

Спектрально-люминесцентные свойства молекул фенилтиозамещенного металлофталоцианина в твердотельных наноструктурированных силикатных материалах

С. М. Арабей¹, Т. А. Павич², И. В. Станишевский¹, С. Сгépin³

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь;
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

³Institute des Sciences Moléculaires d'Orsay, France

Золь-гель методом синтезированы однородные, прозрачные наноструктурированные силикатные материалы на основе тетраэтоксисилана, окрашенные молекулами фенилтиозамещенного Al-фталоцианина. Активация силикатного материала осуществлена методом пропитки и методом прямого золь-гель синтеза. Электронные спектры поглощения и флуоресценции примесных молекул показали, что при использовании метода пропитки молекулы примеси образуют агрегированную форму, а при использовании метода прямого золь-гель синтеза примесные центры состоят из мономерных молекул. Обсуждаются возможные механизмы межмолекулярных взаимодействий, контролирующих процессы сохранения мономерной и образования агрегированной формы.

Ключевые слова: золь-гель синтез, силикатный материал, фенилтиозамещенный Al-фталоцианин, спектры поглощения и флуоресценции.

Введение

Фталоцианины (Фц) как синтетические светостойкие органические красители, обладающие высокой термической, химической и фотохимической стабильностью, широко используются во многих современных практических и технологических приложениях, применяемых в электронике, солнечной энергетике, нелинейной оптике, а также медицине, сельском хозяйстве и др. [1]. Расширение практических применений Фц во многом зависит от их растворимости, увеличение которой обеспечивают периферийные заместители в структуре молекул. Одним из таких соединений является алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного Фц: тетра(3-фенилтио)фталоцианин алюминия гидроксид (3-(ФенS)₄-ФцAlOH). В работе [2] обсуждается возможность использования этого красителя в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Кроме того, он перспективен для флуоресцентной диагностики злокачественных новообразований [3]. Для многих практических применений предпочтение имеют твердотельные материалы, допированные мономерными формами металлофталоцианинов. Это стимулирует изучение структуры и спектральных свойств систем “молекула красителя – окружающая среда”, т. е. исследование новых материалов, способных сохранять мономерную форму примеси. В настоящей работе исследованы особенности внедрения молекул 3-(ФенS)₄-ФцAlOH в мономерной форме в твердотельные наноструктурированные силикатные материалы.

Объект исследования и методика эксперимента

3-(ФенS)₄-ФцAlOH был приобретен у компании Aldrich Chemical Company и использован без дальнейшей очистки. Объемные неорганические (на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС)) гель-матрицы синтезированы золь-гель методом, описанным в [4]. Активация силикатных матриц осуществлялась двумя методами – методом пропитки готовой нанопористой силикатной матрицы этанольным раствором 3-(ФенS)₄-ФцAlOH и методом прямого золь-гель синтеза из реакционного раствора, содержащего молекулы фталоцианина.

Измерения электронных спектров поглощения проведены на спектрофотометре РВ 2201В (ЗАО «Солар», Беларусь), а спектров флуоресценции – на спектрофлуориметре СМ 2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Спектрально-люминесцентные измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

3-(ФенS)₄-ФцАlОН содержит ион Al³⁺ в пентакоординированном состоянии: четыре координационные связи образованы атомами азота фталоцианинового макроцикла, а пятая связь – атомом кислорода гидроксильной группы, расположенной в осевом положении вне фталоцианинового кольца. Оптимизация геометрической структуры молекулы 3-(ФенS)₄-ФцАlОН показала, что фенилтио-заместители располагаются преимущественно по одну сторону от плоскости макроцикла, образуя пространственный *цис*-изомер.

Спектр поглощения 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в этаноле, имеющий характерный вид спектров поглощения металлофталоцианинов в мономерной форме, представлен на рис. 1 (кривая 1). Q(0-0)-полоса при 721 нм соответствует переходам в дважды вырожденное электронное состояние, а B(0-0)-полоса в ближней УФ области при 340 нм – полосе Соре. Батохромное смещение Q(0-0)-полосы 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в область, примыкающей к ближнему ИК диапазону (721 нм), по сравнению с Q(0-0)-полосой незамещенного ФцАlСl (~670 нм) [5], является результатом симметричного присоединения четырех фенилтио-заместителей к фталоцианиновому макроциклу. Вид спектра 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в этаноле свидетельствует о том, что сопряженная система красителя имеет симметрию близкую к D_{4h}, несмотря на то, что оптимизированная геометрия имеет более низкую симметрию из-за выхода фенилтио-заместителей из плоскости макроцикла. Интенсивная флуоресценция раствора (рис. 1, кривая 2) является дополнительным подтверждением мономерной формы примеси.

