

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ АЛКОКСИСИЛАН—МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИН, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫХ С ПОЛИМЕРНЫМИ ЦЕПЯМИ СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЬ-МАТЕРИАЛОВ

Т. А. Павич¹, С. М. Арабей^{2*}, К. Н. Соловьев¹

УДК 535.372;535.34

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный аграрный технический университет,
220023, Минск, просп. Независимости, 99, Беларусь; e-mail: arabei.chemistry@bsatu.by

(Поступила 12 марта 2018)

Синтезированы конъюгаты металлгидроксофталоцианинов ($M(OH)_nPc$; $M = Si, Ge, Al, Ga$) с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭОС). Золь-гель методом получены полимерные силикатные гель-материалы, допированные конъюгатами $(АПТЭОС)_n-M(OH)_nPc$, которые формируют структурные звенья в составе сополимера с силоксановыми фрагментами полимерных цепей материала (в случае $n = 2$) или ковалентно “пришиты” к таким цепям в форме боковых заместителей ($n = 1$). Спектрально-люминесцентными методами и методами кинетической спектроскопии показано, что конъюгаты $(АПТЭОС)_n-M(OH)_nPc$ при внедрении в силикатный гель-материал сохраняют молекулярную структуру и фотофизические характеристики МРс в мономерной форме. Полученные макромолекулярные вещества создают перспективу применения металлофталоцианинов как мономерных допантов в новых функциональных материалах для оптики и квантовой электроники.

Ключевые слова: металлофталоцианины, золь-гель синтез, нанопористая силикатная матрица, электронный спектр поглощения, спектр флуоресценции, мономерная и агрегированная формы, длительность флуоресценции.

Conjugates of metal hydroxyl phthalocyanines ($M(OH)_nPc$; $M = Si, Ge, Al, Ga$) with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTEOS) are synthesized. By means of the sol-gel method, polymeric silicate gel materials doped with the $(APTEOS)_n-M(OH)_nPc$ conjugates are prepared: the latter form structural links in the composition of the copolymer with the siloxane fragments of the polymeric chains (in the case of $n=2$) or are “grafted” to such chains in the form of side substituents ($n = 1$). It is shown by the spectral-luminescent methods and the methods of kinetic spectroscopy that the $(APTEOS)_n-M(OH)_nPc$ conjugates, on the introduction into a silicate gel material, retain their molecular structure and the photophysical characteristics of MPcs in the monomeric form. The obtained macromolecular substances are promising as monomeric dopants in new functional materials for optics and quantum electronics.

Keywords: metallophthalocyanines, sol-gel synthesis, nanoporous silicate matrices, electronic absorption spectra, fluorescence spectra, monomeric and aggregated forms, fluorescence lifetime.

Введение. Материалы, допированные металлофталоцианинами (МРс), находят разнообразные применения в промышленности (светостойкие красители и пигменты, газовые датчики, катализаторы и др.), оптике и оптоэлектронике (нелинейные оптические материалы, электрохромные устройства, фотопроводники, компоненты органических солнечных элементов и др.), биомедицине (ранняя диагностика и лечение методом фотодинамической терапии онкологических заболеваний) и других об-

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF ALKOXYSILANE–METALLOPHTHALOCYANINE CONJUGATES COVALENTLY BONDED TO THE POLYMERIC CHAINS OF SILICATE GEL MATERIALS

T. A. Pavich¹, S. M. Arabei^{2*}, K. N. Solovyov¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ² Belarusian State Agrarian and Technical University, 99 Nezavisimosti Prosp., 220023, Minsk, Belarus, e-mail: arabei.chemistry@bsatu.by)

ластях [1]. Применение МРс обусловлено в значительной степени спецификой оптических спектров их мономерных форм, состоящих из интенсивной узкой полосы поглощения (и флуоресценции), примыкающей к ближней ИК области около 670 нм, называемой *Q*-полосой, и широкой полосы в УФ области ~340 нм, называемой *B*-полосой. Эти две полосы спектров поглощения МРс разделены оптическим интервалом, практически прозрачным в видимой области. Вместе с тем большинство МРс проявляют устойчивую тенденцию к агрегации в различных средах в результате межмолекулярного π — π -взаимодействия между сопряженными системами молекул [2] — явлению, которое усиливается при увеличении концентрации МРс. Наличие периферийных заместителей и аксиальных лигандов, анионных и дополнительных (экстралигандов), может увеличивать расстояние между плоскостями макроцикла МРс и тем самым препятствует процессу их агрегации. Отметим, что в кислых растворах Si-дигидроксофталоцианины способны путем поликонденсации образовывать силоксановые связи —Si—O—Si— с участием центральных атомов кремния SiPc и формировать таким образом полимеры с фталоцианиновой структурой face-to-face ((—PcSi—O—SiPc—)_n-полимеры) [3, 4], которые рассматриваются как одномерные органические проводники [5]. Любой тип агрегации МРс резко уменьшает ценность их специфических применений, поскольку агрегация приводит, с одной стороны, к существенным изменениям фотофизических свойств, в первую очередь к частичному или полному тушению люминесцентного излучения как следствия преимущественной релаксации энергии возбуждения безызлучательным путем, с другой — к изменению спектральных свойств, поскольку в большинстве случаев агрегация МРс вызывает гипсохромное смещение *Q*-полосы поглощения относительно полосы поглощения мономера (возможны случаи bathохромного сдвига *Q*-полосы), ее расщепление и/или уширение.

