

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И АКСИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ

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

УДК 535.37;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 28 апреля 2017)

Изучено влияние структуры анионных аксиальных лигандов фталоцианиновых комплексов металлов групп IIIA и IVA и межмолекулярных взаимодействий на спектры поглощения макрогетероциклов в растворах, органическом полимере и нанопористых силикатных гель-матрицах. Показано, что на стадии синтеза и очистки металлофталоцианинов протекает эффективный процесс замещения анионных лигандов СГ центрального иона металла на гидроксогруппы ОН. Исследование полученных золь-гель методом твердотельных нанопористых образцов показало, что в органо-неорганическом силикатном материале, активированном гидроксоалюминий-фталоцианином, молекулы активатора внедрены в мономерной форме. Оптически однородный люминесцентный ксерогель может быть использован в оптических устройствах для диапазона длин волн, примыкающего к ближней ИК области.

Ключевые слова: металлофталоцианины, золь-гель синтез, нанопористые силикатные матрицы, электронный спектр поглощения, ИК спектр, перелигандирование, мономерные и агрегированные формы.

We have studied the influence of the structure of anionic axial ligands in phthalocyanine complexes of group IIIA and group IVA metals and intermolecular interactions on the absorption spectra of macroheterocycles in solutions, in an organic polymer, and nanoporous silicate gel matrices. It is shown that an effective process of substitution of the anionic ligands СГ of the central metal ion for hydroxyl groups ОН takes place at the stage of synthesis and purification of metallophthalocyanines. The study of the solid-state nanoporous samples obtained by the sol-gel method showed that, in the organo-inorganic silicate material activated by hydroxoaluminum-phthalocyanine, the activator molecules are in a monomeric form. Optically homogeneous luminescent xerogel can be used in optical devices for the wavelength range adjacent to the near-IR region.

Keywords: metallophthalocyanines, sol-gel synthesis, nanoporous silicate matrices, electronic absorption spectrum, IR spectrum, re-liganding, monomeric and aggregated forms.

Введение. Фталоцианины, называемые также тетрабензопорфиринами (порфиразин — то же, что и тетразапорфин), обладают расширенной сопряженной π-электронной системой и имеют высокую химическую стойкость и термостабильность. Ранее фталоцианины и их металлокомплексы (далее МРс, без выделения свободного основания фталоцианина — Н₂Рс) подробно исследовались в ос-

INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS AND AXIAL LIGANDS ON THE ABSORPTION SPECTRA OF METALLOPHthalOCYANINES IN SOLID STATE MATRICES

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; ² Belarusian State Agrarian and Technical University, 99 Nezavisimosti Prosp., 220023, Minsk, Belarus, e-mail: arabei.chemistry@bsatu.by)

* Автор, с которым следует вести переписку.

новном как светостойкие красители и пигменты. В последнее время эти соединения, а также родственные им нафталоцианины привлекают внимание как материалы, обладающие нетрадиционными физическими свойствами для многих приложений: жидкие кристаллы [1], нелинейные оптические материалы [2—4], газовые датчики [5], катализаторы [6], электрохромные устройства [7] и др. МРс используются также как фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии и флуоресцентной диагностике при лечении онкологических заболеваний [8, 9].

В основе поиска и разработки практически полезных систем на базе МРс лежит использование структурных и физико-химических свойств мономерных форм этих соединений. Мономерные формы дают узкие полосы поглощения и флуоресценции в примыкающей к ближней ИК области спектра и могут обладать высоким квантовым выходом флуоресценции. Агрегация молекул МРс, наоборот, приводит к сильному тушению флуоресценции и размыванию спектра поглощения, что препятствует их практическому применению. Данное обстоятельство стимулирует поиск МРс, способных сохранять мономерную форму в различных растворяющих средах, что влечет за собой изучение структуры и свойств систем молекула макрогетероцикла—окружающая среда. Задача мономерного введения молекул МРс в активируемые среды, которые для практических целей должны быть твердотельными, тесно связана с проблемами растворимости и межмолекулярных взаимодействий макрогетероциклов. При этом неорганические матрицы, в первую очередь силикатные стекла, имеют преимущество перед органическими полимерными в механической и световой прочности, длительности эксплуатации. Активация силикатных матриц и пленок может осуществляться двумя способами — пропиткой готовой нанопористой структуры и прямым золь-гель синтезом из раствора, содержащего молекулы активатора. В течение ряда лет наша группа ведет исследования по спектроскопии тетрапиррольных молекул в силикатных гель-матрицах и гель-пленках [10].

В настоящей работе исследована возможность внедрения молекул МРс в мономерной форме в силикатные гель-матрицы на основе использования фталоцианиновых комплексов металлов групп IIIA и IVA за счет экранирующего действия аксиальных лигандов.

