

УДК 535.34

**Формирование примесных центров Al-фталоцианина
в золь-гель силикатном нанореакторе****С. М. Арабей, И. В. Станишевский, Т. А. Павич*

Исследована эволюция электронных спектров поглощения Al-фталоцианина, внедренного в нанопористые силикатные золь-гель матрицы. Разложение сложных полос поглощения на компоненты показало временную зависимость формирования разных типов примесных центров в порах матрицы, выступающих в качестве твердотельного нанореактора.

Ключевые слова: металлофталоцианин, электронные спектры поглощения, деконволюция полосы, золь-гель матрица, нанореактор.

**Formation of Al-phthalocyanine impurity centers
in a sol-gel silicate nanoreactor***S. M. Arabei, I. V. Stanishevsky, T. A. Pavich*

The evolution of the electronic absorption spectra of Al-phthalocyanine embedded in nanoporous silicate sol-gel matrices has been studied. The decomposition of complex absorption bands into components showed the time dependence of the formation of various types of impurity centers in the pores of the matrix, which act as a solid-state nanoreactor.

Keywords: metallophthalocyanine, electronic absorption spectrum, band deconvolution, sol-gel matrix, nanoreactor.

Силикатные матрицы, полученные золь-гель синтезом [1], т. е. путем гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС), являются твердотельными материалами с развитой системой нанопор. Заполнение наноразмерных полостей растворами активных органических молекул может привести к тому, что в ограниченном объеме усиливается взаимодействие активных молекул с поверхностью нанопор, приводящее к кардинальным изменениям их химических и физических свойств по сравнению с объемным гомогенным раствором. В этом случае можно полагать, что пористая структура наноразмерного масштаба золь-гель матрицы выступает в качестве нанореактора, обеспечивающего локальное окружение для примесных молекул.

© Арабей С. М., Станишевский И. В., Павич Т. А., 2022

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор №Ф21МС-017) и ГПНИ РБ «Фотоника и электроника для инноваций» (задание 1.2).

Цель работы – исследование динамики химических превращений молекул пигмента – тетра(3-фенилтио)-фталоцианин гидроксиалюминия ((PhS)₄-PcAlOH) – в твердотельном силикатном нанореакторе. Для достижения поставленной цели была синтезирована объемная золь-гель ТЭОС-матрица по методике, описанной в [2], поры которой заполнены жидким раствором (растворители реакционной золь-смеси), окрашенным молекулами (PhS)₄-PcAlOH. Оптическая прозрачность силикатного материала обеспечивает возможность исследования примесных молекул фталоцианина и продуктов их превращений методом молекулярной спектроскопии.

На рис. 1 (кривая 1) изображена длинноволновая полоса спектра поглощения (PhS)₄-PcAlOH в силикатном ксерогеле, зарегистрированная после 4 суток с момента образования твердого каркаса. Спектральное смещение этой полосы от времени сушки ксерогеля показывают кривые 1–4. Видно, что уже после 40 суток сушки полоса претерпевает гипсохромный сдвиг на $\Delta\lambda \approx 41$ нм ($\Delta\nu \approx 820$ см⁻¹). При этом вид спектра поглощения и проявление интенсивной флуоресценции свидетельствуют о сохранении мономерной формы примесных молекул. Более длительная сушка не влияет на спектральное положение (см. вставку рис. 1) и форму полос.

