

АГРЕГАЦИОННЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Mg(II)-ТЕТРАКАРБОКСИ-ФТАЛОЦИАНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ТВЕРДЫХ КСЕРОГЕЛЯХ**С. М. Арабей^{*}, Д. В. Новик, Т. А. Павич, К. Н. Соловьев**

УДК 535.37

*ГНУ Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 70; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by**(Поступила 20 ноября 2006)*

На основе спектроскопических исследований молекул магний(II)-тетракарбоксифталоцианина в жидких растворах выявлена роль карбоксильных групп и водной среды в процессе образования ассоциатов. Показано, что Q-полоса ассоциированной формы расщеплена на две компоненты с частотным интервалом, достигающим $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. Влияние природы гель-матриц на спектрально-люминесцентные свойства магний(II)-тетракарбоксифталоцианина исследовано при внедрении пигмента в ряд ксерогелей, различающихся химической структурой неорганического каркаса и поверхности нанопор. Обсуждаются причины возникновения ассоциированных форм пигмента в различных ксерогелях.

Ключевые слова: *магний(II)-тетракарбоксифталоцианин, мономер, ассоциат, золь-гель синтез, нанопористый ксерогель, спектр поглощения, спектр флуоресценции.*

Based on spectroscopic investigations of molecules of magnesium(II)-tetracarboxyphthalocyanine in liquid solutions, we have revealed the role of the carboxy groups and aqueous medium in the aggregates formation process. It is shown that the Q band of the aggregated form is split into two components, the frequency interval reaching $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$. The influence of the gel matrix nature on the spectral-luminescent properties of magnesium(II)-tetracarboxyphthalocyanine has been investigated on embedding the pigment into a number of xerogels differing in the chemical structure of the inorganic carcass and nanopores surface. The reasons of the occurrence of aggregated forms of the pigment in various xerogels are discussed.

Keywords: *magnesium(II)-tetracarboxyphthalocyanine, monomer, aggregate, sol-gel synthesis, nanoporous xerogel, absorption spectrum, fluorescence spectrum.*

Введение. Получение сведений о строении и свойствах многоатомных молекул (синтетических красителей, природных пигментов) традиционно основывалось на исследовании их спектральных характеристик в условиях свободного состояния (пары, сверхзвуковая струя) или в органических средах (жидких растворах, полимерах, твердых и жидких молекулярных кристаллах). На протяжении последних десятилетий достигнуты существенные успехи в развитии методов синтеза и в изучении свойств неорганических материалов на основе металлоалкоксидов (объемные матрицы, тонкие пленки), получаемых золь-гель способом [1]. Характерная особенность золь-гель синтеза состоит в том, что его стадии реализуются при температуре, близкой к комнатной, а компоненты реакционной среды способны растворять органические молекулы различных классов, являясь при этом химически не агрессивными к ним. Такие окрашенные прозрачные неорганические ксерогели имеют перспективу использования в качестве лазерно-активных сред на основе красителей [2], ограничителей оптического излучения [3], материалов для оптической записи и хранения информации [4], сенсоров [5] и других применений.

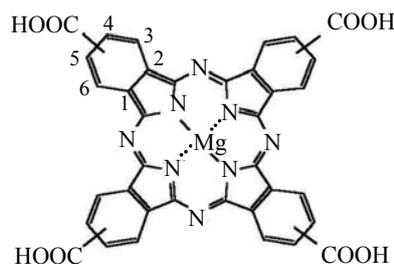
Хорошо известно, что фталоцианины (Фц) и их металлокомплексы (МФц) обладают рядом уникальных физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств, благодаря чему широко используются на практике [6, 7]. В ряде работ начаты исследования свойств этих макроциклических соединений в неорганических ксерогелях [3, 8—10]. Однако к настоящему времени исследования МФц в гель-системах выполнены для небольшого числа объектов и связано это в первую очередь со слабой растворимостью пигментов в большинстве растворителей, в том числе и в компонентах исходной реакционной золь-гель смеси. Преодолеть это удалось лишь путем целенаправленной (для существенного увеличения растворимо-

AGGREGATIONAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF Mg(II)-TETRACARBOXYPHTHALOCYANINE IN AQUEOUS SOLUTIONS AND SOLID XEROGELS**S. M. Arabei^{*}, D. V. Novik, T. A. Pavich, and K. N. Solovyov** *(Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by)*

сти) химической модификации металлокомплекса посредством функционального замещения периферии макроцикла — присоединения сульфогрупп к бензольным кольцам (металлотетрасульфопфталоцианины [9]) или дополнительной экстраординации центрального атома металла (например, AlCl₃ [11]).

