способствует адсорбции флуорофоров на силикатной поверхности, стабилизации и сохранению агрегированного состояния. Обнаружено, что в процессе длительной сушки (сутки) нанопористого материала при комнатной температуре происходят обратимые превращения Н-агрегатов Zn(COOH)₈Фц в мономерную форму. Сделан вывод, что причинами разрушения изначально образованных агрегатов является эффект удаления аксиальных лигандов (молекулы диметилформамида) в процессе сушки гель-матрицы и, как следствие, образование мономеров фиксированных на поверхности нанопор на удаленном расстоянии друг от друга. Агрегированная Н-форма безлигандных молекул H₂(COOH)₈Фц в процессе сушки сохраняется, что объясняется более сильным π-π-взаимодействием близко расположенных смежных плоских макроциклов. Прозрачные и однородные силикатные гель-матрицы с примесью Zn(COOH)₈Фц могут быть использованы в качестве люминесцирующих материалов для оптических устройств, работающих в диапазоне длин волн, примыкающем к ближней ИК области.

Библиографические ссылки

1. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. Карбоновые кислоты металлофталоцианинов // Журн. общей химии. 2005. Т. 75. С. 1553-1562.
2. Malinga N., Dolotova O., Bulgakov R. et al. Synthesis and physicochemical behaviour of aluminium trikis and tetrakis octacarboxyphthalocynine // Dyes Pigments. 2012. Vol. 95. P. 572-579.
3. Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Vorozhtsov G.N. Catalysis and Photocatalysis by Phthalocyanines for Technology, Ecology and Medicine // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1999. Vol. 3. P. 592-610.
4. Suchan A., Nackiewicz J., Hnatejko Z. et al. Spectral studies of zinc octacarboxyphthalocyanine aggregation // Dyes Pigments. 2009. Vol. 80. P. 239-244.