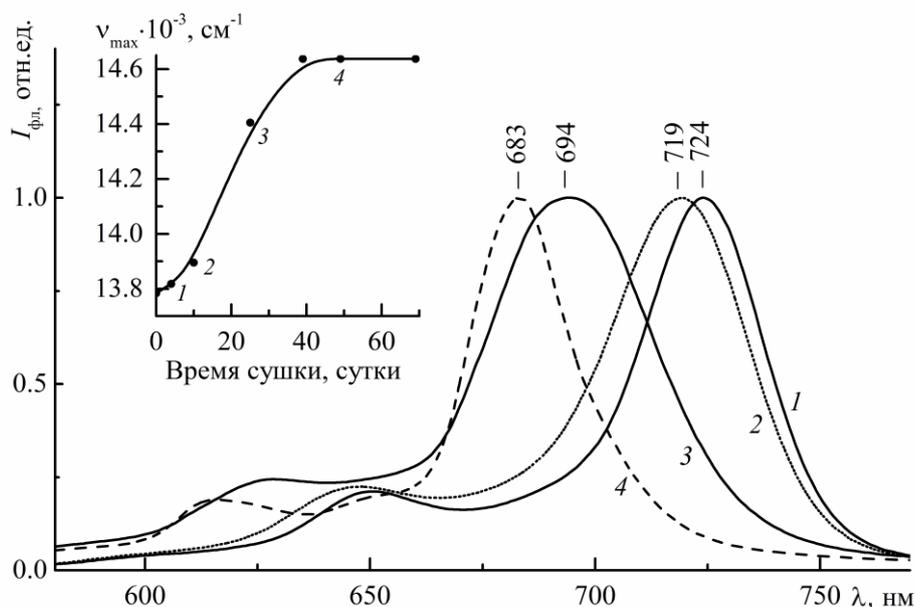


Рис. 1. Длинноволновая область спектра поглощения (PhS)₄-PcAlOH в силикатной ТЭОС-матрице после 4 (1), 10 (2), 25 (3) и 49 (4) суток сушки ксерогеля. На вставке – зависимость максимума длинноволновой полосы поглощения (в см⁻¹) от времени сушки

Сушка силикатной матрицы выявила S-образную временную зависимость положения максимума полосы поглощения пигмента (вставка рис. 1). Такой вид кривой свидетельствует о переходе системы из одного спектрального состояния в другое, т. е. указывает на процесс превращения примесных центров в силикатном нанореакторе. Для установления взаимосвязи наблюдаемой формы кривой с механизмом превращения примесных центров была выполнена де-

конволюция контуров длинноволновой полосы поглощения пигмента спектров, записанных на разных этапах сушки нанопористой матрицы. Параметры фойгтовских компонент определялись с помощью оригинальных процедур фитирования и оптимизации, использующих градиентные и безградиентные алгоритмы [3] минимизации нормы разности экспериментальных и модельных кривых. Расчеты многократно повторялись с рандомизацией всех начальных значений оптимизируемых параметров. Результаты разложения представлены на рис. 2.

Рис. 1 показывает, что на начальной стадии процесса сушки (до 10 суток) смещение максимума длинноволновой полосы поглощения незначительное. Это может быть связано с началом интенсивного испарения растворителей (вода, этанол, диметиформамид) из нанопор матрицы, с разрушением сольватной оболочки молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. При этом, как показывают результаты деконволюции контура полосы поглощения, возникает новая спектральная форма, гипсохромно сдвинутая до $\lambda_{\text{max}} = 698$ нм (зеленые кривые на рис. 2, а, б). Предположительно она соответствует молекулам в свободном состоянии (аналог газообразной фазы).