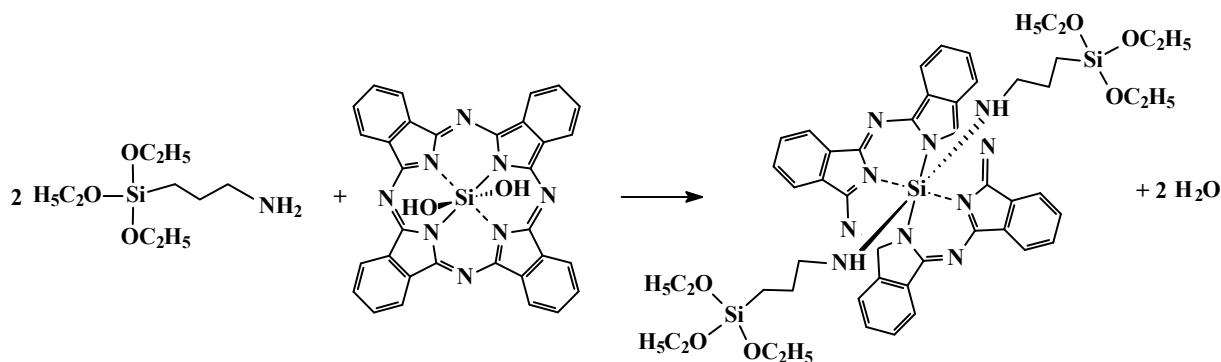
Потенциальные возможности МРс для оптических приложений в полной мере могут быть реализованы только в составе функциональных материалов. Наиболее важными в практическом и коммерческом плане являются нанопористые силикатные материалы, допированные органическими красителями и полученные золь-гель методом из алкоксисиланов — материалы в виде объемных матриц и тонких пленок [6]. Преимущество силикатных гель-материалов — в их механической прочности, термостойкости, высокой фотостабильности и отсутствии поглощения в видимой области спектра. Исследования нашей группы показали, что большинство МРс при внедрении в твердотельные нанопористые силикатные гель-материалы путем добавки соответствующих растворов МРс в реакционную золь-гель среду претерпевают процесс агрегации как в неорганических (на основе ТЭОС (тетраэтоксисилан)), так и в гибридных органо-неорганических (на основе ТЭОС+ВТЭОС (винилтриэтоксисилан)) материалах [7, 8]. В работах [9, 10] показано, что в процессе золь-гель синтеза SiCl₂Pc может быть включен отдельными звеньями в линейные полимерные цепочки силикатного каркаса, проявляя при этом спектральные свойства мономерной формы.

Цель настоящей работы — использование МРс в пределах металлов групп IIIA (Al и Ga) и IVA (Ge и Si) для исследования возможности образования ковалентного типа связей МРс при формировании структурных звеньев в составе сополимера с силоксановыми цепочками матрицы или при связывании МРс с силоксановыми цепочками в виде боковых заместителей, т. е. для развития и выяснения перспективности нового направления получения мономерных форм МРс в силикатных гель-материалах. Исследования основаны на сопоставлении спектральных характеристик фталоцианиновых комплексов, содержащих центральные ионы Al³⁺ и Ga³⁺ с одним аксиальным ОН-лигандом в их первой координационной сфере (AlOHPC и GaOHPC), и фталоцианиновых комплексов с центральными ионами Ge⁴⁺ и Si⁴⁺ с двумя аксиальными ОН-лигандами (Ge(OH)₂PC и Si(OH)₂PC). Аксиальные анионные ОН-лиганды могут участвовать в реакциях поликонденсации. Благодаря этому отдельные молекулы МРс способны образовать единый каркас с полимерным силикатным материалом (в виде отдельных звеньев сополимера или боковых заместителей).