Объекты исследования и методика эксперимента. Кремний дихлорид фталоцианин (SiCl_2Pc) получен из 1,3-дииминоизоиндолина и SiCl_4 в растворе хинолина с незначительными изменениями прописей [11—13]. Остальные МРс получены с использованием 1,2-фтalonитрила в качестве исходного прекурсора. Германий дихлорид фталоцианин (GeCl_2Pc) получен методом, описанным в [13, 14]. Синтез алюминий хлорид фталоцианина (AlClPc) реализован по методике [15] для AlCl -тетра(2,3-антра)-порфиразина. Синтез комплекса фталоцианина с галлием (GaClPc) реализован по аналогичной методике, т. е. с использованием 1,2-фтalonитрила и хлорида галлия(III) (GaCl_3). Очистка синтезированных металлокомплексов осуществлена нагреванием порошков МРс в вакуумном сублиматоре при 400—420 °С в течение 2 ч при низком давлении (10^{-3} Торр), т. е. вакуумной сублимацией, хотя при этом происходит их частичное разложение.

Измерения электронных спектров поглощения (ЭСП) проведены на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). Кроме спектра фталоцианинового комплекса алюминия в этаноле все ЭСП получены без канала сравнения. ИК спектры (для таблеток KBr) измерены на ИК-фурье-спектрометре Nexus (Thermo Nicolet, США) с разрешением $\sim 4 \text{ см}^{-1}$ и усреднением 128 сканов с последующей лиnearизацией базовой линии.

В качестве органического полимера как твердотельной матрицы для внедрения МРс выбран поливинилбутираль (ПВБ) — синтетический полимер, поставляемый промышленностью в виде порошка белого цвета. Образцы на основе ПВБ в виде тонких оптически прозрачных пленок, окрашенных синтезированными МРс, изготовлены методом полива из этанольного раствора выбранного пленкообразующего полимера на стеклянную горизонтальную подложку, обеспечивающую однородность пленки по толщине, хотя при этом неизбежно возникают утолщения образуемой пленки по краям подложки. Завершала формирование пленок сушка. Толщина пленок регулировалась числом повторных поливов, которое зависело от вязкости этанольного раствора полимера. Полученные полимерные пленки формировались в результате 3—4 поливов. Конечная толщина высушенных окрашенных ПВБ-пленок 100—500 мкм.

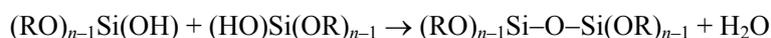
Силикатное стекло как неорганический неметаллический материал привлекает к себе внимание в связи с его тепловой долговечностью и химической инертностью. Получают стекло при температурах $>700 \text{ °C}$, однако многие современные устройства электроники или оптики требуют силикатных стекол, допированных органическими красителями, к которым недопустимо применение длительной высокотемпературной обработки. Эта проблема нашла свое решение в разработке и развитии нового

направления в технологии твердотельных силикатных материалов — формировании материалов из растворов с использованием золь-гель процессов при комнатной температуре.

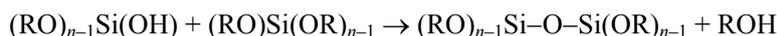
Золь-гель процесс является химической реакцией, которая начинается с гидролиза мономерных тетрафункциональных алкоксидов соответствующих химических элементов, реализуемого путем добавления воды и в присутствии катализатора — неорганической кислоты или основания. В случае кремния наиболее часто используются алкоксиды: тетраметоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (ТМОС) и тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (ТЭОС). Для исходных алкоксидов кремния, которые содержат Si–OR-группы, на стадии гидролиза алкоксидные группы (–OR) замещаются на гидроксильные (–OH) и первая стадия реакции описывается уравнением:



В большинстве случаев до завершения процесса гидролиза одновременно начинается реакция поликонденсации, которая в итоге приводит к образованию трехмерной полимерной сети. Поликонденсация может протекать или с участием силанольных групп (Si–OH), которые при взаимодействии между собой образуют силоксановые связи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) с выделением воды (гидроксилирование — превращение двух гидроксильных групп в кислородный мостик):



или с участием силанольной и алкоксидной групп, которые при взаимодействии также образуют силоксановые связи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), но уже с выделением спирта (алкоксилирование):



В итоге низкотемпературные процессы гидролиза и конденсации уже на ранних стадиях приводят к формированию трехмерного полимерного каркаса, где внутренние атомы кремния соединены связями Si–O–Si, а наружные атомы имеют хотя бы одну связь Si–OH.

Полученные с помощью золь-гель процесса материалы на основе кремния имеют пористую структуру, поскольку конечный материал представляет собой гель. В его порах находятся растворители — вода и спирт, образованные из исходного алкоксида кремния. После гелеобразования при сушке образуется твердый материал, который имеет множество OH-групп на поверхности нанопор. Также в материале могут присутствовать остаточные алкоксидные OR-группы. На стадии старения матрицы эти группы реагируют друг с другом с образованием дополнительного количества воды и спирта. В итоге синтезируется материал, имеющий трехмерную нанопористую структуру. На этом основании золь-гель материалы относятся к классу наноматериалов.

Важно, что в мягких условиях золь-гель процесса можно осуществлять такие модификации материалов, которые невозможны в случае классического высокотемпературного силикатного синтеза. Например, благодаря низкой температуре и наличию растворителей в структуру материала можно внедрить органические молекулы или биологические компоненты путем добавки в реакционную золь-гель среду соответствующих растворов. Кроме того, золь-гель процесс может быть использован для синтеза гибридных органо-неорганических материалов, получаемых за счет совместного гидролиза и поликонденсации химически различных исходных алкоксидов кремния, содержащих в структуре органические функциональные группы (например, винилтриэтоксисилан (ВТЭОС)), которые не участвуют в процессе гидролиза и оказываются связанными с неорганической решеткой на поверхности нанопор матрицы.