Цель настоящей работы — исследование влияния химического состава органических неводных и смешанных растворов и неорганических гель-матриц на основе металлоалкоксидов, а также способа внедрения в них металлофталоцианина с периферийными электроноакцепторными COOH-группами на его склонность к ассоциации, а следовательно, на его спектрально-люминесцентные свойства.

Объекты исследования и методика эксперимента. Магний(II)-тетракарбоксивфталоцианин (MgФц(COOH)₄)



синтезирован по методике [12] и подвергнут очистке путем растворения в 0.1N NaOH с последующей фильтрацией и пересаживанием из 1.0N HCl, а также центрифугированием для получения твердого вещества. Химическая структура продукта как МФц подтверждается согласием полученного спектра поглощения (рис. 1, кривая 1) с данными [13, 14]. Из структурной формулы MgФц(COOH)₄ следует, что в реакции образуется смесь химически неразделимых рандомеров. Поскольку исходным продуктом для синтеза MgФц(COOH)₄ служил тримеллитовый ангидрид, то на каждом из бензольных колец имеется одна карбоксильная группа, положение которой различно для разных рандомеров, т. е. она может занимать одно из двух (4 или 5) положений бензольного кольца. Незамещенный MgФц получен ранее в нашей лаборатории. Все используемые растворители подвергались предварительной очистке путем их перегонки.

Золь-гель синтез неорганических и органо-неорганических (гибридных) ксерогелей осуществлен на основе металлоалкоксидов. Использованы коммерческие (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) тетраэтоксисилан (ТЭОС), винилтриэтоксисилан (ВТЭОС) и тетраэтоксититан (ТЭОТ) без дополнительной очистки. Неорганическая ТЭОС и гибридная органо-неорганическая ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицы получены путем гидролиза и конденсации соответствующих этоксисиланов в водно-спиртовой среде с молярными соотношениями компонентов ТЭОС:этанол:вода = 1:5:5 и ТЭОС:ВТЭОС:этанол:вода = 0.7:0.3:6:6. Для ускорения процесса гидролиза в реакционные смеси добавлялось ~0.1 моль соляной кислоты. Реакционные смеси перемешивались в течение 2—3 ч до образования однородных растворов (стадия гидролиза). Формирование твердых ксерогелей (стадия поликонденсации) проходило в течение нескольких недель при ~60 °С и атмосферном давлении.

Отличительная особенность золь-гель синтеза неорганической смешанной ТЭОС+ТЭОТ гель-матрицы заключалась в том, что в исходной реакционной смеси отсутствовали как вода, так и добавка кислоты. Исходную смесь ТЭОС и ТЭОТ с молярным соотношением 4:1 интенсивно перемешивали в сухой атмосфере при комнатной температуре с этанолом или хлороформом в течение 3 ч. Объемное соотношение алкоксиды:этанол (хлороформ) = 1:1. Конденсация золя в гель проходила в течение двух недель при комнатной температуре.

Для внедрения молекул MgФц(COOH)₄ в гель-матрицы использовались два метода. Первый (метод прямого синтеза) основан на том, что краситель добавляется в исходную реакционную смесь в виде раствора в диметилсульфоксиде (ДМСО) объемом 0.2—0.4 мл. Этот метод применялся для активации всех исследуемых ксерогелей. Второй метод (метод пропитки) основан на введении красителя из раствора в ДМСО в синтезированную гель-матрицу. Он использовался для прокрашивания готовой ТЭОС гель-матрицы, которая предварительно подвергалась термообработке с медленным (~10 °С/ч) повышением температуры до 600 °С.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). Измерения спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции проводились на спектрометрической установке на базе двух монохроматоров. В ряде случаев возбуждение флуоресценции осуществлялось также излучением ртутной лампы СВДШ-500, выделенным стеклянными фильтрами. Флуоресценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в одноэлектронном режиме, и электронной системой счета фотонов. Длительность флуоресценции измерялась на импульсном флуориметре PRA-3000 (Канада), работающем в режиме времякоррелированного счета фотонов. Квантовый выход MgФц(COOH)₄ определялся

относительным методом. В качестве эталона использовался MgФц, для которого $\varphi_F \approx 0.60$ в 1-хлорнафталине [15] и $\varphi_F \approx 0.76$ в пропаноле [16]. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Присоединение электроноакцепторных COOH-групп к бензольным кольцам MgФц (образование MgФц(COOH)₄) сопровождается bathochromным сдвигом спектра поглощения. Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), сдвиг длинноволновой полосы поглощения (Q-полосы) в ДМСО достигает 7 нм — от 673 нм для MgФц до 680 нм для MgФц(COOH)₄. При этом заметно изменяется общий вид спектра поглощения: длинноволновая полоса MgФц(COOH)₄ уширяется вдвое и ее полуширина достигает $\sim 840 \text{ см}^{-1}$. Полоса Soret MgФц при 346 нм проявляется при карбоксизамещении как перегиб ($\sim 350 \text{ нм}$) на фоне интенсивного поглощения в области 300—400 нм.