Объекты исследования и методика эксперимента. Металлмоногидроксофталоцианины и металлдигидроксофталоцианины получены в результате эффективного самопроизвольного процесса гидролиза влагой воздуха соответствующих металлхлоридфталоцианинов (AlClPC и GaClPC) и металлдихлоридфталоцианинов (SiCl₂PC и GeCl₂PC) на стадии выделения и очистки, т. е. путем “перелигандирования” центральных ионов металла [5, 8]. “Перелигандирование” происходит вследствие того, что кинетическая устойчивость связи ≡M—Cl к гидролизу для указанных МРс чрезвычайно мала; поэтому при взаимодействии с водой образуется связь ≡M—OH (например, SiCl₂PC + 2OH[−] = Si(OH)₂PC + 2Cl[−]). Синтез и очистка AlClPC, GaClPC, SiCl₂PC и GeCl₂PC выполнены по методикам, описанным в [8].

Для получения в нанопористом гель-материале высокой концентрации примесных МРс со спектральными свойствами мономерной формы, молекулы МРс ковалентно связывались с 3-аминопропилтриэтоксисиланом ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) (АПТЭОС), т. е. получен молекулярный комплекс (конъюгат) для последующего участия в процессе неорганической поликонденсации с образованием силикатного гель-материала. Ниже описана двухстадийная методика получения таких гель-материалов на примере Si-дигидроксофталоцианина ($\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$), основанная на модификации методики [9, 10].

На первой стадии получения гель-материала синтезирован конъюгат $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ с АПТЭОС. В результате реакции взаимодействия двух активных ОН-групп фталоцианина с концевыми аминогруппами двух молекул АПТЭОС возникают новые ковалентные связи, т. е. образуется конъюгат АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС с выделением двух молекул воды, как показано на общей схеме синтеза конъюгата:



Для этого смесь $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (0.575 мг, 0.001 ммоль) и АПТЭОС (1.0 мл) перемешивалась в колбе с обратным холодильником при 120 °С в течение 24 ч до образования темно-синего раствора. При увеличении времени протекания реакции и/или температуры раствор приобретал зеленый цвет, что может быть обусловлено термодеструкцией незначительного количества взаимодействующих компонентов с образованием низкомолекулярных соединений, трансформирующих суммарный спектр поглощения. Чтобы избежать увлажнения реакционной смеси, на входе обратного холодильника устанавливался безводный хлорид кальция (CaCl_2).

На второй стадии получения силикатного гель-материала приготовлена двухкомпонентная реакционная золь-гель смесь, состоящая из синтезированного конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) (ГПТМОС), путем добавки последнего к синтезированному конъюгату до соотношения АПТЭОС:ГПТМОС = 1:4 мол.%. Добавка ГПТМОС необходима для замедления скорости гидролиза АПТЭОС, высокое значение которой приводит к неоднородной реакции гидролиза и поликонденсации с образованием осадка в реакционной среде. Далее полученная смесь АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС/ГПТМОС разбавлялась этиловым спиртом и помещалась в открытый сосуд. В таком состоянии два алкоксида (АПТЭОС и ГПТМОС) медленно реагируют с атмосферной водой, участвуя в процессе гидролиза и поликонденсации, образуя совместный силикатный каркас, в котором конъюгаты АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС встраиваются посредством ковалентных связей в структуру силоксановых цепочек гель-материала в виде отдельных звеньев (формирование нерегулярного сополимера). Когда образованный гель-материал достигал подходящей вязкости, получали тонкие силикатные пленки путем его полива на поверхность оптического стекла. В течение нескольких суток стадия поликонденсации заканчивалась и образовывалась твердая силикатная пленка, окрашенная молекулами SiPc, обладающими спектральными свойствами мономерной формы. Полученный гель-материал имеет гибридную органо-неорганическую структуру, поскольку 3-глицидоксипропилные группы ГПТМОС, а также аминогруппы АПТЭОС, не объединенные в конъюгат, не могут участвовать в процессе гидролиза и в итоге оказываются расположенными на поверхности нанопор неорганического каркаса гель-материала.

Аналогичным двухстадийным методом синтезированы гель-материалы, допированные молекулами $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$, AlOHPC и GaOHPC в составе соответствующих конъюгатов с АПТЭОС.

Для сравнения спектральных данных синтезированные $\text{M}(\text{OH})_n\text{Pc}$ внедрены в гибридные органо-неорганические силикатные гель-матрицы на основе ТЭОС и ВТЭОС, содержащего в структуре органическую винильную группу. При совместном гидролизе и поликонденсации таких исходных алкоксидов кремния активные ОН-группы $\text{M}(\text{OH})_n\text{Pc}$ не могут участвовать в образовании с ними конъюгата.