В настоящей работе золь-гель методом синтезированы объемные неорганические (на основе ТЭОС) и органо-неорганические (на основе смеси ТЭОС и ВТЭОС) гель-матрицы, активированные МРс. Использованы коммерческие ТЭОС и ВТЭОС (Sigma-Aldrich), которые не подвергались дополнительной очистке.

ТЭОС гель-матрицы получены путем гидролиза и конденсации ТЭОС в водно-спиртовой среде с молярным соотношением компонентов ТЭОС:этанол:вода:формаид = 1:5:5:5. Для ускорения процесса гидролиза в реакционные смеси добавлено ~0.1 моль соляной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась в течение 4 ч до образования однородного раствора (начала стадии гидролиза). Органо-неорганические ксерогели получены из смеси ТЭОС и ВТЭОС в соотношении 70:30 мол.%. Молярное соотношение компонентов (ТЭОС+ВТЭОС):вода:этанол:формаид = (0.7+0.3):5:5:5. После перемешивания в течение 30 мин добавляли несколько капель соляной кислоты. Далее полученную смесь дополнительно перемешивали в течение ~5 ч.

Для прохождения процесса гидролиза реакционные смеси выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут. Затем в реакционные смеси, имеющие исходную кислую реакцию среды (рН ~ 4), покапельно добавляли при интенсивном перемешивании раствор аммиака в этаноле с рН 8, доводя реакцию среды до рН ~ 7. Смещение рН в сторону нейтрального значения необходимо для ускорения поликонденсации и предотвращения частичного разрушения МРс в кислой среде. Приготовленные реакционные смеси разливали в пластиковые кюветы, куда добавляли насыщенные растворы МРс в ДМФА. Кюветы плотно закрывали пленкой и оставляли при комнатной температуре в темноте. В течение нескольких недель формировался твердый ксерогель (стадия поликонденсации) — образовывался силикатный каркас, в поры которого встраивались примесные молекулы МРс. С целью удаления из синтезированных гель-материалов летучих компонентов (воды, этанола, ДМФА) пластиковые кюветы вскрывались и синтезированные окрашенные ТЭОС и ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицы длительное время (60 сут) выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс сушки приводил к заметному сжатию объема геля, в результате чего синтезированные силикатные матрицы претерпевали усадку до 50—70 % от исходного объема.

Результаты и их обсуждение. ЭСП МРс в жидких растворах. Прежде чем обсуждать полученный экспериментальный материал по ЭСП, необходимо сделать одно общее замечание. В работе [13], посвященной исследованию олигомеров SiPc, получен результат, имеющий важное методическое значение. ЭСП SiCl₂Pc в безводном пиридине с максимумом Q(0–0)-полосы 699 нм под влиянием атмосферной влаги за 24 ч переходил в спектр Si(OH)₂Pc с максимумом 671 нм. Иначе говоря, гидролиз комплекса в растворе идет с легкостью, если не приняты специальные меры по осушке. Это объясняет расхождения в результатах разных авторов. То же может иметь место и в случае МРс других металлов групп IIIA и IVA. Для металлопорфиринов еще в 1975 г. в обзоре [16] утверждалось, что “гидроксикомплексы ... могут быть выделены наиболее легко для M = Al(III) и, кроме того, для M = Ga(III), Cr(III), Si(IV), Ge(IV) и Sn(IV)”.

С целью сравнения с литературными ЭСП составлена табл. 1. Крайне низкая растворимость многих МРс ограничивает объем информации о влиянии растворителей на ЭСП, в табл. 1 — на длину волны Q(0–0)-полосы: λ_{cln} — в хлорнафталине, λ_{pir} — в пиридине, λ_{DMF} — в диметилформамиде. Объем соответствующей информации может быть увеличен с использованием данных λ^{tb} для тетра-(трет-бутил)замещенных аналогов МРс^{tb}. Эксперименты показывают, что λ^{tb} превышает λ для комплексов одного и того же металла на 5—6 нм. Поэтому в табл. 1 сопоставлены λ и λ' , где $\lambda' = \lambda^{tb} - 6$ нм. Полезность такого подхода видна из данных для H₂Pc и CuPc. Кроме того, приведены данные для растворителей, близких к трем названным по влиянию на ЭСП, из каталога [17] (без ссылок) и обзора [18].

