

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ

УДК 535.372; 535.34

**С. М. АРАБЕЙ, С. В. СЛОНСКАЯ, В. Ч. КРУПЛЕВИЧ,  
М. А. НОВИКОВ**

Беларусь, Минск, БГАТУ

### **ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ФЕНИЛТИОЗАМЕЩЕННОГО Al-ФТАЛОЦИАНИНА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ И НАНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦАХ**

В большинстве случаев практических применений металлофталоцианинов предпочтение имеют твердотельные материалы, допированные мономерными формами этих соединений, обладающие высокой фотостабильностью. Органические полимеры, окрашенные молекулами фталоцианинов, которые сохраняют мономерную форму примеси, как правило, имеют невысокую термическую, механическую и световую стойкость [1]. В силикатных ксерогелях на основе тетраэтоксисилана и винилтриэтоксисилана (ТЭОС+ВТЭОС) внедренные металлофталоцианины частично сохраняют исходную мономерную форму [2; 3]. Одним из недостатков таких силикатных материалов является то, что некоторая часть примесных молекул находится в агрегированной форме с измененным спектром поглощения и невысоким квантовым выходом люминесценции. В работе [4] был получен люминесцентный силикатный ТЭОС-материал с добавкой фенилтиозамещенного Al-фталоцианина –  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ , который способен сохранять мономерную форму и обладает люминесценцией в ближней ИК-области. Длительное возбуждение материала в УФ-области не приводило к изменению спектров поглощения и флуоресценции, что свидетельствовало о его высокой световой стойкости. Авторы [4] связывают такие свойства материала с особенностями молекулярной структуры  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  – способностью аксиального ОН-лиганда атома Al участвовать в реакции поликонденсации ТЭОС.

Цель настоящей работы – изучить световую стойкость молекул  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в органической матрице поливинилбутираля (ПВБ) и нанопористой силикатной ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице.

Фотостабильность образцов изучалась путем регистрации интенсивности флуоресценции  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ , возбуждаемой излучением импульсных лазерных диодов с  $\lambda_{\text{ген}} = 405$  нм и 652 нм при комнатной температуре. Лазерное излучение мощностью 1 мВт фокусировалось на образце в пятно площадью 0,1 мм<sup>2</sup>. Частота следования импульсов 1 Гц.

На рисунке 1, *а* показаны стационарные спектры поглощения (кривая 1) и флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 345$  нм (кривая 2)  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в ПВБ при 298 К. Природа наблюдаемых полос подробно описана в работе [4]. Установлено, что при возбуждении флуоресценции излучением лазерного диода с  $\lambda_{\text{ген}} = 652$  нм (электронно-колебательная область  $Q$ -полосы поглощения) интенсивность флуоресценции (регистрация в максимуме полосы при 747 нм) не изменяется (рисунок 1, *б*) – примесные молекулы  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в ПВБ при таких условиях возбуждения фотостабильны. Другая ситуация наблюдается (рисунок 1, *в*) при возбуждении излучением лазерного диода с  $\lambda_{\text{ген}} = 405$  нм (область полосы  $\text{Core}$ ). На начальном этапе интенсивность флуоресценции падает почти в 2 раза за 600 с. В темновых условиях (второй этап эксперимента) фиксируется медленное восстановление интенсивности: за 1500 с темновой паузы интенсивность восстановилась на  $\sim 12\%$ . Точки на «темновой» кривой соответствуют интенсивности флуоресценции образца, полученной от одного импульса фотовозбуждения в разные моменты темновой паузы.