Исследования флуоресценции показали, что для MgФц(COOH)₄ в ДМСО наблюдается резкое падение ее квантового выхода (более чем в 16 раз по сравнению с MgФц): $\varphi_F \approx 0.04$ — 0.05 . В противоположность Q-полосам поглощения, полуширины 0—0-полос флуоресценции незамещенного и тетракарбоксизамещенного MgФц в ДМСО при $\lambda_{\text{возб}} = 610 \text{ нм}$ (рис. 1, кривые 4 и 5) практически одинаковы ($\sim 600 \text{ см}^{-1}$), а их стоксов сдвиг увеличивается от 12 до 31 нм при карбоксизамещении бензольных колец. Спектр возбуждения флуоресценции MgФц(COOH)₄ при $\lambda_{\text{рег}} = 715 \text{ нм}$ (рис. 1, кривая 3) обнаруживает качественное сходство со спектром поглощения MgФц в ДМСО (особенно в области полосы Soret), претерпевая лишь незначительный bathochromный сдвиг. Длительность флуоресценции MgФц(COOH)₄ в ДМСО сокращается по сравнению с таковой для MgФц ($\sim 6.4 \text{ нс}$) до $\tau_F \approx 3.3 \text{ нс}$.

Крайне низкая растворимость MgФц(COOH)₄ в большинстве органических растворителей не позволила детально изучить влияние природы локального окружения на его спектрально-люминесцентные свойства. Кроме ДМСО, растворить MgФц(COOH)₄ удалось лишь в диметилформамиде (DMFA). Как показали эксперименты, замена ДМСО на DMFA существенно не влияет на спектральное положение Q-полосы поглощения и ее полуширину (рис. 2). Поскольку Q-полоса наиболее чувствительна к состоянию π -электронной системы макроцикла, основное внимание уделено анализу ее спектральных характеристик при различном матричном окружении молекул (или ассоциатов) MgФц(COOH)₄.

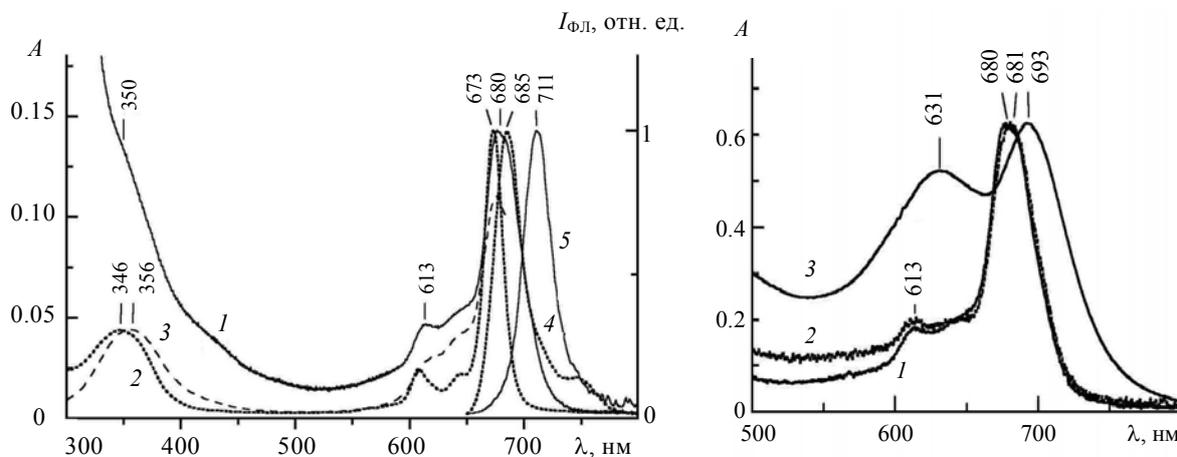


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции (3) при $\lambda_{\text{рег}} = 715 \text{ нм}$ и флуоресценции (4, 5) при $\lambda_{\text{возб}} = 610 \text{ нм}$ MgФц(COOH)₄ (1, 3, 5) и MgФц (2, 4) в ДМСО при 300 К