Т а б л и ц а 1. Влияние растворителя на положение Q(0–0)-полосы МРс (λ , нм) и МРс^{tb} ($\lambda' = \lambda^{tb} - 6$ нм) по [17, 18] и новейшим данным

МРс	Хлорнафталин (λ_{cln} , λ'_{cln})	Пиридин (λ_{pir} , λ'_{pir})	Диметилформамид (λ_{DMF} , λ'_{DMF})
H ₂ Pc	698	694	—
H ₂ Pc ^{tb}	697'	694'	691' _{mma}
CuPc	678	—	—
CuPc ^{tb}	678'	671' _{tol} , 669' _{DMSO}	667' _{mma}
SiCl ₂ Pc	682	699	—
Si(OH) ₂ Pc	—	671 [13], 672 _{bz} [19], 672 _{DMSO} [20]	667 _{thf} [19]
GeCl ₂ Pc	696	—	—
GeCl ₂ Pc ^{tb}	—	692' _{bz}	—
Ge(OH) ₂ Pc	—	676 [13], 676 _{DMSO} [20]	—
AlClPc	691	681 _{DMSO} [21]	677 [21], 675 _{thf} [21]
AlClPc ^{tb}	696'	690' _{tol} , 677' _{DMSO}	—
AlOHPc	—	677 [22]	672 [23], 677 _{thf} [21]
GaClPc	700, 702 _{nb}	680 _{DMSO} [24, 25]	678 [24], 677 _{thf} [24]
GaClPc ^{tb}	—	687' [26]	683' _{mma}
GaOHPc	—	—	684 [23]

П р и м е ч а н и е. nb — нитробензол, bz — бензол, tol — толуол, DMSO — диметилсульфоксид, thf — тетрагидрофуран, mma — метилметакрилат.

Представленная в табл. 1 ситуация с комплексами Si ясна на основе сказанного выше. В случае комплексов Ge данных мало, но можно утверждать, что имеет место bathochromный сдвиг от $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ к GeCl_2Pc . Величина λ'_{bz} для $\text{GeCl}_2\text{Pc}^{tb}$ в бензоле должна быть близка к λ_{pir} GeCl_2Pc , сдвиг 16 нм, тогда как у комплексов Si в пиридине он больше — 28 нм. Хуже обстоит дело с комплексами металлов группы ША, особенно галлия. По-видимому, некоторые авторы, работая с коммерческими препаратами, не учитывали возможность перелигандирования. Для AlOHPC $\lambda_{\text{pir}} = 677$ нм, а для AlClPC^{tb} сопоставимое значение $\lambda'_{\text{tol}} = 690$ нм, т. е. bathochromный сдвиг ~ 13 нм, однако у AlClPC $\lambda_{\text{cln}} = 691$ нм меньше, чем λ'_{cln} у AlClPC^{tb} , на 5 нм (нетипичное различие, сдвиг может быть меньше). Осторожно прогнозируя на основе данных табл. 1, можно “предсказать” λ_{DMF} для AlClPC 683—685 нм, а не 677 нм, как в [21]. Данные для комплексов Ga противоречивы. Значение λ_{cln} указывает на большой bathochromный сдвиг у GaClPC , а значения λ_{pir} и λ_{DMF} — на гидроксирование. Однако по данным [23] у GaOHPC $\lambda_{\text{DMF}} = 684$ нм, т. е. больше, чем у GaClPC . Для наших экспериментальных исследований важно, что мы не принимали мер по осушке, а золь-гель синтез проводили в водной фазе, т. е. работали в основном с гидроксокомплексами.

На рис. 1 представлены ЭСП растворов исследуемых МРС при комнатной температуре. Спектры состоят из интенсивной полосы поглощения в видимой области ~ 670 нм, обычно называемой $Q(0-0)$ -полосой, и полосы в ближней УФ области ~ 350 нм, называемой полосой Sore или B-полосой по аналогии с металлопорфиринами. Показано, что на положение полос поглощения, особенно $Q(0-0)$, влияют в разной степени центральный металл с анионными аксиальными лигандами и растворители.

Сопоставление рис. 1 с табл. 1 показывает соответствие экспериментальных и литературных данных. Так, в случае Si-комплекса в пиридине ЭСП (рис. 1, а, кривая 2) хорошо согласуется с данными [13] для $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$, слабая полоса 699 нм может указывать на наличие SiCl_2Pc в растворе, как отмечено в [13]. ЭСП $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в ДМСО (кривая 3) также согласуется с данными [20] (см. табл. 1).