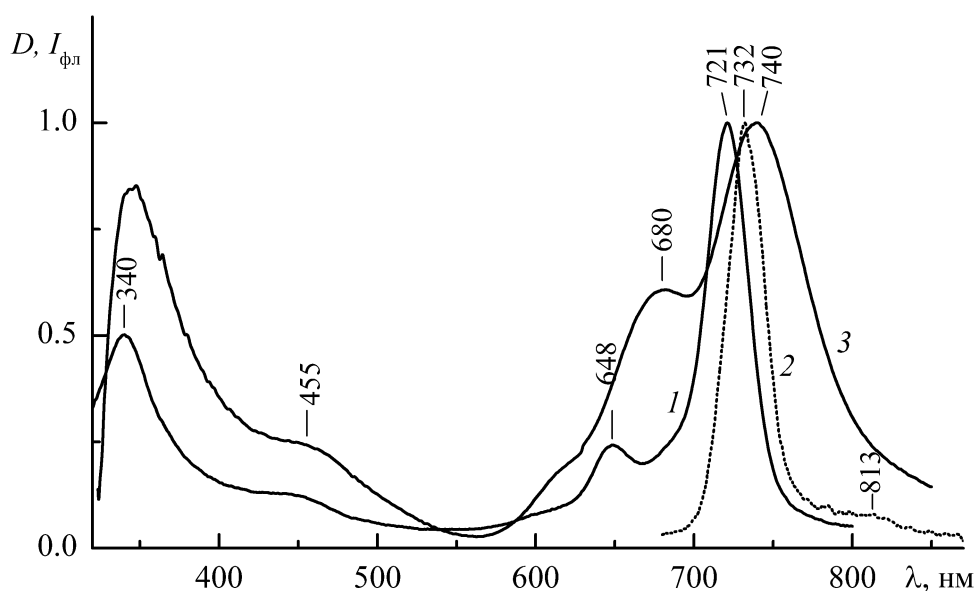


Рис. 1. – Нормированные спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2) ($\lambda_{\text{возб}} = 340\text{ нм}$) при 298 К 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в этаноле (1,2) и ТЭОС-матрице (3), окрашенной методом пропитки.

При внедрении 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в ТЭОС гель-матрицу методом пропитки наблюдается заметное изменение спектра поглощения (рис. 1, кривая 3). Спектр поглощения 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в условиях такого силикатного матричного окружения

испытывает bathochromный сдвиг и уширение полос: $\lambda_{Q(0-0)} = 721$ нм и $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 570$ см⁻¹ в этаноле; $\lambda_{Q(0-0)} = 740$ нм и $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 1300$ см⁻¹ в ТЭОС (метод пропитки). Отметим, что полоса поглощения при 680 нм имеет увеличенную относительную интенсивность по сравнению $Q(0-1)$ -полосой (648 нм) в этаноле, свидетельствуя об образовании в матрице агрегированной формы Фц. Подтверждение этому служит отсутствие флуоресценции ТЭОС-матрицы окрашенной 3-(ФенS)₄-ФцAlOH методом пропитки.

Внедрение 3-(ФенS)₄-ФцAlOH в ТЭОС гель-матрицу методом прямого золь-гель синтеза показало следующие результаты. По мере высушивания матрицы спектр претерпевает гипсохромный сдвиг. Так, $Q(0-0)$ -полоса сдвигается до 683 нм (рис. 2, кривая 2) и сужается от $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 570$ см⁻¹ (этанол) до $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 600$ см⁻¹, но при этом сохраняется соотношение интенсивностей $Q(0-0)$ - и $Q(0-1)$ -полос. Такая четкая структура электронно-колебательных полос (область 600–650 нм) в электронном спектре поглощения в ТЭОС-матрице, свидетельствует об отсутствии или незначительной степени агрегации. Более того, наличие флуоресценции (рис. 2, кривая 3) является дополнительным свидетельством того, что Фц при таком методе внедрения в ТЭОС-матрицу образует мономерную форму. Изменение неоднородного уширения спектральных полос, скорее всего, связано с изменением структуры локального матричного окружения примеси в процессе формирования силикатной матрицы.