Рис. 2. Спектры поглощения MgФц(COOH)₄ в ДМСО (1), DMFA (2) и H₂O + 0.1N NaOH (3) при 300 К

Интерпретация полученных для MgФц(COOH)₄ спектрально-люминесцентных данных, а также литературных данных об электронных спектрах поглощения металлокомплексов карбоксизамещенных фталоцианинов представляет собой непростую задачу. Для начала четко сформулируем установленные факты. В результате введения карбоксигрупп в положения 4 или 5 бензольных колец молекулы MgФц спектр поглощения растворов в ДМСО или DMFA трансформируется более существенно, чем при введении других заместителей, что свидетельствует о существовании в растворе по крайней мере двух форм: флуоресцирующей (назовем ее F-формой) и нефлуоресцирующей. Спектр возбуждения флуоресценции коррелирует со спектром поглощения в области Q-полос по положению и интенсивности полос, но имеются количественные отличия, которые и указывают на наличие нефлуоресцирующей формы (неактивного поглощения в области 300—700 нм). Полученное в эксперименте моноэкспоненциальное затухание флуоресценции F-формы свидетельствует о том, что она достаточно однородна. Значение $\tau_F \approx 3.3 \text{ нс}$ показывает, что ве-

роятность безызлучательной дезактивации уровня $S_1(Q_1)$ выше, чем у MgФц. С учетом неактивного поглощения квантовый выход флуоресценции F-формы можно оценить как $\varphi_F \approx 0.1$. Тогда вероятность излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ составляет $k_F \approx 3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а суммарная вероятность безызлучательных переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow T_1$ $k_\Sigma \approx 2.7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ (при отсутствии дополнительных каналов дезактивации в процессе заселения уровня S_1).

Трудность анализа ситуации состоит в том, что мы не знаем, как карбоксизамещение влияет на спектр изолированной молекулы. Сравнение спектров поглощения и приведенных значений k_F и k_Σ с данными для MgФц в растворах показывает, что F-форма, по-видимому, не является мономерной. В пользу этого свидетельствует слишком большое уменьшение k_F (от $1.05 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ для MgФц [16] до $3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ при введении карбоксигрупп), а также увеличение k_Σ по сравнению с MgФц ($3.3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [16]). Асимметрия контура $Q(0-0)$ -полосы поглощения в ДМСО (рис. 1 и 2, кривые 1) указывает на то, что в действительности он сформирован двумя интенсивными компонентами. Как в ДМСО, так и в ДМФА (рис. 2, кривые 1 и 2) расщепление можно оценить как $\approx 250 \text{ см}^{-1}$. Тогда стоксов сдвиг $0-0$ -полосы флуоресценции относительно длинноволновой компоненты, соответствующей излучательному уровню, составляет $\approx 21 \text{ нм}$ (выше оценка стоксова сдвига для MgФц(COOH)₄ ($\approx 31 \text{ нм}$) выполнена относительно положения максимума $Q(0-0)$ -полосы поглощения). Такое расщепление $Q(0-0)$ -полосы поглощения в принципе может быть обусловлено присоединением экстралиганда (дополнительным комплексообразованием) или преимущественным образованием несимметричного рандомера при синтезе. Опыт исследования подобных молекулярных систем показывает, что изменения k_F и k_Σ при указанных нарушениях симметрии молекул не так велики.

В ряде работ (см., например, [13, 14, 17—19]) указывалось, что комплексы тетра-4-карбоксифталоцианина с большинством двухвалентных металлов склонны к ассоциации за счет образования межмолекулярных водородных связей (ММВС) с участием COOH-групп. Мы полагаем, что такие ассоциаты возникают за счет формирования ММВС между периферийными COOH-группами одних молекул и мостиковыми атомами азота других. Подтверждением этого могут служить данные работ [13, 19], где показано, что при введении карбоксильных групп в положение 3 полоса $Q(0-0)$ оказывается значительно уже, чем при 4(5)-замещении. Авторы [13, 19] связывают это с тем, что введение карбоксильной группы в положение 3 бензольных колец МФц создает стерические затруднения для образования ММВС с участием мостиковых атомов азота. Поэтому F-форме соответствует структура димера с неэквивалентными частями — карбонильная группа одной молекулы MgФц(COOH)₄ связана с мостиковым атомом азота второй молекулы MgФц(COOH)₄ N-связью — или более сложный ассоциат аналогичного строения. Не исключено, что имеет место также упрочнение этой структуры за счет связывания другой карбоксигруппы первой молекулы с атомом магния второй молекулы как экстралиганда. Необходимо отметить, что спектры поглощения MgФц(COOH)₄ в ДМСО и ДМФА и спектр возбуждения флуоресценции его F-формы имеют значительное сходство со спектрами поглощения экстракомплексов замещенного Ti(IV)-фталоцианина с бидентатными лигандами типа пирокатехина C₆H₄(OH)₂ [20]. Мы считаем, что в этом случае бидентатный лиганд одной “клевшей” присоединяется к атому металла (титана), а другой — к мостиковому атому азота. Этим объясняется указанное сходство. Что касается неактивного поглощения, то оно принадлежит сложным мультимолекулярным ассоциатам, присутствие которых подтверждается интенсивным поглощением в области 300—400 нм.