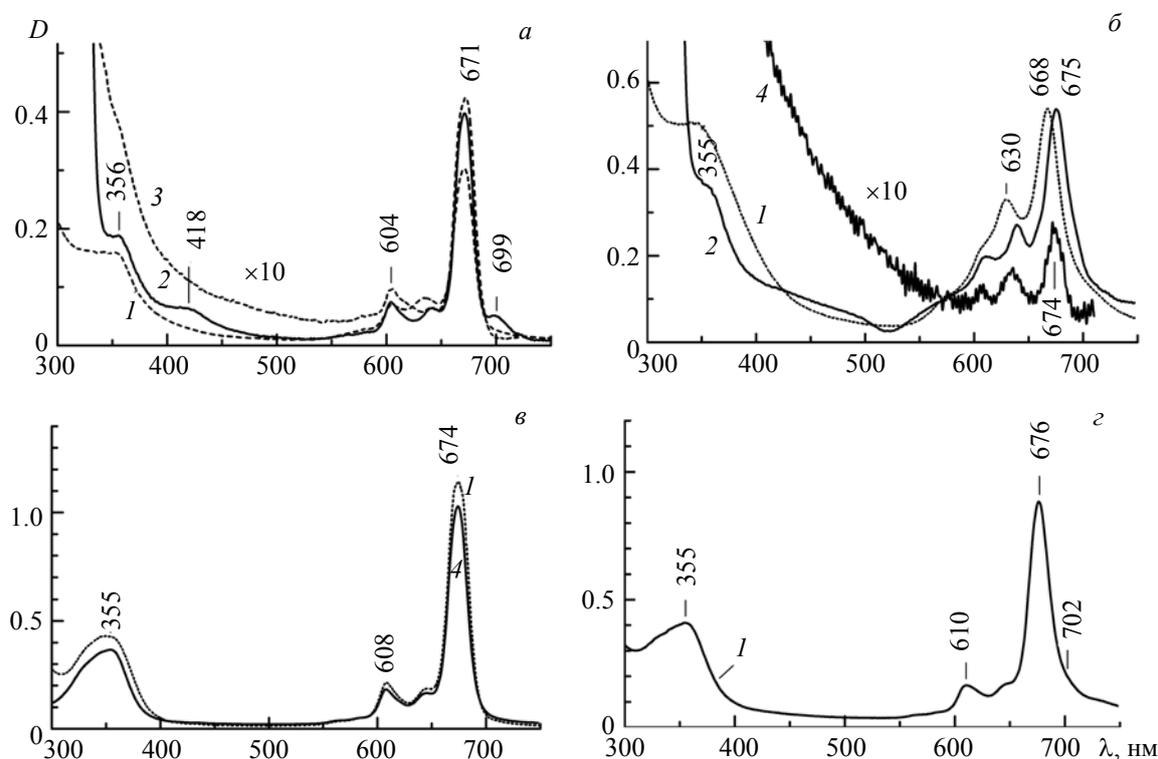


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (а), $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (б), AlOHPC (в) и GaOHPC (г) в ДМФА (1), пиридине (2), ДМСО (3) и этаноле (4) при 300 К

Для $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ положение $Q(0-0)$ -полосы в пиридине (рис. 1, б, кривая 2) согласуется с [13], но ЭСП осложнен появлением дополнительных полос поглощения, которые следует связать с наличием агрегированных форм. Как известно, низкая растворимость МРс обуславливает сильную склонность их молекул к агрегации [27] (см. ниже). В ДМФА вклад коротковолновых агрегатов больше. Батохромный сдвиг 7 нм при переходе от ДМФА к пиридину несколько больше обычного.

ЭСП AlONPc в ДМФА ($Q(0-0)$ -полоса при 674 нм) согласуется с данными табл. 1. В ЭСП отсутствуют признаки агрегации. Для Ga-комплекса в ДМФА положение $Q(0-0)$ -полосы (676 нм) согласуется со значением 678 нм для GaClPc [24], тогда как для GaONPc соответствующее значение 684 нм. Вопрос требует дополнительного исследования.

Для подтверждения процесса перелигандирования зарегистрированы ИК спектры фталоцианиновых комплексов кремния и германия (рис. 2). Согласно [13, 19, 28, 29], в ИК спектре SiCl_2Pc имеются очень интенсивная полоса при 468 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 692 см^{-1} , которые отсутствуют в ИК спектре $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ на рис. 2. Вместе с тем в ИК спектре $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ присутствует слабая полоса при 451 см^{-1} (кривая 1), которая, согласно [13, 19, 28, 29], свидетельствует о замещении анионных лигандов Cl^- на гидроксогруппы, т. е. принадлежит $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$. Очень интенсивная полоса при 830 см^{-1} ИК спектра (кривая 1) отсутствует в спектрах SiCl_2Pc [13, 19, 28, 29] и соотносится с антисимметричным валентным колебанием Si-OH в комплексе $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$. Эти данные позволяют сделать вывод, что приведенные на рис. 2 ИК спектры действительно соответствуют ИК спектрам $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ и $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$.

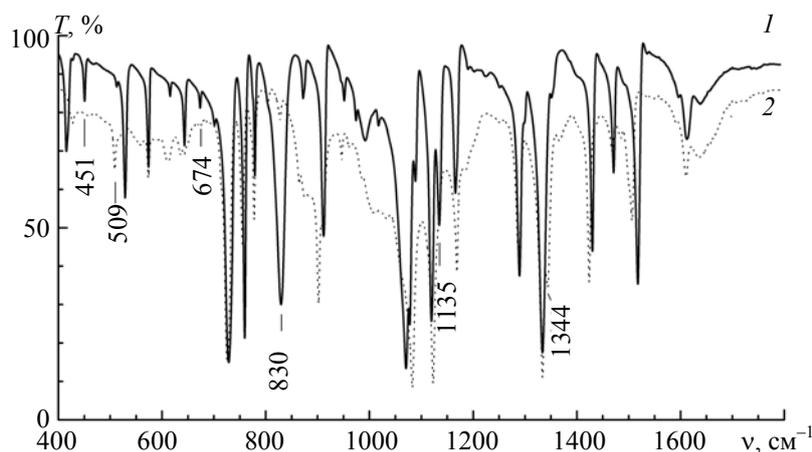
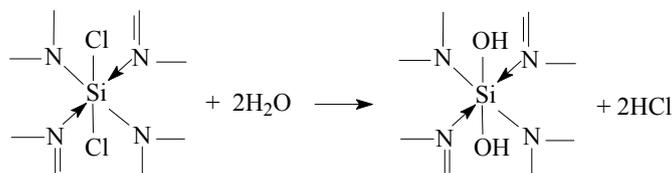