югата, подобного описанному выше. Органо-неорганические ксерогели получены из смеси ТЭОС и ВТЭОС в соотношении 70:30 мол.%. Молярное соотношение дополнительных компонентов (ТЭОС+ВТЭОС):вода:этанол:формамид = (0.7+0.3):5:5:5. После перемешивания в течение 30 мин добавляли несколько капель соляной кислоты. На стадии поликонденсации в реакционную смесь добавляли насыщенные растворы $M(OH)_nPc$ в ДМФА. Детали синтеза подробно описаны в [8].

Для синтеза гель-материалов использованы коммерческие ТЭОС, ВТЭОС, АПТЭОС и ГПТМОС (Sigma-Aldrich), которые не подвергались дополнительной очистке.

Образцы органических полимерных поливинилбутиральных (ПВБ) пленок, окрашенных $M(OH)_nPc$, получены методом полива из этанольного раствора ПВБ и их последующей сушки в ограниченном объеме с насыщенными парами растворителя. Толщина пленок регулировалась количеством повторных поливов, число которых (3—4) зависело от вязкости этанольного раствора полимера. Высушенные ПВБ пленки имели конечную толщину в пределах 100—500 мкм.

Спектры стационарного поглощения измерены на спектрофотометре Cary-500 Scan UV-Vis-NIR (Varian, США, Австралия). Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции получены на спектрофлуориметре (ЗАО “Солар”, Беларусь). Время жизни флуоресценции ($\tau_{фл}$) определено посредством анализа кинетики затухания флуоресценции, измеренной на импульсном флуорометре PRA System-3000 (Photochemical Research Association, Великобритания, Канада), работающем в режиме времякоррелированного счета фотонов и модернизированном за счет применения в качестве источника возбуждающего излучения импульсного светодиода PLS-380 с $\lambda_{возб} = 378$ нм, $\Delta t \approx 800$ пс, $f = 2.5$ МГц (PicoQuant, Германия).

Спектрально-люминесцентные и кинетические измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Спектрально-люминесцентные свойства $Si(OH)_2Pc$ и конъюгата АПТЭОС– $SiPc$ –АПТЭОС. На рис. 1, а представлены спектры поглощения $Si(OH)_2Pc$ в пиридине и в гибридной органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице, а также спектр поглощения конъюгата АПТЭОС– $SiPc$ –АПТЭОС, сополимеризованного в линейные силоксановые цепочки гель-пленки. Спектр поглощения в пиридине (кривая 1) соответствует мономерной форме MPc с интенсивной Q -полосой при 671 нм. При внедрении $Si(OH)_2Pc$ в силикатную ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицу в коротковолновой области относительно мономерной полосы поглощения появляется сложная уширенная полоса с максимумом при 633 нм (кривая 2), которая соответствует поглощению H -димеров MPc со структурой face-to-face. Основная причина образования агрегированных форм в силикатных матрицах — локализация примесных молекул $Si(OH)_2Pc$ в наноразмерных порах матричного каркаса, объем которых существенно уменьшается по мере усушки гель-матриц, приводя тем самым к увеличению локальной концентрации фталоцианина внутри пор. Отметим, что аналогичный “синий” сдвиг спектров полимеров типа $(-PcSi-O-SiPc-)_n$ по сравнению со спектром соответствующей мономерной формы описан авторами [3—5].

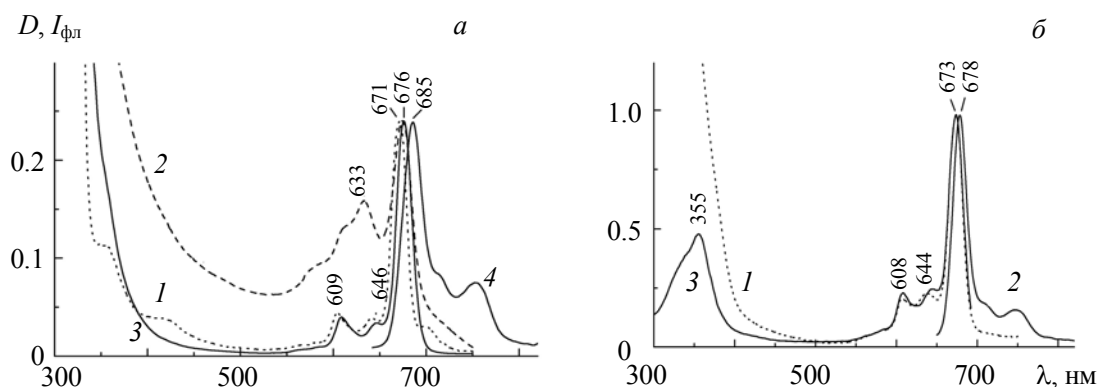


Рис. 1. Спектры: а — поглощения $Si(OH)_2Pc$ в пиридине (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, поглощения (3) и флуоресценции ($\lambda_{возб} = 355$ нм) (4) конъюгата АПТЭОС– $SiPc$ –АПТЭОС в составе сополимера; б — поглощения (1), флуоресценции ($\lambda_{возб} = 355$ нм) (2) и возбуждения флуоресценции ($\lambda_{рег} = 730$ нм) (3) $Si(OH)_2Pc$ в пленке ПВБ