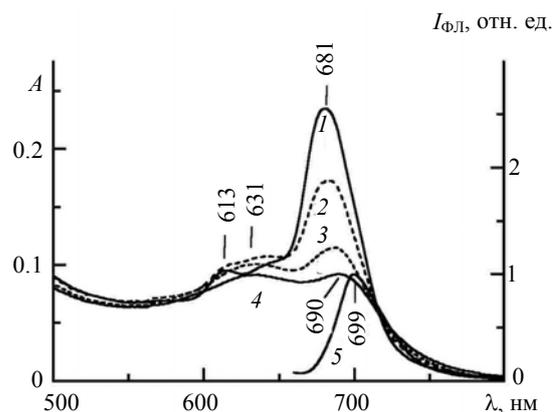
В [14] на примере ZnФц(4-COOH)₄ показано, что ДМФА и ДМСО, характеризующиеся высокой диэлектрической проницаемостью, способствуют диссоциации карбоксильных групп, в результате чего каждая из них приобретает отрицательный заряд. На основании этого авторы [14] полагают, что электростатическое отталкивание диссоциированных карбоксильных групп молекул превалирует над их $\pi-\pi$ -взаимодействием (образованием ассоциатов), результатом чего является существование пигмента в этих растворителях в мономерной форме. Как сказано выше, мы считаем структуру F-формы димерной. Следует отметить, что выполненные эксперименты по дезагрегации F-формы свидетельствуют о прочности связи в этом димере. Например, в раствор MgФц(COOH)₄ в ДМСО (или ДМФА) добавляли катионный детергент (хлорид метилтриоктиламмония) в концентрации $\sim 10^{-2}$ моль/л, что должно приводить к окружению отрицательно заряженных карбоксильных групп MgФц(COOH)₄ молекулами длинноцепочечного катионного детергента, т. е. к образованию комплекса фталоцианина с молекулами детергента, исключая тем самым взаимодействие отдельных фталоцианиновых макроциклов между собой. Отметим, что последовательное разбавление растворов MgФц(COOH)₄ (в ДМФА или ДМСО) не влияет на спектральное положение и форму Q -полосы. В условиях последнего эксперимента наблюдается относительное ослабление поглощения при 640 нм и в области 300—400 нм. Такая концентрационная зависимость поглощения свидетельствует о смещении равновесия в сторону F-формы для ассоциатов нефлуоресцирующего типа, присутствующих в растворах (см. выше).

MgФц(COON)₄, как и комплексы тетракарбоксифталоцианина с другими металлами [13, 14, 17—19, 21], нерастворим в нейтральной воде, однако в присутствии небольшого количества щелочи (водный 0.1N раствор NaOH) растворение происходит за счет образования соли MgФц(COONa)₄. При этом, как видно из спектра поглощения MgФц(COON)₄ в водном растворе гидроксида натрия (рис. 2, кривая 3), фталоцианиновое соединение образует иные по структуре ассоциаты. Об этом свидетельствуют уширение и bathochromное смещение полос поглощения по сравнению с характеристиками обсуждаемой выше ассоциированной формы. Обращает на себя внимание присутствие в спектре типичной для π-димеров МФц широкой и интенсивной полосы поглощения при 630 нм. Согласно [14], солеобразование карбоксильных групп с ионами натрия приводит к снижению электростатического отталкивания периферийных COOH-групп соседних молекул, что является причиной смещения равновесия в сторону ассоциатов. Кроме того, необходимо учитывать особую роль воды как растворителя, которая сводится к уменьшению кулоновского отталкивания из-за ее высокой диэлектрической проницаемости, что также способствует этому процессу. В [22] сделан вывод, что возникновение широких полос тетрасульфозамещенного ZnФц в воде (подобных наблюдаемым в нашем случае для водного раствора MgФц(COONa)₄) свидетельствует об образовании димеров со структурой типа стопы, в которой молекулы располагаются одна над другой параллельно (так называемые агрегаты сэндвичевого типа, или H-агрегаты).