Рис. 2. ИК спектры $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (1) и $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (2) в KBr

ЭСП МРс в твердотельных материалах. Как отмечено выше, люминесцентные материалы для видимой и ближней ИК областей, разработанные на основе используемых в работе МРс, имеют практическую ценность в случае, если МРс способны сохранить мономерную форму в различных твердотельных средах, т. е. когда практически полезные системы функционируют с использованием структурных, спектральных и физико-химических свойств мономерных форм этих соединений. Далее представлен анализ спектральных данных (ЭСП), полученных для твердотельных материалов на основе тонких органических полимерных ПVB-пленок, неорганических ТЭОС и гибридных ТЭОС+ВТЭОС силикатных гель-матриц, окрашенных фталоцианиновыми комплексами металлов групп IIIA и IVA. Использование ЭСП для выводов об агрегации молекул МРс основано на известном существенном различии спектров мономерных, димерных и полимерных агрегированных форм МРс [27]. Этот подход лежит в основе интерпретации ЭСП окрашенных материалов, изображенных на рис. 3.

Согласно вышесказанному, в процессе синтеза и очистки SiCl_2Pc происходит его гидролиз водой в используемых неосушенных растворителях с образованием $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ по схеме:



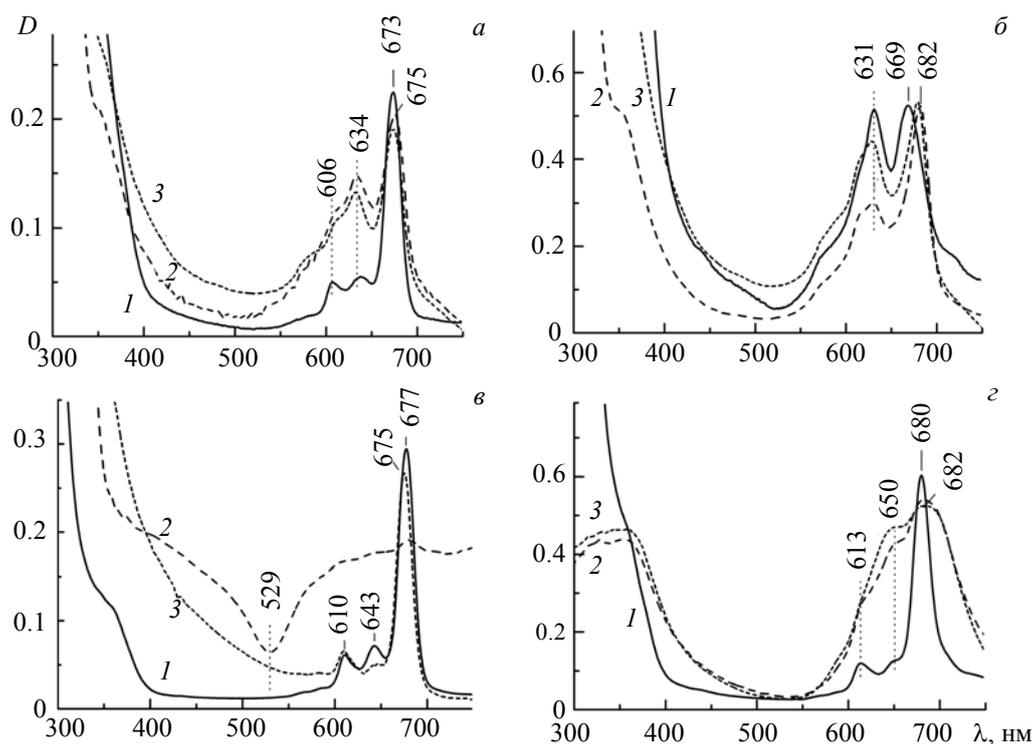


Рис. 3. Электронные спектры поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (а), $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ (б), AlONPc (в) и GaONPc (г) в ПВБ (1), ТЭОС (2) и ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицах (3) при 300 К после сушки в течение 60 сут

В работе [12] сделан вывод, что в кислых растворах $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ может образовывать агрегаты с силоксановой связью:



т. е. агрегаты, образующие полимеры посредством формирования силоксановых связей с участием центрального атома кремния.

Как видно, ЭСП $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в ПВБ (рис. 3, а, кривая 1) соответствует мономерной форме с интенсивной длинноволновой полосой при 673 нм, который близок по структуре к ЭСП в жидких растворителях (рис. 1, а). При внедрении $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в силикатные ТЭОС и ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицы в коротковолновой области относительно мономерной $Q(0-0)$ -полосы появляется новая уширенная полоса при 634 нм, которая, согласно [27, 30], соответствует поглощению образовавшихся агрегатов (H -димеры и более сложные системы со структурой *face-to-face*) как результата взаимодействия фталоцианиновых колец. Вместе с тем в длинноволновой области относительно полосы поглощения мономера появляется слабая полоса при ~ 720 нм, которая может принадлежать образованным полимерным J -агрегатам со структурой *edge-to-edge* [27], включающим в себя большое количество молекул фталоцианина.