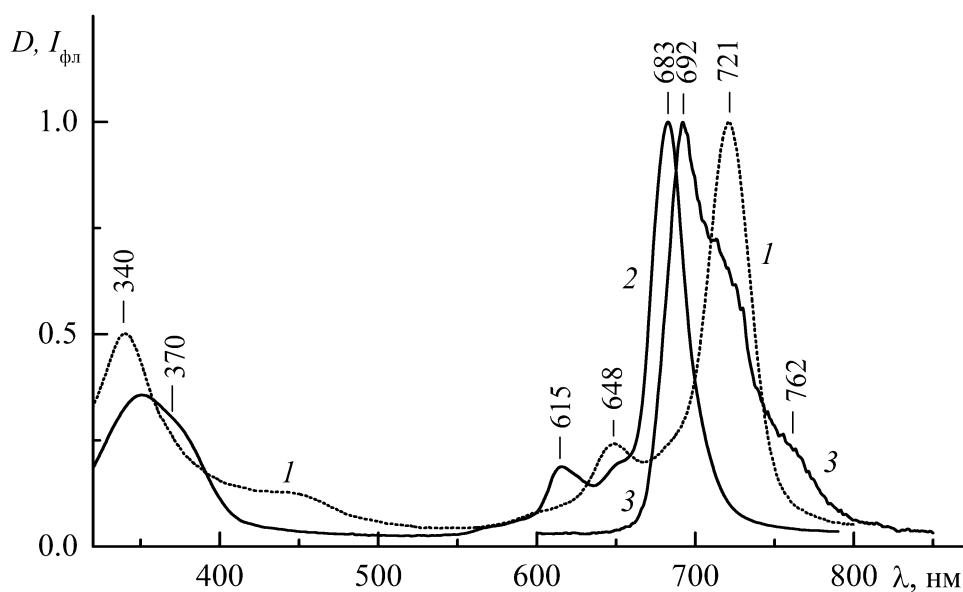


Рис. 2. – Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) при 298 К 3-(ФенS)₄-ФцAlOH в этаноле (1) и ТЭОС-матрице (2, 3), окрашенной методом прямого золь-гель синтеза.

В процессе золь-гель синтеза, на стадии поликонденсации ТЭОС-молекул образуется нанопористый силикатный материал, поверхность пор которого содержат большое количество силанольных групп ($\equiv\text{Si-OH}$), т. е. образуются поверхностные гидроксильные группы. Эти группы могут эффективно реагировать с молекулой 3-(ФенS)₄-ФцAlOH с образованием $\equiv\text{Si-O-Al=}$ связи с поверхностью. Такое взаимодействие молекул с поверхностью сохраняет их индивидуальность, т. е. сохраняет мономерную форму примеси.

В готовой нанопористой силикатной матрице, используемой для пропитки, близко расположенные и благоприятно ориентированные силанольные группы образуют между собой водородные связи – происходит удаление с поверхности пор

гидроксильных групп с образованием молекул воды. Тогда молекулы 3-(ФенS)₄-ФцАlОН, проникая в такие наноразмерные поры матрицы, взаимодействуют между собой в объемной фазе (в отсутствии растворителя – матрица высушена), что создает условия для их агрегации.

Заключение

Показана возможность использования 3-(ФенS)₄-ФцАlОН в качестве допанта новых оптически изотропных наноструктурированных силикатных материалов. Оптически однородные и высокопрозрачные силикатные гель-матрицы с примесью 3-(ФенS)₄-ФцАlОН могут стать основой получения различного рода люминесцентных материалов для спектральной области, примыкающей к ближнему ИК диапазону.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ в рамках договора №Ф21МС-017.

Литература

1. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. Eds. The Porphyrin Handbook; Academic Press: San Diego. 2003. Vol. 17–19.
2. Барышников А. Ю., Борисова Л. М., Ворожцов Г. Н. и др. Фотосенсибилизатор, липосомальная форма фотосенсибилизатора и способ проведения фотодинамической терапии: патент РФ № 2 257 898. Опубликовано 10.08.2005. Бюл. № 22.
3. Meerovich I. G., Smirnova Z. S., Oborotova N. A. et al. Hydroxyaluminium Tetra-3-Phenylthiophthalocyanine is a New Effective Photosensitizer for Photodynamic Therapy and Fluorescent Diagnosis. Bull. Exp. Biol. Med. 2005. Vol. 139, No. 4. P. 427–430.
4. Павич Т. А., Арабей С. М., Соловьев К. Н. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металлофталоцианинов в твердотельных матрицах. Ж. прикл. спектроск. 2018. Т. 85, № 1. С. 5–13.
5. Lever A. B. P. The phthalocyanines. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1965. Vol. 7. P. 27–114.

Spectral and luminescent properties of phenylthio-substituted metal phthalocyanine molecules in solid-state nanostructured silicate materials

S.M. Arabei¹, T.A. Pavich², I.V. Stanishevsky¹, C. Crépin³

¹ *Belarusian State Agrarian and Technical University, Minsk, Belarus;
e-mail: serguei.arabei@gmail.com*

² *B. I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, Belarus;*

³ *Institute des Sciences Moléculaires d'Orsay, France*

Homogeneous and transparent nanostructured silicate materials based on tetraethoxysilane, colored with phenylthio-substituted Al-phthalocyanine molecules, were synthesized by the sol-gel method. The silicate material was doped by impregnation and direct sol-gel synthesis. The electronic absorption and fluorescence spectra of impurity molecules showed that when using the impregnation method, impurity molecules are in an aggregated form, and when using the direct sol-gel synthesis method, impurity centers consist of monomeric molecules. Possible mechanisms of intermolecular interactions that control the processes of conservation of the monomeric and formation of the aggregated form are discussed.

Keywords: sol-gel synthesis, silicate material, phenylthio-substituted Al-phthalocyanine, absorption and fluorescence spectra.