Как отмечено выше, спектр флуоресценции MgФц(COON)₄ в ДМСО отличается большим Stokesовым сдвигом 0—0-полосы (до 21 нм). В щелочном водном растворе, наоборот, Stokesов сдвиг 0—0-полосы флуоресценции уменьшается до ~5 нм и резко падает квантовый выход флуоресценции (на 2 порядка по сравнению с φ_F для MgФц(COON)₄ в ДМСО). Эффективное тушение флуоресценции MgФц(COON)₄ в щелочном водном растворе служит дополнительным свидетельством образования в системе неизлучающих ассоциатов, фотофизика которых отличается от мономерных форм. Хорошо известно [23], что ассоциация молекул приводит к существенному изменению вероятностей их электронных и электронно-колебательных переходов, когда основными каналами дезактивации электронного возбуждения ассоциированных молекул являются безызлучательные внутренние и интеркомбинационная конверсии. В связи с этим очень слабое свечение водного раствора принадлежит следовому количеству молекул мономерной формы MgФц(COON)₄, что и дает кажущееся уменьшение Stokesов сдвига полосы флуоресценции.

Плавный переход от одной ассоциированной формы MgФц(COON)₄ к другой наблюдается при последовательном разбавлении раствора ДМФА или ДМСО нейтральной дистиллированной водой. Из рис. 3, на котором в качестве примера приведены спектры поглощения MgФц(COON)₄ в смешанных ДМФА+H₂O растворах, видно, что по мере разбавления раствора водой (увеличения доли воды) существенно изменяются спектральные кривые поглощения: резко нарушается соотношение интенсивностей Q(0—0)-полосы ассоциата при 681 нм и новой уширенной полосы в области 600—650 нм в пользу последней (ср. кривые 1 и 4). Проведенные эксперименты показывают, что в водных растворах ДМФА и ДМСО происходит усиление ассоциативного эффекта, в результате чего образуется структура, спектральные свойства которой близки к свойствам MgФц(COON)₄ в водном растворе гидроксида натрия (рис. 2, кривая 3), т. е. образуется ассоциированная форма сэндвичевого типа, описанная выше. Спектр флуоресценции (рис. 3, кривая 5) в бинарном растворе состоит практически из одной широкой полосы и испытывает Stokesов сдвиг на ~9 нм — величину, промежуточную между сдвигами в чистых растворах ДМСО и ДМФА, с одной стороны, и в щелочном водном растворе, с другой, что обусловлено иными сольватохромными свойствами бинарного растворителя.

Рис. 3. Спектры поглощения (1—4) и флуоресценции (5) MgФц(COON)₄ в смешанных растворах ДМФА/H₂O при объемных соотношениях 3/0 (1), 3/0.4 (2), 3/0.9 (3), 3/1.6 (4, 5)



Отметим, что существует точка зрения, согласно которой увеличение доли воды в водно-ДМСО и водно-ДМФА растворах MgФц(COON)₄ приводит к образованию ассоциатов другого строения [24, 25], а именно, ассоциатов типа сдвинутой стопы (так называемые J-агрегаты). Образованию такой структуры способствует присутствие в растворе воды, молекулы которой легко присоединяются к иону Mg²⁺. В [24] предположено, что структура типа сдвинутой стопы незамещенного MgФц в водном растворе ДМФА возникает за счет образования ММВС между водородом молекулы воды, присоединенной к иону магния, и атомом азота макроцикла другой молекулы MgФц.

Как показал эксперимент, все используемые гель-матрицы существенно влияют на спектрально-люминесцентные свойства примесных молекул $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$, внедренных методом прямого синтеза. Из сравнения рис. 1, 2 с рис. 4 видно, что спектр поглощения $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ в ДМСО (рис. 1 и 2, кривые 1), имеющий интенсивную $Q(0-0)$ -полосу при 680 нм, заметно изменяется в чисто неорганической ТЭОС и гибридной органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицах: появляется интенсивная полоса поглощения в области 620—640 нм, уменьшается интенсивность полосы в области 690—700 нм, а сами полосы поглощения уширяются. Такое поведение спектров аналогично изменению спектра поглощения $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ в водно-ДМСО растворе (см. рис. 3, кривые 3 и 4). Как отмечено выше, спектральные изменения подобного рода связаны с эффективной ассоциацией пигмента и образованием агрегированной формы сэндвичевого типа. Очевидно, что присутствие в исходной реакционной золь-гель среде водно-спиртового компонента способствует этому процессу. Кроме того, для ксерогелей, окрашенных методом прямого синтеза, характерно отсутствие флуоресценции примесных молекул $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ при широкополосном (370—470 нм) фотовозбуждении, что также свидетельствует в пользу образования ассоциированной, нефлуоресцирующей спектральной формы $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$. Дополнительной причиной образования ассоциатов может быть увеличение локальной концентрации пигмента на поверхности пор матрицы при ее сушке.