За агрегацию $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в силикатных гель-матрицах предположительно ответственны два процесса. Во-первых, по мере сушки уменьшается объем нанопор матрицы и возрастает локальная концентрация фталоцианина внутри пор. Это подтверждается экспериментом, поскольку увеличение времени сушки, приводящее к уменьшению объема нанопор, вызывает рост интенсивности полосы при 634 нм. Во-вторых, находясь в контакте с полимерным силикатным каркасом, поверхность пор которого содержит $-\text{OH}$ -группы, $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ может взаимодействовать с поверхностной OH -группой с образованием ковалентной связи с полимерным каркасом, что может способствовать агрегации. Кроме того, в ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице интенсивность полосы поглощения при 634 нм слабо зависит от времени сушки, что может быть обусловлено меньшей концентрацией поверхностных OH -групп в порах из-за органического «ковра» из винильных групп.

В работе [31] показано, что замена хлорид-ионов на гидроксогруппы в германиевом комплексе фталоцианина вызывает снижение его устойчивости — он находится в диссоциированном состоянии, что приводит к отсутствию экранирования центрального атома противоионами и образованию агре-

гированных форм. Как следует из рис. 1, б, $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ образует димеры *H*-типа в ДМФА, чему способствуют координирующие свойства этого растворителя (появление интенсивной полосы при 630 нм). В работе [30] сделан вывод, что *Q*-полосы для мономерной и димерной форм Ge -фталоцианина имеют максимумы при 668 и 631 нм, что согласуется с нашими данными. Видно, что $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ проявляет аналогичный характер ЭСП как в органическом ПВБ-полимере (рис. 3, б, кривая 1), так и в растворе ДМФА (рис. 1, б, кривая 1). Уширенные полосы поглощения при 668 (669) и 630 (631) нм в ДМФА (в ПВБ) и их относительные интенсивности свидетельствуют о существовании в этих средах наряду с мономерами димерных форм различной структуры с достаточной концентрацией. Такое соотношение спектральных форм $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ сохраняется в гибридной органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС матрице (рис. 3, б, кривая 3). В противоположность органическим и органо-неорганическим средам в неорганической ТЭОС гель-матрице имеет место процесс дезагрегации, о чем свидетельствуют увеличение относительной интенсивности полосы мономерной формы при 682 нм, ее сужение и заметный bathochromный сдвиг на ~13 нм (рис. 3, б, кривая 2).

Что касается комплексов фталоцианина с металлами группы IIIA (Ga и Al), стабильность их мономерных форм в силикатных матрицах относительно низкая. Так, для GaOHPc (рис. 3, в) интенсивная *Q*(0–0)-полоса поглощения мономерной формы в ПВБ при 680 нм уширяется и сдвигается в коротковолновую область (~650 нм) в силикатных гель-матрицах, что свидетельствует о появлении и увеличении концентрации (по мере сушки гель-матриц) *H*-димеров. Параллельно усиливается длинноволновая полоса поглощения (область >700 нм), где проявляются *J*-агрегаты. При этом независимо от природы гель-матрицы (чистая ТЭОС или гибридная ТЭОС+ВТЭОС) мономерная форма GaOHPc практически исчезает (рис. 3, в, кривые 2 и 3).

Алюминиевый комплекс фталоцианина (AlOHPc), который образует мономерную форму с полосой поглощения в ПВБ при 677 нм (рис. 3, в, кривая 1), в силикатной ТЭОС-матрице претерпевает деструкцию. Показано, что в неорганической матрице от мономерной формы остались следовые количества и отсутствуют спектральные признаки образования агрегированных форм (кривая 2). Вместе с тем образец ТЭОС проявляет сильную люминесценцию в сине-зеленой области, которая, на наш взгляд, является причиной “провала” в спектрах поглощения при 529 нм (кривая 2). Как известно, в данной области флуоресцируют с высоким квантовым выходом дипиррометеновые соединения, на основании чего можно предположить, что в ТЭОС геле происходит деструкция фталоцианина с образованием бензопроизводных дипиррометенов. В противоположность чисто силикатной матрице в гибридной ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице ЭСП AlOHPc (кривая 3) идентичен ЭСП в растворах ДМФА и этанола (рис. 1, в), что свидетельствует о наличии в гибридной органо-неорганической силикатной матрице только мономерной формы металлокомплекса. Таким образом, получен твердый нанопористый силикатный материал, активированный мономерной формой металлофталоцианина (AlOHPc), поглощающий на границе между видимой и ближней ИК областями (~675 нм) и имеющий высокий квантовый выход флуоресценции (в жидких растворах ~0.6 [32, 33]). Границей ближней ИК области является 700 нм, но системы с более коротковолновым поглощением обычно рассматриваются как объекты данной области [34].

