

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
Mg-ФТАЛОЦИАНИНА, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫХ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОПОР СИЛИКАТНОЙ ГЕЛЬ-МАТРИЦЫ**

С. М. Арабей*, Т. А. Павич

УДК 535.37

ГНУ Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 70; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by

(Поступила 5 июня 2007)

Молекулы Mg-тетракарбокситфталоцианина, химически модифицированные 3-аминопропилтриметоксисилоном, иммобилизованы на поверхности нанопор силикатной гель-матрицы путем их сополимеризации с мономером тетраэтоксисилана. Образование ковалентных связей между молекулами Mg-фталоцианина и поверхностью нанопор силикатного ксерогеля подтверждается отсутствием процесса выщелачивания “пришитого” пигмента из объема ксерогеля в жидкий экстрагент, а также данными ИК фурье-спектроскопии. Обнаруженный процесс обесцвечивания полученного активированного силикатного ксерогеля в обычных атмосферных условиях носит обратимый характер — последующая термообработка восстанавливает исходный спектр поглощения. Предполагается, что за наблюдаемый эффект ответственны два механизма: образование ассоциатов высокого порядка молекул Mg-фталоцианина с участием адсорбированных из атмосферы молекул воды и/или окисление фталоцианинового макроцикла с разрывом цепи сопряжения.

Ключевые слова: модифицированный метоксисилоном Mg-фталоцианин, золь-гель синтез, силикатный сополимер, ИК спектр, структурные превращения.

The molecules of Mg tetracarboxyphthalocyanine, chemically modified by 3-aminopropyltrimethoxysilane, have been immobilized on the surface of nanopores of a silicate gel matrix by means of copolymerization with the tetraethoxysilane monomer. The formation of covalent bonds between the phthalocyanine molecules and the surface of nanopores of a silicate xerogel is confirmed by the absence of leaching of “grafted” pigment from the xerogel bulk as well as by the IR Fourier spectroscopy data. The discovered process of bleaching obtained activated silicate xerogel under ambient atmospheric conditions is reversible — the subsequent thermal treatment restores the initial absorption spectrum. It is supposed that the effect observed is associated either with the formation of high order aggregates of the Mg phthalocyanine molecules with the participation of the water molecules adsorbed from the atmosphere or with the possible oxydation of the phthalocyanine macrocycle with the conjugated bond chain interruption.

Keywords: methoxysilane modified Mg phthalocyanine, sol-gel synthesis, silicate copolymer, IR spectra, structural transformations.

Введение. Химическое закрепление органических пигментов, в том числе молекул порфиринов, на неорганических или органических субстратах и участие таких иммобилизованных соединений в различных процессах широко распространено в живой и неживой природе. Примером может служить прочная связь гема с белком в молекуле гемоглобина, которая реализуется за счет кислотно-основного взаимодействия карбоксильных групп протопорфирина железа с боковыми заместителями белковой цепи. Можно полагать, что для наиболее успешного использования органических соединений в практических целях необходимо, подражая природе, иммобилизовать их на различные макромолекулярные носители.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на создание новых материалов на основе окрашенных неорганических нанопористых ксерогелей [1]. Поиск таких твердотельных систем на базе металлоалкоксидов требует оптимизации способов золь-гель синтеза подобных материалов разного химического строения и методов внедрения в них органических красителей. Два широко распростра-

PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE Mg PHTHALOCYANINE MOLECULES COVALENTLY BOUND TO THE NANOPORES SURFACE OF SILICATE GEL MATRIX

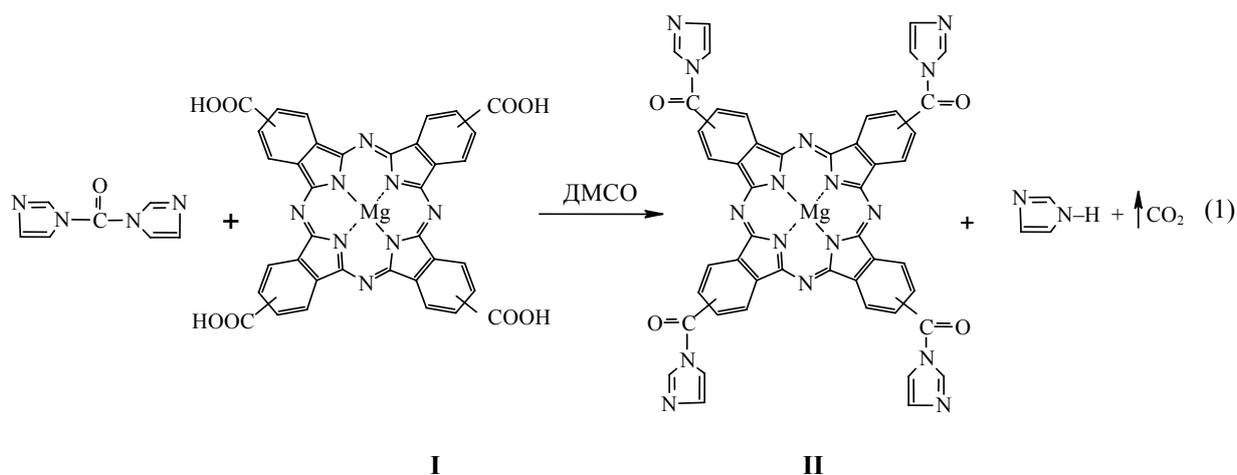
S. M. Arabei* and T. A. Pavich (Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Belarus; arabei@imaph.bas-net.by)