Как видно из рис. 1, *a* (кривая 3), спектр поглощения конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС как структурных звеньев нерегулярного сополимера с силоксановыми цепочками гель-пленки соответствует мономерной форме Si(OH)₂Pc. С учетом длинноволнового смещения *Q*-полосы на ~5 нм спектр поглощения конъюгата полностью совпадает со спектром мономеров Si(OH)₂Pc в пиридине (кривая 1). Такое подобие строения примесных центров обусловлено сополиконденсацией конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС с силоксановыми группами (процесс золь-гель синтеза материала на основе смеси АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС/ПТМОС). В результате длинные осевые экстралиганды, в качестве которых выступают аминопропильные группы, увеличивают расстояние между плоскостями сополимеризованных фталоцианиновых макроциклов в полимерных цепях, уменьшая их взаимодействие и исключая агрегацию.

Представляет интерес сравнить спектрально-люминесцентные свойства мономерных форм Si(OH)₂Pc в органическом полимере и конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС в составе силикатного сополимера. На рис. 1, *b* представлены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции Si(OH)₂Pc в пленке ПVB, а на рис. 1, *a* — спектры поглощения (кривая 3) и флуоресценции (кривая 4) конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС в составе сополимера линейных цепочек силикатной гель-пленки. Совокупность представленных спектров и их характерный вид позволяют сделать вывод, что в обеих матрицах макроциклы SiPc находятся в мономерной форме. Большой Stokes сдвиг полосы флуоресценции при 685 нм (рис. 1, *a*, кривая 4) конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС связан с эффектом реабсорбции из-за относительно высокой оптической плотности гель-пленки.

Спектрально-люминесцентные свойства Ge(OH)₂Pc и конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС. Полученные спектрально-люминесцентные свойства конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС близки к свойствам конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС, описанным выше. На рис. 2, *a* представлены спектры поглощения Ge(OH)₂Pc в пиридине и в гибридной органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице. Сравнивая спектр Ge(OH)₂Pc в гель-матрице со спектром пиридинового раствора, видим, что *Q*-полоса поглощения мономерной формы расположена при 682 и 675 нм соответственно, а полосы агрегированной формы в гель-материале — в области 610–640 нм. В работе [11] показано, что замена в германиевом комплексе фталоцианина аксиальных лигандов СГ на ОН-группы снижает его устойчивость — он частично подвергается диссоциации, что приводит к отсутствию экранирования центрального атома аксиальными лигандами и, как следствие, к образованию агрегированных форм.

Спектр поглощения конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС, включенного структурными звеньями в полимерные цепочки силикатного каркаса (рис. 2, *a*, кривая 3), близок по структуре полос к спектру пиридинового раствора. Главный вклад в оба спектра вносит мономерная форма МРс — *Q*-полоса поглощения у конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС имеет максимум при 668 нм. Вместе с тем полоса при 639 нм свидетельствует о существовании в образцах незначительной примеси агрегатов. Преобладание мономерной формы конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС, включенного в полимерные цепи силикатной гель-пленки, подтверждается ее спектром возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{пер}} = 730$ нм