Сохранение исходной спектральной формы $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ в пористых ксерогелях все же возможно, если использовать для их окраски метод пропитки (рис. 5, кривая 1) или другой компонентный состав исходной реакционной золь-гель смеси, например ТЭОС+ТЭОТ с окраской методом прямого синтеза (кривая 2). В этих случаях, наоборот, наиболее интенсивной полосой в спектрах поглощения является длинноволновая полоса в области 690—700 нм. При этом фотовозбуждение в области 370—470 нм вызывает заметную флуоресценцию, полоса которой имеет существенный стоксов сдвиг для обеих матриц (кривые 3 и 4). Эти факты свидетельствуют о том, что в таких матрицах формируются по меньшей мере две спектральные формы $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$: ассоциаты, подобные наблюдаемым в ДМСО (флуоресцирующие), и нефлуоресцирующие ассоциаты (возможно, π -димеры). Сохранению флуоресцирующих форм в обоих случаях способствует то, что в процессе пропитки раствором ДМСО твердой ТЭОС гель-матрицы и при синтезе неорганической смешанной ТЭОС+ТЭОТ гель-матрицы вода как химический компонент не присутствует. При таких условиях окраски ксерогелей существенная часть молекул $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ остается в исходной форме, что и приводит к наличию флуоресцентной способности.

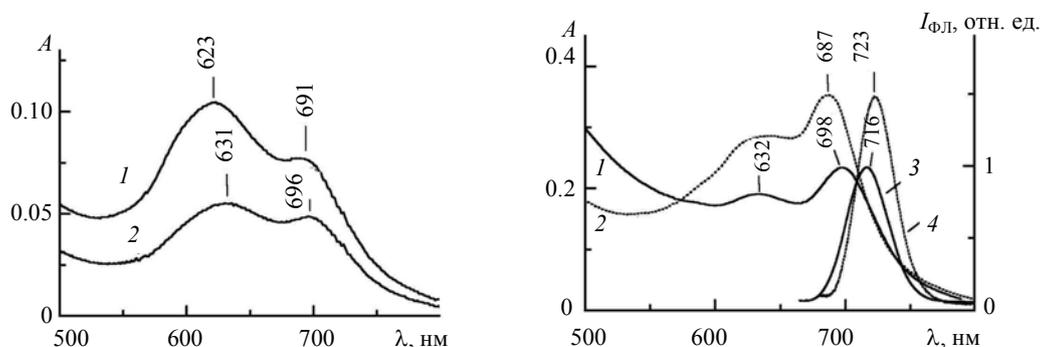


Рис. 4. Спектры поглощения $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ в ТЭОС (1) и ТЭОС(70 %)+ВТЭОС(30 %) (2) гель-матрицах (метод прямого синтеза)

Рис. 5. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) ($\lambda_{\text{возб}} = 370\text{—}470$ нм) $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ в ТЭОС (1, 3) (метод пропитки) и ТЭОС+ТЭОТ (2, 4) (метод прямого синтеза) гель-матрицах

Полученные экспериментальные данные показывают, что компонентный состав исходной реакционной смеси при золь-гель синтезе ксерогелей существенным образом влияет на спектрально-люминесцентные и структурные свойства внедренных в них молекул $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$, что принципиально важно учитывать при практическом использовании получаемых гель-материалов.

Закключение. Изучены спектрально-люминесцентные свойства молекул $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ в растворах. Показано, что молекулы металлофталоцианина в ДМСО- и ДМФА-растворах образуют флуоресцирующие ассоциаты (вероятнее всего, посредством формирования Н-связей между периферийными COOH -группами одной молекулы $\text{MgF}_2(\text{COOH})_4$ и мостиковыми атомами азота другой), имеющие спектрально расщепленную (на несколько сотен cm^{-1}) Q -полосу. Отмечено, что в водном растворе образуются сложные

ассоциаты MgФц(COOH)₄ за счет π—π-взаимодействия макроциклов мономерных молекул и(или) мостиков Н—О—Н (Н- или J-агрегаты). При наличии воды в реакционной смеси молекулы MgФц(COOH)₄ ассоциируют и при вхождении в твердые ксерогели, полученные золь-гель методом. При отсутствии воды как исходного компонента синтеза или в случае введения молекул пигмента методом пропитки флуоресценция сохраняется.