ненных метода введения красителей в нанопористые ксерогели — метод прямого синтеза (когда окрашивается исходная реакционная золь-гель смесь) и метод пропитки ксерогелей из внешнего раствора — хотя и имеют свои недостатки (ограниченность подходящих растворителей и невысокий режим термообработки для первого, а также неуниверсальность второго для разных классов красителей), тем не менее перспективны для применения при изготовлении ксерогелей как лазерно-активных сред на основе красителей [2], ограничителей оптического излучения [3], материалов для оптической записи и хранения информации [4], сенсоров [5] и других материалов.

В последние годы развивается новый метод окраски неорганических ксерогелей — метод химической “пришивки” молекул красителя к поверхности нанопор ксерогеля [6—16]. В этом случае используются производные металлоалкоксидов с двумя различными по природе функциональными группами, одна из которых может реагировать с “подходящими” реакционноспособными заместителями молекулы красителя, а вторая (алкоксигруппа) способна участвовать в реакциях гидролиза и конденсации. Применение такого метода окраски устраняет ряд нежелательных эффектов, имеющих место при внедрении органических молекул одним из двух вышеупомянутых традиционных методов.

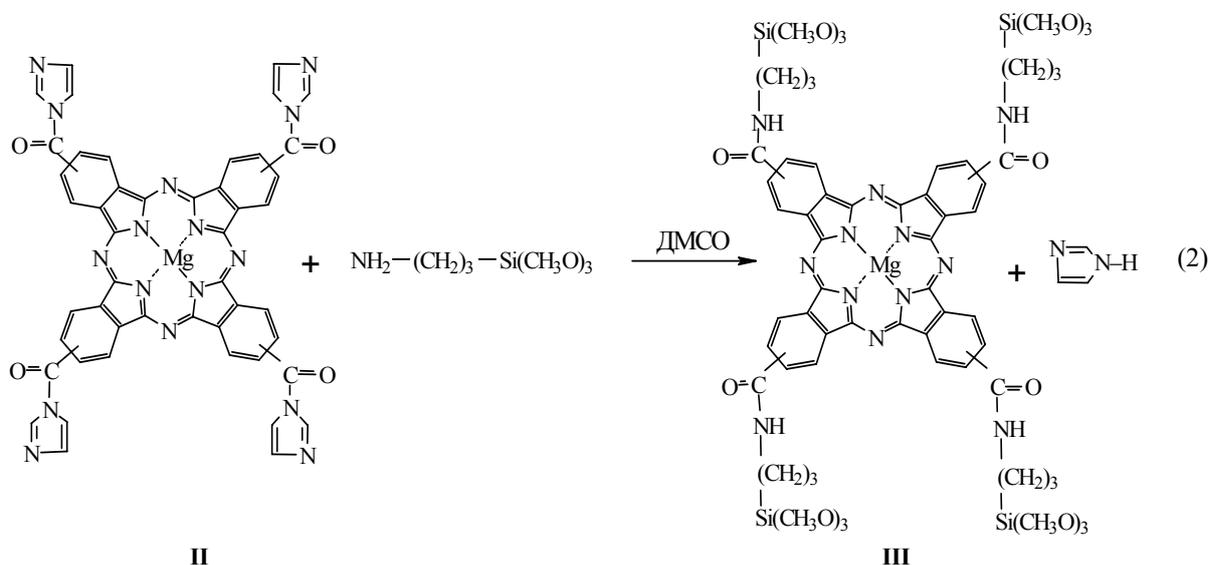
Известный круг разнообразных практических применений фталоцианинов (Фц) и их металлокомплексов [17—19] существенно расширился с использованием золь-гель метода для изготовления фталоцианиновых материалов, перспективных прежде всего для разработки новых оптических твердотельных компонентов. Преимущества твердотельных гель-материалов связаны не только с особенностями проектирования и эксплуатации таких компонентов на их основе, но и с высокой радиационной стойкостью, механической и химической стабильностью неорганических гель-систем по сравнению с органическими матрицами (например, полимерами). Однако низкая растворимость и легкая агрегация Фц в обычных растворителях [20, 21] — серьезный недостаток и препятствие для их внедрения в неорганические ксерогели. Более того, их агрегационные свойства усиливаются при переходе от золя к гелю из-за испарения растворителей и усушки матрицы [8, 9, 22], что резко изменяет спектральные и фотофизические свойства Фц в формируемом ксерогеле. Есть основания полагать, что химическая “пришивка” фталоцианиновых молекул к неорганическому гель-каркасу должна увеличить их концентрацию в гель-матрице и частично исключить образование агрегатов. Для полимерных систем, содержащих ковалентно связанные пигменты, важно подобрать соответствующую пару: с одной стороны, мономеры, имеющие функциональные группы (карбокисильные, amino, гидроксильные), с другой — красители, содержащие реакционноспособные заместители. В связи с вышесказанным цель настоящей работы — иммобилизация (ковалентная “пришивка”) магниевого комплекса Фц на поверхности нанопор силикатной гель-матрицы и исследование спектральных и структурных особенностей нового молекулярного материала.