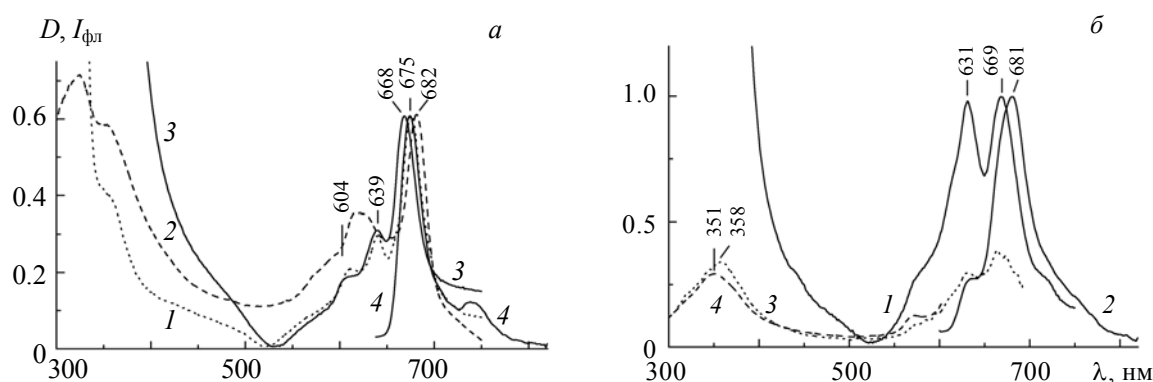


Рис. 2. Спектры: *a* — поглощения Ge(OH)₂Pc в пиридине (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, поглощения (3) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм) (4) конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС в составе сополимера; *b* — поглощения (1), флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм) (2) и возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{пер}} = 730$ (3) и 630 нм (4)) Ge(OH)₂Pc в пленке ПVB

(не приведен), в котором в области 580—700 нм отсутствуют признаки агрегированных форм. Как и в случае SiPc, при сополиконденсации макромолекул конъюгата АПТЭОС–GePc–АПТЭОС с силоксановыми звеньями в цепочки силикатного каркаса эффективно сдерживается их агрегация, а концентрация мономерной формы значительно увеличивается.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в пленке ПВБ (рис. 2, б) выявил особенности формирования спектральных форм данного МРс в полимере. Спектр поглощения (кривая 1) имеет две уширенные интенсивные полосы при 631 и 669 нм, а типичная полоса поглощения мономеров, по-видимому, переналожена с интенсивной полосой при 669 нм. Аналогичные по форме спектры поглощения получены в работе [12], согласно которой Q-полосы для мономерной и димерной форм GePc имеют максимумы при 668 и 631 нм. Спектр флуоресценции (кривая 2) показывает, что кроме ассоциатов в ПВБ присутствует мономерная форма, которая имеет интенсивную полосу флуоресценции при 681 нм. Ассоциатам принадлежат слабая полоса испускания при 632 нм и более интенсивная уширенная полоса при 670 нм (в виде перегиба интенсивной полосы при 681 нм).

Спектрально-люминесцентные свойства GaOHPC и конъюгата АПТЭОС–GaPc. Сложный контур электронного спектра поглощения GaOHPC в ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице (рис. 3, а, кривая 2), свидетельствующий об образовании в силикатном материале агрегатов различной структуры, приобретает вид мономерного спектра для макромолекул конъюгата АПТЭОС–GaPc, ковалентно “пришитых” в форме боковых заместителей к полимерным цепочкам силикатной гель-пленки (кривая 3) после двух суток сушки. Однако увеличение времени сушки гель-пленки до 17 сут приводит к резкому изменению спектра (кривая 4) — он состоит из одной полосы поглощения при 438 нм, а образец проявляет визуально заметную сине-зеленую флуоресценцию.

Поскольку GaOHPC имеет один аксиальный лиганд (одна OH-группа), при взаимодействии с АПТЭОС образуется конъюгат АПТЭОС–GaPc, который не сополиконденсирован отдельными фрагментами в полимерные силикатные цепочки, а может быть ковалентно связан (“пришит”) к поверхности нанопор гель-материала, т. е. будет боковым заместителем полимерной силоксановой цепочки. При этом конъюгат окружен не связанными с центральным ионом Ga^{3+} аминопропильными группами, частично выстилающими поверхность нанопор, что препятствует агрегации конъюгатов АПТЭОС–GaPc. Можно предположить, что по мере высыхания гель-материала мономерные молекулы конъюгата АПТЭОС–GaPc, сближаясь с поверхностными OH-группами, претерпевают деструкцию с образованием продуктов типа бензопроизводных мезо-аза-дипирролилметенов. Как показано в [8], AlOHPC в ТЭОС гель-матрице также не образует агрегированных форм, что, вероятнее всего, и является причиной его деструкции с образованием подобных флуоресцирующих бензопроизводных мезо-аза-дипирролилметенов.