Падение интенсивности флуоресценции при возбуждении в УФ-области обусловлено уменьшением количества возбуждаемых примесных центров  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ . Поскольку ансамбль молекул медленно восстанавливается, то можно предположить, что молекулы не подвержены необратимой фотодеструкции. Наблюдаемая кинетика уменьшения интенсивности флуоресценции может быть обусловлена влиянием радикалов, образуемых в полимерной матрице при УФ-возбуждении и их влиянии на пути деградации энергии возбуждения молекул примеси. В темновых условиях возможен процесс рекомбинации радикалов, что и приводит к восстановлению ансамбля флуоресцирующих молекул. Возбуждение в области, примыкающей к ближнему ИК диапазону ( $\lambda_{\text{возб}} = 652$  нм), не способно генерировать радикалы, что и обеспечивает фотостабильность молекул  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в ПВБ при таких условиях возбуждения.

Как показано в работе [4], внедрение молекул  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в смешанную ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицу приводит к формированию двух типов примесных центров. Их наличие наглядно проявляется по спектру флуоресценции (рисунок 2, *а*, кривая 2), 0-0-полоса которого расщепляется на две компоненты при 691 и 707 нм.

Как и в случае матрицы ПВБ (рисунок 2, *б*), в органо-неорганическом ТЭОС+ВТЭОС ксерогеле не наблюдается изменения интенсивности флуоресценции каждого из двух типов примесных центров при возбуждении лазерным диодом с  $\lambda_{\text{ген}} = 652$  нм (кривые не представлены).