Объекты исследования и методика эксперимента. В качестве исходного органического соединения для “пришивки” к неорганическому каркасу выбран магниевый комплекс тетракарбоксифталоцианина (MgФц(COOH)₄, I), содержащий на периферии макроцикла химически активные функциональные заместители — карбокисильные COOH-группы:



Синтез I реализован по методике [22, 23]. Для получения ксерогеля, окрашенного новым методом, вначале соединение I было химически модифицировано 3-аминопропилтриметоксисиланом (NH₂-(CH₂)₃-Si(CH₃O)₃, АПТМОС), т. е. проведена реакция аминирования, аналогичная описанной для протопорфирина IX [6]. На первом этапе реакции (см. уравнение (1)) непрерывное перемешивание при комнатной температуре раствора I в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии 1-1'-карбонилдиимдазола приводит к

замещению четырех гидроксильных групп на имидазолы (образованию соединения **II**). На втором этапе при добавлении в реакционную смесь АПТМОС за счет прохождения реакции аминирования



получается модифицированный 3-аминопропилтриметоксисилом металлофталоцианин **III**, т. е. между молекулой красителя **II** и мономерами АПТМОС формируются ковалентные связи в результате замены имидазольных фрагментов соединения **II** аминогруппами АПТМОС — образуется соединение **III** ($\text{MgФц}[\text{CO-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3\text{O})_3]_4$) с четырьмя триметоксисилоновыми группами на периферии Фц-макроцикла. Видно, что АПТМОС-заместители у соединения **III** выполняют несколько функций: с одной стороны, они содержат реакционные $-\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ -группы, обеспечивающие участие **III** в золь-гель синтезе, с другой — являются гибкими органическими мостиками (“спейсерами”), связывающими Фц-макроцикл с образуемым в результате синтеза силикатным гель-каркасом.

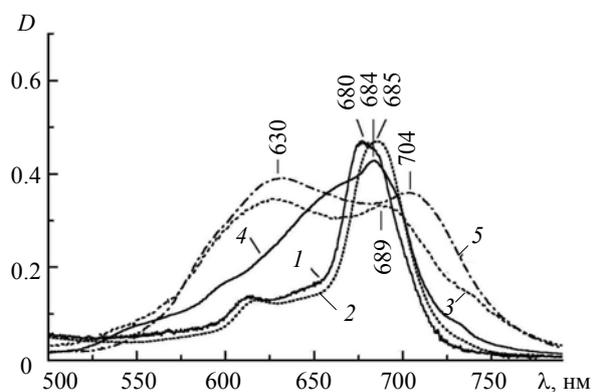
Иммобилизация молекул MgФц на поверхности пор силикатной гель-матрицы осуществлена путем сополимеризации полученного мономера **III** с чистым мономером тетраэтоксисилана (ТЭОС). Сополимеризация реализована следующим образом: исходные компоненты — ТЭОС, вода и HCl — в молярном соотношении 1:4:0.08 интенсивно перемешивались в течение 5 мин в сухой атмосфере. Затем в реакционную смесь добавлялось соединение **III**, предварительно растворенное в ДМСО с концентрацией 10^{-3} моль/л (объем ДМСО составлял десятую часть объема реакционной смеси), и полученная смесь перемешивалась в течение 2 ч до полного прохождения гидролиза. Последующий процесс гелирования длился две недели при комнатной температуре, а старение ксерогеля проходило в течение одного месяца. Высушенный таким образом твердый гель был прозрачным и не требовал дополнительной механической обработки для оптических исследований. В итоге путем сополимеризации **III** с ТЭОС образуется гель-материал с молекулами MgФц, ковалентно связанными с силикатным каркасом через спейсеры. Далее окрашенную таким методом гель-матрицу (сополимер) обозначаем MgФц(**III**)-ТЭОС.