Закключение. Анализ электронных спектров поглощения растворов моно- и дихлорметаллофталоцианинов и измеренных ИК спектров показывает, что на стадии синтеза, выделения и очистки металлокомплексов протекает эффективный процесс их гидролиза влагой воздуха с образованием моно- и дигидроксометаллофталоцианинов, т. е. “перелигандирования” центрального иона металла. Можно сделать вывод, что у комплексов фталоцианина с металлами группы IVA наличие в первой координационной сфере центрального атома металла двух аксиальных лигандов частично защищает металлокомплекс от агрегации, в результате чего наблюдается сохранение мономерной формы в большей степени по сравнению с комплексами металлов группы IIIA в неорганической ТЭОС-матрице. В гибридной ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице только AlOHPc сохраняет мономерную форму. Показана возможность использования слаборастворимых металлокомплексов фталоцианина в качестве допантов в новых типах оптически изотропных материалов на основе органических (ПВБ) и неорганических (ТЭОС) полимеров, а также гибридных нанокompозитных ксерогелей (ТЭОС+ВТЭОС), полученных золь-гель методом. Оптически однородные и высокопрозрачные пленки и матрицы с примесью MPc могут стать основой для получения различного рода люминесцентных материалов для видимой и ближней ИК областей.

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

- [1] **A. N. Cammidge, R. J. Bushby.** In “Handbook of Liquid Crystals”, Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Vol. **2B**, Weinheim, Wiley, VCH (1998) 693—743
- [2] **M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. S. Pong.** *Coord. Chem. Rev.*, **219-221** (2001) 235—258
- [3] **S. R. Flom.** In “The Porphyrin Handbook”, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Vol. **19**, San Diego, Academic Press (2003) 179—190
- [4] **G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-Lopez, T. Torres.** *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3723—3750
- [5] **M. Bouvet.** *Anal. Bioanal. Chem.*, **384** (2006) 366—373
- [6] **A. Sorokin.** *Chem. Rev.*, **113** (2013) 8152—8191
- [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. Bonnett.** *Chemical Aspect of Photodynamic Therapy*, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publ. (2000) 199—224
- [9] **H. Ali, J. E. van Lier.** In “Handbook of Porphyrin Science”, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Vol. **4**, Singapore, World Scientific Publ. Co. (2010) 1—119
- [10] **S. M. Arabei, T. A. Pavich, K. N. Solovyov.** *J. Porph. Pht.*, **17** (2013) 636—648
- [11] **M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney.** *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 128
- [12] **А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Ключев, А. А. Соловьев.** *Журн. неорг. химии*, **17** (1972) 981—984
- [13] **C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr., T. J. Marks.** *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1539—1550
- [14] **R. D. Joyner, M. E. Kenney.** *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5790—5791
- [15] **W. Freyer, Le quoc Minh.** *Monatshefte für Chemie*, **117** (1986) 475—489
- [16] **J. W. Buchler.** In “Porphyrins and Metalloporphyrins”, Ed. K. M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1975) 157—231
- [17] Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог, Московское НПО “НИОПИК”, под ред. Е. А. Лукьянца, Черкассы, НИИТЭХИМ (1989)
- [18] **T. Fukuda, N. Kobayashi.** In “Handbook of Porphyrin Science”, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Vol. **9**, Singapore, World Scientific Publ. Co. (2010) 1—644
- [19] **E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner, D. E. Ellis, I. Fragala, F. H. Herbstein, M. A. Ratner, T. J. Marks.** *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 7748—7761
- [20] **I. Seotsanyana-Mokhosi, N. Kuznetsova, T. Nyokong.** *J. Photochem. Photobiol. A*, **140** (2001) 215—222
- [21] **Z. Ou, J. Shen, K. M. Kadish.** *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 9569—9579
- [22] **T. N. Sokolova, T. N. Lomova, S. V. Zaitseva, S. A. Zdanovich, V. E. Maizlish.** *Russ. J. Inorg. Chem.*, **53** (2008) 220—228
- [23] **G. P. Shaposhnikov, V. E. Maizlish, V. P. Kulinich.** *Russ. J. Gen. Chem.*, **75** (2005) 1480—1488
- [24] **V. Chauke, A. Ogunsipe, M. Durmuş, T. Nyokong.** *Polyhedron*, **26** (2007) 2663—2671
- [25] **M. Durmuş, T. Nyokong.** *Polyhedron*, **26** (2007) 3323—3335
- [26] **Y. Chen, Y. Araki, M. Fujitsuka, M. Hanack, O. Ito, S. M. O’Flaherty, W. J. Blau.** *Solid State Commun.*, **131** (2004) 773—778
- [27] **A. W. Snow.** In “The Porphyrin Handbook”, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Vol. **17**, San Diego, Academic Press (2003) 129—176
- [28] **И. Я. Маркова, Ю. А. Попов, Ю. Х. Шаулов.** *Журн. физ. химии*, **44** (1970) 2636—2638
- [29] **А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Ключев.** *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **15** (1972) 1190—1192
- [30] **A. R. Kane, J. F. Sullivan, D. H. Kenny, M. E. Kenney.** *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1445—1448
- [31] **Б. Д. Березин, А. С. Акопов.** *Журн. общ. химии*, **44** (1974) 1089—1093
- [32] **J. H. Brannon, D. Magde.** *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 62—65
- [33] **P. C. Martin, M. Gouterman, B. V. Pepich, G. E. Renzoni, D. C. Schindele.** *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3305—3309
- [34] **H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma.** *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 6128—6185