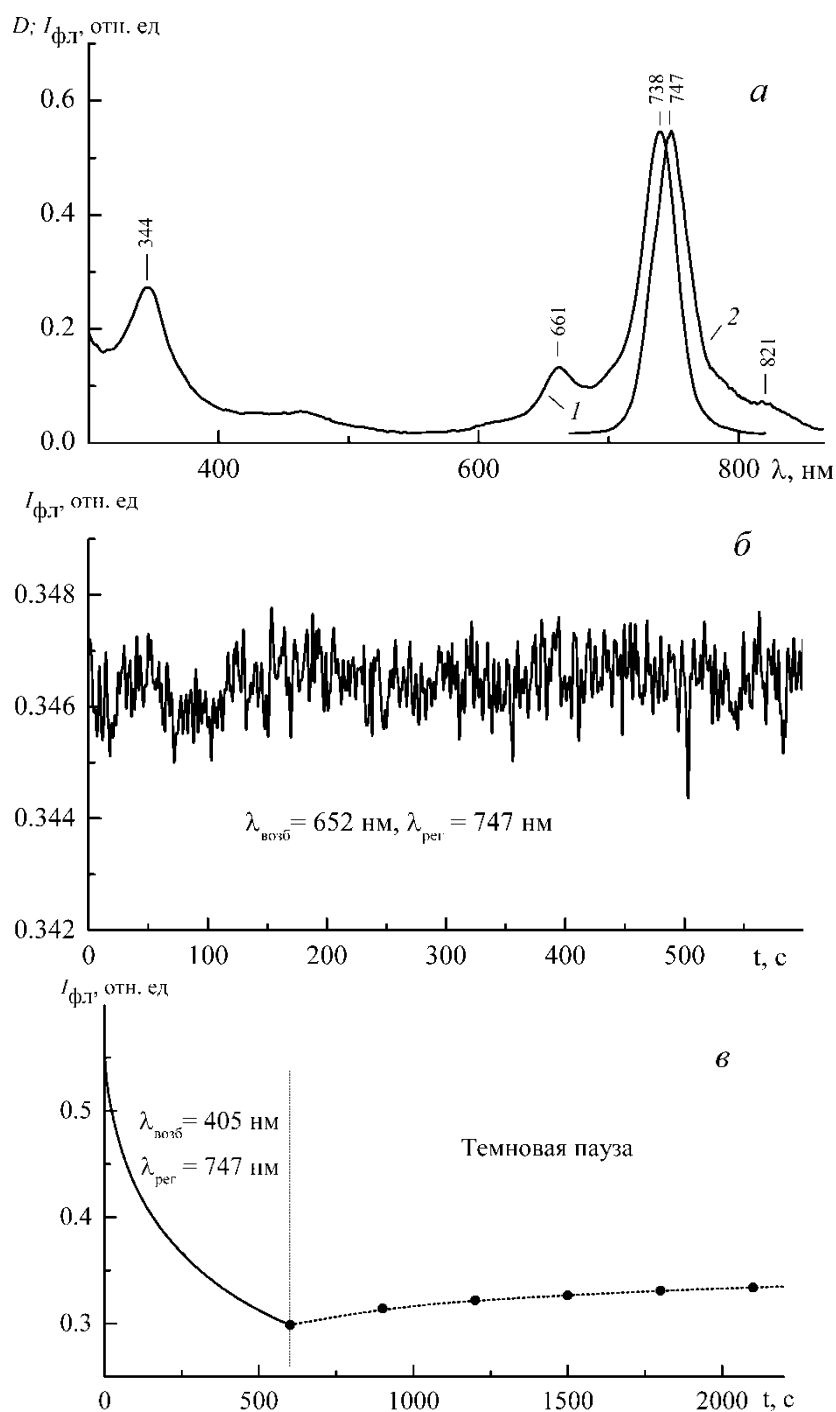


Рисунок 1 – Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в ПВБ при 298 К:

- a* – спектры поглощения (1) и флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 345$  нм (2);  
*б* – временная зависимость интенсивности флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 652$  нм и  $\lambda_{\text{рег}} = 747$  нм; *в* – временное изменение интенсивности флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм и  $\lambda_{\text{рег}} = 747$  нм и длительности темновой паузы