Электронные спектры поглощения приготовленных образцов измерялись на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). ИК спектры ксерогелей измерены на ИК-фурье-спектрометре “Nexus” (Thermo Nicolet, США) с использованием ИК микроскопа Continuum (Thermo Nicolet, США), работающего в режиме отражения, оснащенного 15-кратным объективом и МСТ-А детектором. Спектры получены с разрешением $\sim 4 \text{ см}^{-1}$ и представлены после усреднения 128 сканов и последующей линейризации базовой линии. Образцы ксерогелей для ИК измерений использовались в виде микрообъектов размерами $\approx 50 \times 50$ мкм, полученных путем микросреза от макрообъемной гель-матрицы. Все спектральные измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Спектральные исследования **III** показывают (рис. 1, кривая 2), что соединение **I**, модифицированное АПТМОС, не склонно к J- или H-агрегации в ДМСО-растворе. Его спектр поглощения в области 500—750 нм подобен спектру поглощения раствора **I** в ДМСО (кривая 1), где, согласно [22], молекулы **I** образуют слабо флуоресцирующие димеры посредством межмолекулярных H-связей с участием $-\text{COOH}$ -групп одних молекул и мостиковых атомов азота других. Спектр поглощения таких димеров имеет уширенную Q-полосу за счет ее спектрального расщепления, достигающего нескольких сотен см^{-1} . Для соединения **III** также возможно образование димеров такого типа, но посредством H-связей с участием $-\text{NH}$ -групп.

Как показали спектральные исследования, процесс сополимеризации **III** с ТЭОС протекает в таких условиях, что на стадии формирования жидкого золя (реакционная смесь содержала воду) Фц-пигмент находится в ассоциированной (Н- или J-агрегаты) форме (рис. 1, кривая 3), хотя соединение **III**, растворенное в ДМСО (кривая 2) до добавления в реакционную смесь, находилось в форме вышеописанного димера. В процессе поликонденсации сополимерного каркаса спектр поглощения MgФц(**III**)-ТЭОС заметным образом трансформируется (кривая 4), что свидетельствует о превалировании в твердом сополимере исходной димерной формы “пришитого” к поверхности нанопор модифицированного MgФц. Важно отметить, что в гибридном твердом ксерогеле ТЭОС + АПТМОС, окрашенном соединением **I** методом прямого синтеза, преобладает ассоциированная форма (кривая 5). Спектры флуоресценции полученных сополимеров подтверждают сделанные выводы: у димерной формы наблюдается слабая флуоресценция, которая отсутствует у Н- или J-агрегатов.

Спектральные исследования твердого гель-сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС показали, что его спектр поглощения (рис. 1, кривая 4) существенно изменяется по отношению к спектру поглощения соединения **III** в ДМСО (кривая 2), в котором превалирует интенсивная Q-полоса, и к спектру поглощения жидкого золь-сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС (кривая 3) с двумя широкими полосами ассоциированной формы. Как видно, полоса поглощения MgФц(**III**)-ТЭОС имеет сложный контур. На фоне уширенной полосы просматривается несколько перегибов (результат наложения менее узких полос), свидетельствующих о сложном характере взаимодействия модифицированных молекул **III** как между собой, так и со структурными элементами силикатного каркаса, т. е. об образовании нескольких различных по структуре спектральных форм **III**. Поскольку термообработка позволяет удалить из пор гель-каркаса молекулы воды, то соединение **III**, являясь химически иммобилизованным на поверхности пор, проявляется в основном в виде спектральной формы с интенсивной Q-полосой при 684 нм, свидетельствуя, что энергия Q-состояния не изменяется относительно таковой для **I** (или **III**) в ДМСО-растворе. Такая ситуация будет реализована, если макроцикл Mg-фталоцианиносиликата сополимеризован с $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ каркасом посредством одного или двух спейсеров. Очевидно, что в этой ситуации аналогично биополимерам жесткий полимерный $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ каркас разделяет сополимеризованные пигменты на значительные расстояния, существенно уменьшая или вообще предотвращая образование ассоциатов более высокого порядка. Если же в процессе сополимеризации соединения **III** конденсируется большее число его алкоксизаместителей, то плоскость макроцикла пигмента может оказаться параллельной поверхности пор силикатного каркаса. В этом случае соответствующая доля сополимеризованных молекул **III** взаимодействует с силикатным каркасом, что



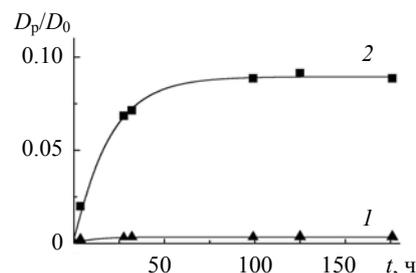
проявляется в смещении и уширении полос поглощения. Не исключено и образование небольшого количества ассоциатов за счет $\pi-\pi$ взаимодействия макроциклов молекулы **III**, “пришитых” к поверхности пор (Н- или J-агрегаты), что дополнительно приводит к экситонному расщеплению их электронных состояний и полос поглощения.