Полученные результаты можно использовать как основу управления спектрально-люминесцентными и структурными свойствами новых молекулярных материалов, перспективных для применения в оптике, квантовой электронике и системах оптической записи информации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф05МС-021).

- [1] L.L.Hench, J.K.West. *Chem. Rev.*, **90** (1990) 33—72
- [2] А.А.Шапошников, Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Е.Н.Тельминов, Т.А.Павич, С.М.Арабей. *Квант. электрон.*, **34** (2004) 715—721
- [3] K.Dou, X.Sun, X.Wang, R.Parkhill, Y.Guo, E.T.Knobbe. *IEEE J. Quantum Electron.*, **35** (1999) 1004—1014
- [4] J.-P.Galaup, S.M.Arabei, K.N.Solovyov, T.A.Pavich, E.A.Makarova. *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 9510—9515
- [5] S.K.Lam, M.A.Chan, D.Lo. *Sens. Actuators, B*, **73** (2001) 135—141
- [6] P.Gregory. *J. Porphyr. Phthaloc.*, **4** (2000) 432—437
- [7] C.G.Claessens, W.J.Blau, M.Cook, M.Hanack, R.J.M.Nolte, T.Torres, D.Wöhrle. *Monatshefte für Chemie*, **132** (2001) 3—11
- [8] R.Litran, E.Blanco, M.Ramirez-Del-Solar, L.Esquivias. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8** (1997) 985—990
- [9] M.A.Garcia-Sanchez, A.Campero. *Polyhedron*, **19** (2000) 2383—2386
- [10] S.M.Arabei, J.P.Galaup, T.A.Pavich, K.N.Solovyov. *J. Lumin.*, **94–95** (2001) 767—770
- [11] S.N.B.Hodgson, S.M.Tracey, A.K.Ray. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22** (2001) 15—22
- [12] B.N.Achar, G.M.Fohlen, J.A.Parker, J.Keshavayya. *Indian J. Chem.*, **27A** (1988) 411—416
- [13] В.Е.Майзлиш, Г.П.Шапошников, Ф.П.Снегирева, Е.Е.Колесникова, Р.П.Смирнова. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **33** (1990) 70—74
- [14] Н.Ш.Лебедева, О.В.Петрова, А.И.Вьюгин, В.Е.Майзлиш, Г.П.Шапошников. *Опт. и спектр.*, **94** (2003) 989—992
- [15] P.S.Vincett, E.M.Voigt, K.E.Rieckhoff. *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 4131—4140
- [16] A.T.Gradyushko, A.N.Sevchenko, K.N.Solovyov, M.P.Tsvirko. *Photochem. Photobiol.*, **11** (1970) 387—400
- [17] О.В.Петрова, Н.Ш.Лебедева, А.И.Вьюгин, В.Е.Майзлиш, Г.П.Шапошников. *Журн. физ. химии*, **77** (2003) 1594—1598
- [18] N.Sh.Lebedeva, O.V.Petrova, A.I.Vyugin, V.E.Maizlish, G.P.Shaposhnikov. *Thermochim. Acta*, **417** (2004) 127—132
- [19] С.П.Шапошников, В.Е.Майзлиш, В.П.Кулинич. *ЖОХ*, **75** (2005) 1553—1562
- [20] D.Dini, M.Hanack. *The Porphyrin Handbook*, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard, Boston, Academic Press, **17** (2000) 1—36
- [21] Л.И.Соловьева, Г.Ф.Барсукова, О.Л.Лебедев, О.Л.Калия, Е.А.Лукьянец. *Журн. прикл. спектр.*, **26** (1977) 753—754
- [22] P.C.Martin, M.Gouterman, B.V.Pepich, G.E.Renzoni, D.C.Schindele. *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3305—3309
- [23] В.И.Южаков. *Успехи химии*, **61** (1992) 1114—1141
- [24] В.В.Сапунов. *Журн. физ. химии*, **76** (2002) 1221—1227
- [25] A.W.Snow. *The Porphyrin Handbook*, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard, Boston, Academic Press, **17** (2000) 129—176