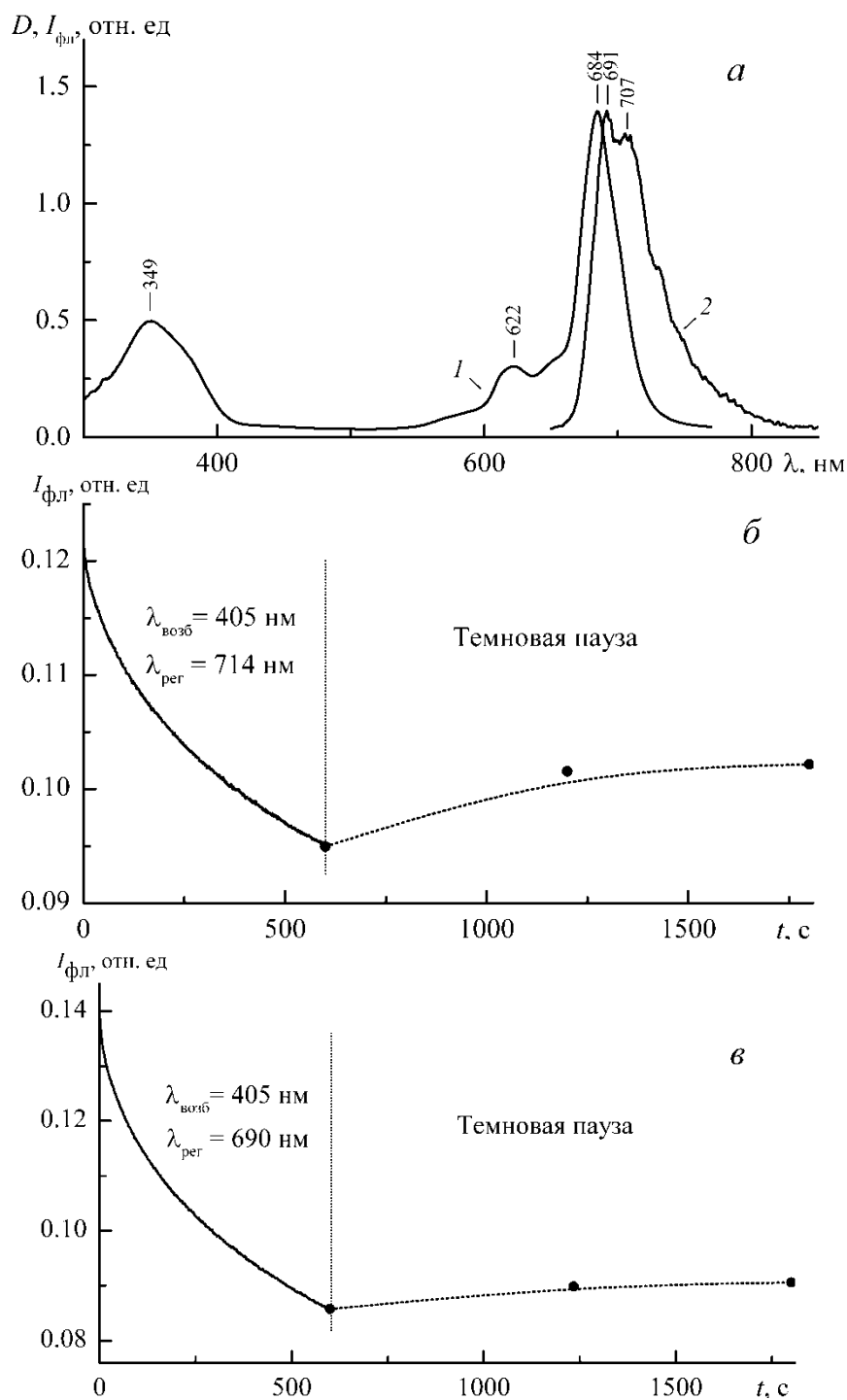


Рисунок 2 – Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$  в ТЭОС+ВТЭОС матрице при 298 К:

- a* – спектры поглощения (1) и флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 349$  нм (2);  
*б* – временная зависимость интенсивности флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм и  $\lambda_{\text{рег}} = 714$  нм; *в* – временное изменение интенсивности флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм и  $\lambda_{\text{рег}} = 690$  нм и длительности темновой паузы

Возбуждение в области полосы Core ( $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм) приводит к заметному падению интенсивности флуоресценции каждого примесного центра. На рисунках 2, б и 2, в начальные участки кинетических кривых свидетельствуют о быстром падении интенсивности флуоресценции у двух типов примесных центров. За 600 с лазерного возбуждения интенсивность флуоресценции длинноволнового центра уменьшается на ~22 %, а коротковолнового – на 36 %. Во время темповой паузы свечение примесных центров медленно восстанавливается: за 1200 с темновой паузы длинноволновый центр восстановился на ~8 %, а коротковолновый – на ~6 %. Согласно данным [4], отличие примесных центров – в их локальном окружении. Предположительно, изменение интенсивности свечения обусловлено генерацией свободных радикалов в органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице и их влиянием на параметры флуоресценции молекул  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ .

**Выводы.** Изучено влияние локального окружения на фотостабильность  $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ . В органической полимерной матрице (ПВБ) и нанопористой ТЭОС+ВТЭОС силикатной гель-матрице краситель фотостабилен при возбуждении в красной области спектра поглощения и претерпевает спектральные изменения при УФ-возбуждении с их последующим темновым восстановлением. Наблюдаемая УФ-нестабильность связывается с образованием в матрице свободных радикалов, влияющих на параметры флуоресценции.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frackowiak, D. Spectral Properties of Phthalocyanines Oriented in Stretched Polymer Films / D. Frackowiak, R.-M. Ion, A. Waszkowiak // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106, nr. 51. – P. 13154–13160.

2. Павич, Т. А. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металлофталоцианинов в твердотельных матрицах / Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85, № 1. – С. 5–13.

3. Спектральное проявление агрегации молекул октакарбоксофталоцианина и его цинкового комплекса в нанопористой силикатной гель-матрице / Т. А. Павич, И. В. Станишевский, Д. Т. Кожич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 611–616.

4. Спектральные и агрегационные свойства молекул фенилтиозамещенного Al-фталоцианина в нанопористых силикатных матрицах / С. М. Арабей, Т. А. Павич, И. В. Станишевский, С. Crépin // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 2. – С. 145–152.

[К содержанию](#)