Рис. 1. Спектры поглощения **I** (1) и **III** (2) в ДМСО, жидкого золь-сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС (3), твердого гель-сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС (4) и твердой гель-матрицы ТЭОС + АПТМОС (5), окрашенной **I** методом прямого синтеза

Подтверждением образования ковалентной связи между молекулами **III** и поверхностью нанопор силикатного ксерогеля служат эксперименты по выщелачиванию (экстрагированию) молекул MgФц из объема к поверхности ксерогелей различной природы с помощью жидкого экстрагента — ДМСО. Для оценки эффективности процесса выщелачивания молекул MgФц использовалась временная зависимость отношения оптической плотности жидкого ДМСО-экстрагента (D_p) к исходной оптической плотности твердой гель-матрицы (D_0) в максимуме длинноволновой Q-полосы поглощения. Как видно из рис. 2, извлечение молекул **I** из нанопор гибридного ТЭОС + АПТМОС-ксерогеля, окрашенного методом прямого синтеза, т. е. без химической модификации **I** алкоксисилоном АПТМОС, реализуется легко в объеме внешнего ДМСО-раствора (кривая 2). В противоположность этому эффект выщелачивания молекул MgФц из сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС не наблюдается в течение длительного времени (до 7 сут) (кривая 1). Нерастворимость сополимеризованных молекул **III** в ДМСО-экстрагенте, проникающем в поры ксерогеля, является подтверждением образования ковалентных химических связей между **III** и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ каркасом, что и

блокирует процесс его выщелачивания из нанопористого материала во внешний раствор. Таким образом, эксперименты по выщелачиванию подтверждают химическую структуру **III**, поскольку сополимер MgФц(**III**)-ТЭОС может быть образован только в результате гидролиза и конденсации смеси **III** и ТЭОС.

Рис. 2. Зависимости отношения оптической плотности жидкого ДМСО-экстрагента (D_p) к исходной оптической плотности твердой гель-матрицы (D_0) от времени выщелачивания для сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС (1) и ксерогеля ТЭОС + АПТМОС (2), окрашенного **I** методом прямого синтеза



Правильность выводов о химической структуре синтезированных соединений в силикатных ксерогелях подтверждается данными ИК Фурье-спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК спектры пропускания чистой и окрашенной **I** ТЭОС гель-матрицы, а также сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС в различных атмосферных условиях. Анализируемая спектральная область ограничена диапазоном 1265—2050 см^{-1} , что связано с типичным очень сильным ИК поглощением неорганического SiO_2 -ксерогеля (широкие и интенсивные полосы около 1150 и 3300 см^{-1}) [24—26], накладывающимся на ИК полосы примесного (сополимеризованного) MgФц, особенно в низкочастотной области. Отмеченные интенсивные полосы силикатного ксерогеля соответствуют валентным колебаниям (Si)O–H-групп на поверхности нанопор (около 3340 см^{-1}) и активным асимметричным $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ валентным колебаниям силоксановых групп жесткого силикатного каркаса (полоса при 1150 см^{-1}) [24—26]. Кроме того, в областях 3400 и 1620—1660 см^{-1} проявляются дополнительные полосы поглощения воды, адсорбированной в нанопорах ксерогеля [27], т. е. наблюдаемая полоса средней интенсивности при 1629 см^{-1} в ИК спектре чистого ТЭОС-ксерогеля (рис. 3, кривая 1) обусловлена валентными O–H-колебаниями молекул воды.

Как показано [8], в ИК спектре CuФц(COOH)₄ в KBr полоса при 1703 см^{-1} соответствует валентным колебаниям C=O в свободных карбоксильных –COOH-группах. В настоящей работе при внедрении **I** в ТЭОС гель-матрицу методом прямого синтеза в ИК спектре появляется полоса при 1689 см^{-1} (рис. 3, кривая 4), которую аналогично случаю CuФц(COOH)₄ [8] мы относим к характеристическому C=O-колебанию карбоксильных групп. Менее интенсивная полоса при 1611 см^{-1} может принадлежать, согласно [28], колебаниям ионов карбоксилата –COO⁻.