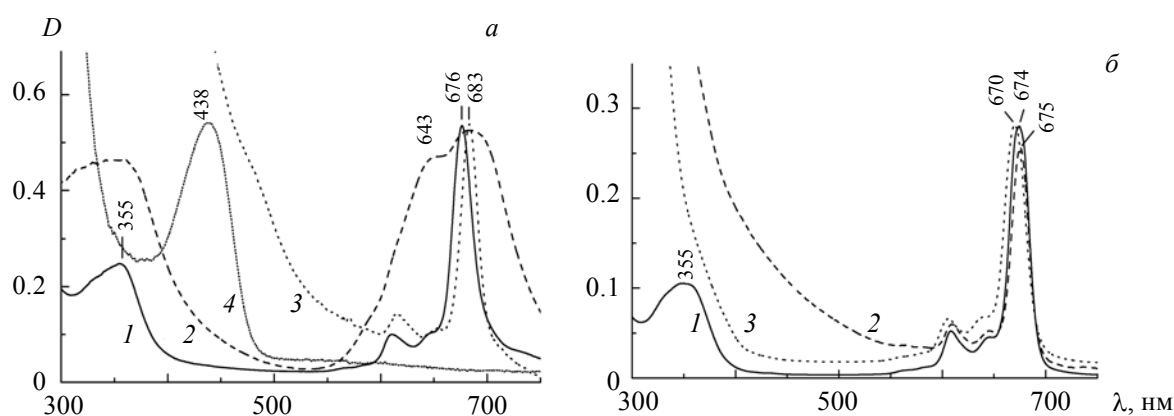


Рис. 3. Спектры поглощения: а — GaOHPC в ДМФА (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, конъюгата АПТЭОС–GaPc, ковалентно “пришитого” к полимерным цепочкам силикатной гель-пленки после 2 (3) и 17 сут (4) сушки; б — AlOHPC в ДМФА (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, конъюгата АПТЭОС–AlPc, ковалентно “пришитого” к полимерным цепочкам силикатной гель-пленки после сушки в течение 2 сут (3)

Спектрально-люминесцентные свойства AlONPc и конъюгата АПТЭОС–AlPc. Как и в случае внедрения AlONPc в ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицу, спектр поглощения конъюгата АПТЭОС–AlPc, “пришитого” в форме боковых заместителей к полимерным цепочкам силикатной гель-пленки после двух суток сушки, имеет вид спектра поглощения MPc в мономерной форме (рис. 3, б, кривые 2 и 3).

Молекулы AlONPc, внедренные принципиально разными способами в силикатные органо-неорганические гель-материалы, остаются стабильными в мономерной форме. Отсутствие деструкции мономеров с образованием бензопроизводных мезо-аза-дипирролилметенов (в противоположность случаю GaONPc) свидетельствует о защитном действии поверхностных органических групп силикатных нанопор на молекулы AlONPc. Вопросы стабильности мономерной формы AlONPc в матрицах различной природы требуют дополнительных исследований для оценки возможности практических применений таких материалов.

Фотофизические характеристики M(OH)₂Pc в твердотельных матрицах. Для подтверждения выводов, сделанных по спектрально-люминесцентным данным, измерены длительности флуоресценции спектральных форм M(OH)₂Pc в пленках ПВБ и конъюгатов АПТЭОС–MPc–АПТЭОС в сополимерах с силоксановыми фрагментами полимерных цепочек гель-пленок (табл. 1). Анализ полученных данных показывает, что при переходе от Si (Z = 14) к Ge (Z = 32) длительность флуоресценции мономерной формы MPc в ПВБ ($\tau_{1\text{фл}}$ при $\lambda_{\text{рег}} = 680$ нм) не изменяется. Для Si(OH)₂Pc и Ge(OH)₂Pc $\tau_{1\text{фл}} = 5.0$ нс. При сополиконденсации конъюгатов АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС и АПТЭОС–GePc–АПТЭОС с силоксановыми звеньями силикатного каркаса длительности увеличиваются до 5.7 и 5.9 нс, что подтверждает мономерную структуру хромофоров MPc. Возрастание длительности флуоресценции $\tau_{1\text{фл}}$ в силикатной гель-матрице может быть связано с устранением деформации макроцикла MPc при его включении отдельным звеном в линейные цепи неорганического полимера и/или жесткостью молекулярной системы в его окружении. Полученные данные по $\tau_{1\text{фл}}$ позволяют утверждать, что квантовый выход флуоресценции достаточно высок. Для агрегированных форм Ge(OH)₂Pc в ПВБ длительность флуоресценции сокращается до ~2–3 нс. Подчеркнем, что двухэкспоненциальный характер затухания флуоресценции Ge(OH)₂Pc в ПВБ подтверждает наличие в данной среде двух спектрально различных форм допанта.