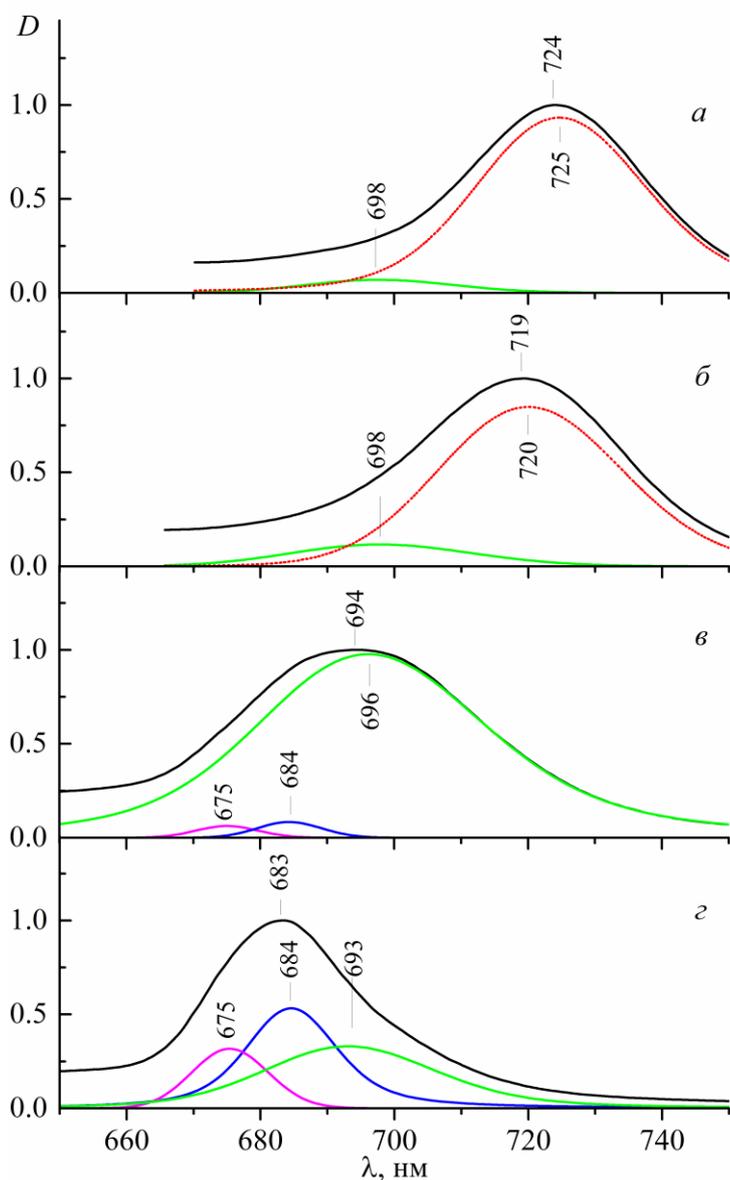


Рис. 2. Разложение длинноволновых полос поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатном ксерогеле (черные кривые) после 4 (а), 10 (б), 25 (в) и 49 (г) суток сушки материала на фойгтовские компоненты (цветные кривые)

Когда поры матрицы практически полностью освобождаются от растворителей, доля молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в парообразном состоянии достигает максимума (рис. 2, в), а скорость сдвига экспериментальной полосы достигает высоких значений (параллельно и за счет исчезновения спектральной формы в жидком состоянии (красная фойгтовская компонента)). Одновременно с этим в сложном контуре полосы поглощения выделяются две слабые компоненты при 684 и 675 нм (синяя и розовая, соответственно). Дальнейшая сушка матрицы, приводящая к сильной усадке ксерогеля, т. е. к уменьшению объема пор, показывает, что эти компоненты усиливаются с одновременным ослаблением «зеленой» компоненты (рис. 2, з). Появление, накопление и стабилизация новых спектральных форм при 684 и 675 нм можно связать с процессами химического взаимодействия молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с реакционными центрами поверхности нанопор ТЭОС геле-матрицы – преимущественно с группами силанольного $\text{H-O-Si}\equiv_{\text{матр}}$ типа, как отмечалось в [2]. По мере заполнения таких реакционных центров скорость спектрального смещения экспериментальных полос поглощения сильно замедляется и S-образная кривая после 40 суток сушки достигает стационарного состояния (см. вставку рис. 1).

Библиографический список

1. *Uhlmann, D.R.* Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects / D.R. Uhlmann, G. Teowee // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1998. – Vol. 13. – P. 153–162.
2. Спектральные и агрегационные свойства молекул фенилтиозамещенного Al-фталоцианина в нанопористых силикатных матрицах / С. М. Арабей [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т.89, № 2. – С. 145–152.
3. *Станишевский, И. В.* Определение констант скоростей и механизма фотопревращений металлопорфиринов методом решения обратной фотокинетической задачи /И.В. Станишевский, С.М. Арабей // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т.129, №2. – С. 153–160.

Сведения об авторах

Сергей Михайлович Арабей, доктор физико-математических наук, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин, Белорусский государственный аграрный технический университет (Республика Беларусь, г. Минск), serguei.arabei@gmail.com

Иван Вячеславович Станишевский, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин, Белорусский государственный аграрный технический университет (Республика Беларусь, г. Минск), ivanstanisheuski@mail.ru

Татьяна Александровна Павич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГНУ «Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси» (Республика Беларусь, г. Минск), pavich56@mail.ru