В результате проведения реакции аминирования (см. уравнения (1) и (2)) гидроксилы карбоксильных –COOH-групп MgФц(COOH)₄ замещаются на аминогруппы АПТМОС, в результате чего в соединении **III**, как и в сополимере MgФц(**III**)-ТЭОС, образуются монозамещенные амидные (–CONH–)-группы, что подтверждается исчезновением полосы карбоксильных групп и появлением новой уширенной полосы при 1650 см^{-1} (см., например, ИК спектр сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС (рис. 3, кривая 3)), соответствующей поглощению амидных (–CONH–)-групп (валентные колебания C=O и C–N) [8, 13, 15], являясь свидетельством “пришивки” 3-аминопропилтриметоксисилана к **I**.

В ИК спектрах **I** в ТЭОС (рис. 3, кривая 4) и сополимера MgФц(**III**)-ТЭОС после золь-гель синтеза (кривая 3) наблюдаются полосы поглощения Фц-макроцикла (область 1300—1500 см^{-1}). Колебательные частоты в этой области хорошо коррелируют с данными ИК спектров Cu-, Co-, Ni- и ZnФц(COOH)₄ [23], а также с результатами исследования ИК спектров металлокомплексов незамещенного Фц: ZnФц в KBr [29] и сублимированных слоев ряда металлофталоцианинов (включая MgФц) в α - и β -кристаллических модификациях [30]. В [29] выполнен теоретический расчет частот и формы неплоских колебаний ZnФц, согласно которому в области 1300—1500 см^{-1} проявляются валентные CN-колебания азотных мостиков (1317 и 1487 см^{-1}), колебания с участием C–C-связей бензольных колец (1455 и 1471 см^{-1}) и другие более сложные по форме колебания.

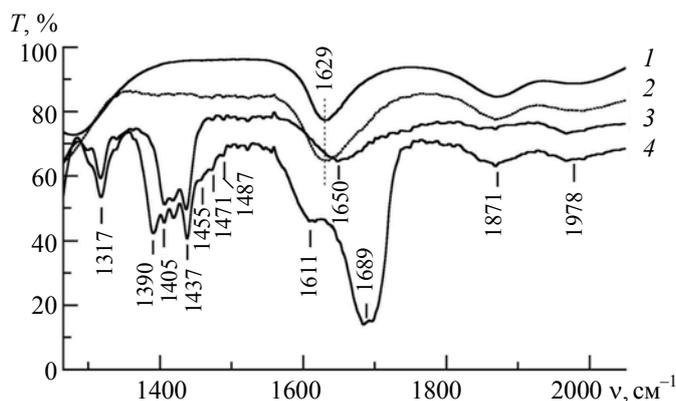


Рис. 3. ИК спектры твердых силикатных ксерогелей: 1 — чистая ТЭОС гель-матрица; 2 — сополимер MgФц(**III**)-ТЭОС после 3 ч выдержки в атмосфере; 3 — сополимер MgФц(**III**)-ТЭОС после золь-гель синтеза; 4 — **I** в ТЭОС гель-матрице (окраска методом прямого синтеза)