Т а б л и ц а 1. Длительность флуоресценции M(OH)₂Pc в твердотельных матрицах при 298 К и $\lambda_{\text{возб}} = 378$ нм

Соединение	Матрица	$\lambda_{\text{рег}}$, нм	$\tau_{1\text{фл}}$, нс	$\tau_{2\text{фл}}$, нс
Si(OH) ₂ Pc	ПВБ	680	5.0	—
Конъюгат АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС	Силикатный сополимер	680	5.7	—
Ge(OH) ₂ Pc	ПВБ	680	5.0 (26 %)	2.0 (74 %)
		630	1.6 (37 %)	3.6 (63 %)
Конъюгат АПТЭОС–GePc–АПТЭОС	Силикатный сополимер	680	5.9	—

Отметим, что *трет*-бутилзамещенный Si(OH)₂Pc в толуоле имеет $\tau_{\text{фл}} = 6.8$ нс [13]. Полученные значения $\tau_{1\text{фл}}$ можно сопоставить с данными по $\tau_{\text{фл}}$ и квантовому выходу флуоресценции $\phi_{\text{фл}}$ для растворов MgPc (Z = 12) и ZnPc (Z = 30) в пропаноле [14]: 7.2 нс и 0.76 для MgPc, 3.8 нс и 0.45 для ZnPc. Сравнение указывает на усиление у SiPc в твердотельных матрицах безызлучательной дезактивации S₁-состояния и ее ослабление у GePc. Это может быть связано с различиями в ковалентных радиусах атомов металлов. Как отмечено в [11], атом Ge имеет ковалентный радиус 1.22 Å, хорошо “вписывающийся” в “окно” молекулы фталоцианина. В противоположность этому у атома Si ковалентный радиус 1.11 Å, а у Mg и Zn он больше радиуса “окна” — 1.30 и 1.31 Å [15]. Поэтому макроциклы SiPc в твердотельных матрицах могут испытывать деформацию, а атом Zn может оказывать более сильное влияние, чем атом Ge, на флуоресценцию — внутримолекулярный эффект тяжелого атома.

Заключение. Показано, что методы оптической молекулярной спектроскопии позволяют получить полезную информацию о молекулярной структуре и свойствах возбужденных электронных состояний спектральных форм MPc. Установлено, что конъюгаты АПТЭОС–MPc–АПТЭОС, сополиконденсированные с силоксановыми звеньями в полимерные цепочки силикатной гель-пленки, проявляют спектральные свойства мономерных форм. Разработка новых твердотельных силикатных материалов, допированных конъюгатами MPc методом ковалентной “пришивки”, расширит применение

металлофталоцианинов как мономерных допантов, что создаст научные основы разработки новых функциональных материалов, в которых практически полезные системы для оптики, квантовой электроники и других областей будут функционировать, используя структурные, спектральные и физико-химические свойства мономерных форм этих соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор №Ф16-040).

- [1] Phthalocyanines: Properties and Applications, Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, **1—4**, VCH, New York (1989—1996)
- [2] **A.W. Snow**. In “The Porphyrin Handbook”, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, **17**, San Diego, Academic Press (2003) 129—176
- [3] **А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Клюев, А. А. Соловьев**. Журн. неорг. химии, **17** (1972) 981—984
- [4] **E. Orthmann, G. Wegner**. Makromol. Chem. Rapid Commun., **7** (1986) 243—247
- [5] **C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch, Jr., T. J. Marks**. J. Am. Chem. Soc., **105** (1983) 1539—1550
- [6] **D. R. Uhlmann, G. Teowee**. J. Sol-Gel Sci. Technol., **13** (1998) 153—162
- [7] **S. M. Arabei, T. A. Pavich, K. N. Solovyov**. J. Porph. Phtaloc., **17** (2013) 636—648
- [8] **Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев**. Журн. прикл. спектр., **85**, № 1 (2018) 5—13
- [9] **Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев**. J. Appl. Spectr., **85** (2018) 1—8
- [10] **H. Xia, M. Nogami, T. Hayakawa, D. Imaizumi**. J. Mater. Sci. Lett., **18** (1999) 1837—1839
- [11] **H. Xia, B. Pu, Y. Zhang, J. Zhang, J. Fang, C. Wang**. Chin. Sci. Bull., **45** (2000) 2198—2203
- [12] **Б. Д. Березин, А. С. Акопов**. Журн. общ. химии, **44** (1974) 1089—1093
- [13] **A. R. Kane, J. F. Sullivan, D. H. Kenny, M. E. Kenney**. Inorg. Chem., **9** (1970) 1445—1448
- [14] **K. Ishii, Y. Hirose, H. Fujitsuka, O. Ito, N. Kobayashi**. J. Am. Chem. Soc., **123** (2001) 702—708
- [15] **А. Т. Gradyushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solovyov, M. P. Tsvirko**. Photochem. Photobiol., **11** (1970) 387—400
- [16] **А. Гордон, Р. Форд**. Спутник химика, Москва, Мир (1976) 95—101