Нами установлено, что при нахождении нанопористого гель-сополимера MgФц(III)-ТЭОС (исходный спектр поглощения изображен на рис. 4, кривая 2) в обычных атмосферных условиях происходит медленное изменение его сине-зеленой окраски на слабооранжевую. В спектре электронного поглощения наблюдаемые изменения подтверждаются в первую очередь исчезновением широкой полосы поглощения в области 550—750 нм (кривые 3 и 4). Так, через 0.5 ч интенсивность отмеченной полосы заметно уменьшается, а через 3 ч она исчезает полностью. По истечении этого времени в спектре поглощения гель-сополимера MgФц(III)-ТЭОС остается только поглощение в области короче 320 нм. Как оказалось, процесс обесцвечивания обратим: последующая термообработка оранжевого гель-сополимера MgФц(III)-ТЭОС при 70 °С в течение нескольких часов приводит к восстановлению его сине-зеленой окраски и, соответственно, его исходного спектра поглощения (кривая 2), подтверждая тем самым отсутствие деструкции MgФц. Объяснить наблюдаемое явление можно на основе анализа строения силикатного гель-сополимера MgФц(III)-ТЭОС. Характерная особенность нанопористых ксерогелей связана с их уникальными сорбционными характеристиками. Действительно, ксерогель, обладая большим количеством внутренних наноразмерных полостей (пор), способен под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта захватывать извне и удерживать внутри своего объема различные по структуре молекулы. Вероятнее всего, в поры исследуемого гель-сополимера MgФц(III)-ТЭОС, находящегося в обычных атмосферных условиях, эффективно проникают молекулы воды, которые и взаимодействуют с молекулами III, сополимеризованными с силикатным каркасом. Можно предположить, что при таком ковалентном закреплении Фц центральный атом магния в образовании связи с поверхностью пор ксерогеля не участвует. В этой ситуации MgФц может легко присоединить одну молекулу воды на центральном ионе Mg^{2+} (как экстралиганд), и эта вода определит направление и механизм ассоциирования молекул. В условиях нанопористых ксерогелей такое связывание более эффективно, поскольку примесные молекулы металлосоединения не окружены молекулами растворителя, которые в жидких растворах сольватируют ион магния. Существует вероятность, что координированная с III по Н-О-связям молекула воды взаимодействует с атомами азота макроцикла соседней молекулы III или атомами О (или N) ее амидных групп, образуя ассоциат. Последний присоединяет по такому же механизму другие иммобилизованные на поверхности ксерогеля близлежащие молекулы Фц, образуя ассоциат более высокого порядка (тетра-, гексаассоциат и т. д.) вплоть до возникновения агрегатов (молекулярных микрокристаллов). При этом спектр поглощения таких молекулярных микрокристаллов изменяется радикальным образом, что и наблюдается в эксперименте. Существенные изменения претерпевает ИК спектр сополимера MgФц(III)-ТЭОС после 3 ч выдержки в атмосфере (рис. 3, кривая 2), когда заметно ослабевает полоса монозамещенного амида (плечо при 1650 см^{-1} при полосе 1629 см^{-1}) и полностью исчезают полосы димерной формы пришитого III (область $1300\text{—}1500\text{ см}^{-1}$). Отметим, что подобного рода ассоциаты/агрегаты непрочны и незначительное термическое воздействие на гель-сополимер MgФц(III)-ТЭОС их легко разрушает, удаляя при этом молекулы воды из пор ксерогеля. Удаление воды из объема может происходить за счет диффузии через объем по нанопорам. Скорость диффузии возрастает с увеличением температуры. Цикл изменения окраски можно повторять многократно. Эксперимент показал, что изменение условий синтеза и температурного режима сушки незначительно влияет на вид длинноволновой полосы поглощения гель-сополимера MgФц(III)-ТЭОС (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4). Заметные спектральные изменения наблюдались для порфириновых комплексов кобальта, иммобилизованных на 3-аминопропилаэросиле [31], за счет образования ассоциатов на поверхности, а не по каким-либо другим причинам (выход металла из плоскости порфирина, разрушение порфирина и т. д.). Спектральные изменения Со-порфиринов, ковалентно связанных с золь-гель матрицей, имели место при диффузии газообразного гидразина в поры ксерогеля [7] в результате эффективного комплексообразования гидразина с кобальтом порфирина.

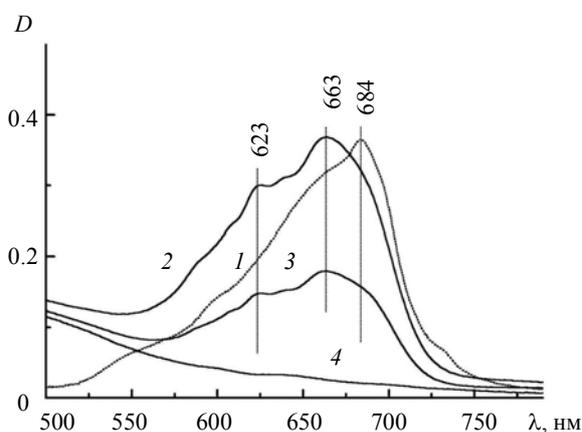


Рис. 4. Спектры поглощения сополимера MgФц(III)-ТЭОС после золь-гель синтеза (1), последующей термообработки при 70 °С в течение 6 ч (2) и выдержки в нормальной атмосфере в течение 0.5 (3) и 3 ч (4)

Возможно, имеет место параллельный, второй механизм наблюдаемого обесцвечивания, связанный с окислением Фц-макроцикла кислородом воздуха, аналогично [32]. Такая схема обесцвечивания связана с локализациями окислительных актов как на азотных мостиках, так и на пиррольных кольцах, что приводит к разрыву замкнутой цепи сопряжения, восстанавливаемой после термического отрыва молекул кислорода от макроцикла.

Закключение. Обнаружено обратимое обесцвечивание молекул типа фталоцианина, ковалентно связанных с неорганической силикатной гель-матрицей путем сополимеризации тетраэтоксисилана с молекулами Mg-фталоцианина, химически модифицированными 3-аминопропилтриметоксисиланом. Выполненные исследования подтверждают уникальность ксерогельных материалов, в которых “пришитые” к поверхности нанопор органические молекулы обнаруживают новые спектральные и структурные свойства, а сами поры нанометрового размера выполняют функцию нанореактора по изменению этих свойств, что может существенно повысить эффективность практического использования окрашенных наноструктурированных гель-материалов.

Полученные результаты могут лечь в основу управления спектрально-люминесцентными и структурными свойствами новых молекулярных материалов, перспективных для оптических применений. Особое внимание необходимо обратить на возможность создания сенсорных устройств на основе наноструктурированных ксерогелей с иммобилизованными на поверхности нанопор красителями (в частности, металлофталоцианинами) для анализа содержания примеси воды и других компонентов в первую очередь в газообразных средах. Вместе с тем, как показали эксперименты, отсутствие процесса экстрагирования (выщелачивания) фталоцианинового пигмента из глубины нанопор гель-сополимера к его поверхности, а затем в объем растворителя-экстрагента, делает возможным применение нового материала как сенсора для анализа жидких сред на содержание примесных компонентов.

- [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. Quant. 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] A.V.Veret-Lemarinier, J.P.Galaup, A.Ranger, F.Chaput, J.P.Boilot. *J. Lumin.*, **64** (1995) 223—229
- [7] D.Delmarre, C.Bied-Charreton. *Sens. Actuators, B*, **62** (2000) 136—142
- [8] H.Xia, M.Nogami. *Opt. Mater.*, **15** (2000) 93—98
- [9] A.O.Ribeiro, J.C.Biazotto, O.A.Serra. *J. Non-Cryst. Sol.*, **273** (2000) 198—202
- [10] V.Iamamoto, H.C.Sacco, J.C.Biazotto, K.J.Ciuffi, O.A.Serra. *An. Acad. Bras. Ci.*, **72** (2000) 59—66
- [11] S.Mangematin, A.B.Sorokin. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **5** (2001) 674—680
- [12] C.R.Neri, P.S.Calefi, Y.Iamamoto, O.A.Serra. *Mater. Res.*, **6** (2002) 71—74
- [13] H.R.Li, J.Lin, H.J.Zhang, L.S.Fu, Q.G.Meng, S.B.Wang. *Chem. Mater.*, **14** (2002) 3651—3655
- [14] I.Hamerton, J.N.Hay, J.R.Jones, S.-Y.Lu. *Chem. Mater.*, **12** (2000) 568—572
- [15] L.-M.Zhao, B.Yan. *Mater. Res. Bulletin*, **14** (2006) 1—9
- [16] T.Kishida, N.Fujita, K.Sada, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, **33** (2004) 1002—1004
- [17] P.Gregory. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **4** (2000) 432—437
- [18] C.G.Claessens, W.J.Blau, M.Cook, M.Hanack, R.J.M.Nolte, T.Torres, D.Wöhrle. *Monatsh. Chem.*, **132** (2001) 3—11
- [19] D.Dini, M.Hanack. *The Porphyrin Handbook*, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard, Boston, Academic Press, **17** (2000) 1—36
- [20] K.Ishii, N.Kobayashi. *The Porphyrin Handbook*, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard, Boston, Academic Press, **16** (2000) 1—42
- [21] A.W.Snow. *The Porphyrin Handbook*, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard, Boston, Academic Press, **17** (2000) 129—176
- [22] С.М.Арабей, Д.В.Новик, Т.А.Павич, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **74** (2007) 211—217
- [23] B.N.Achar, G.M.Fohlen, J.A.Parker, J.Keshavayya. *Indian J. Chem.*, **27A** (1988) 411—416
- [24] K.Kamiya, T.Yoko, K.Tanaka, M.Takeuchi. *J. Non-Cryst. Sol.*, **121** (1990) 182—187
- [25] F.del Monte, D.Levy. *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 8080—8086
- [26] I.Zaręba-Grodź, W.Miśta, W.Stręk, E.Bukowska, K.Hermanowicz, K.Maruszewski. *Opt. Mater.*, **26** (2004) 207—211
- [27] D.L.Wood, E.M.Rabinovich. *J. Non-Cryst. Sol.*, **107** (1989) 199—211
- [28] А.Х.Купцов, Г.Н.Жижин. *Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров*, Москва, Физматлит (2001)
- [29] L.L.Gladkov, S.F.Shkirman, N.I.Sushko, V.K.Konstantinova, N.A.Sokolov, K.N.Solovyov. *Spectr. Lett.*, **34** (2001) 709—719
- [30] А.Н.Сидоров, И.П.Котляр. *Опт. и спектр.*, **11** (1961) 175—184
- [31] А.А.Печеный, В.А.Калибачук, В.Н.Зайцев. *Функц. матер.*, **1** (1994) 119—123
- [32] Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов*, Москва, Наука (1978)