

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ АГРЕГАЦИИ МОЛЕКУЛ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА В НАНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ ГЕЛЬ-МАТРИЦЕ

Т. А. Павич¹, И. В. Станишевский², Д. Т. Кожич², С. В. Слонская²,
П. Н. Логвинович², С. М. Арабей^{2*}, К. Н. Соловьев¹

УДК 535.37;535.34

¹ Институт физики НАН Беларуси,
220072, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный аграрный технический университет,
220023, Минск, Беларусь; e-mail: serguei.arabei@gmail.com

(Поступила 4 мая 2020)

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства молекул 2,3,9,10,16,17,23,24-октакарбокситфталоцианина и его цинкового комплекса, внедренных в нанопористые силикатные гель-матрицы. Установлено, что на начальной стадии формирования силикатного каркаса образуются H-агрегаты исследуемых фталоцианинов. Обнаружен эффект восстановления мономерной формы цинкового комплекса в гель-матрице в процессе сушки силикатного материала. Обсуждаются причины разрушения агрегатов в ограниченном объеме наноразмерных пор матрицы.

Ключевые слова: октакарбокситфталоцианин, цинковый комплекс, золь-гель синтез, силикатная матрица, спектры поглощения и флуоресценции, мономерные и агрегированные формы.

The spectral-luminescent properties of molecules of 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxyphthalocyanine and its zinc complex embedded in nanoporous silicate gel matrices were studied. It was found that at the initial stage of the silicate framework formation, H-aggregates of the studied phthalocyanines are formed. The effect of the monomeric form recovery of the zinc complex in the gel matrix during the drying of silicate material was discovered. The reasons for the destruction of aggregates in a limited volume of nanoscale matrix pores are discussed.

Keywords: octacarboxyphthalocyanine, zinc complexe, sol-gel synthesis, silicate matrix, absorption and fluorescence spectra, monomeric and aggregated forms.

Введение. Расширение круга практических применений фталоцианинов может быть реализовано путем изменения их структуры — модификацией бензольных фрагментов фталоцианинового кольца боковыми функциональными заместителями и/или дополнительным подбором центрального атома металла, вступающего в координацию с фталоцианиновым макроциклом (образование металлокомплексов), а также связыванием с центральным атомом металла различных аксиальных лигандов. В [1—5] показано, что присоединение восьми COOH-групп в *орто*-положения бензольных колец фталоцианина (образование свободного основания 2,3,9,10,16,17,23,24-октакарбокситфталоцианина (H₂(COOH)₈Фц) или его металлокомплекса (M(COOH)₈Фц)) существенно увеличивает растворимость соединений в воде и других растворителях. Исследования октакарбокситфталоцианинов как потенциальных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [6, 7], или как агентов, обладающих высокой каталитической и фотокаталитической активностью [5, 8], стимулированы их интенсивным поглощением в фототерапевтическом окне (600—800 нм), а также указанной выше способностью

SPECTRAL MANIFESTATION OF THE AGGREGATION OF MOLECULES OF OCTACARBOXYPHTHALOCYANINE AND ITS ZINC COMPLEX IN A NANOPOROUS SILICATE GEL MATRIX

T. A. Pavich¹, I. V. Stanishevsky², D. T. Kozhich², S. V. Slonskaya², P. N. Logvinovich², S. M. Arabei^{2*}, K. N. Solovyov¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; ² Belarusian State Agrarian and Technical University, Minsk, 220023, Belarus; e-mail: serguei.arabei@gmail.com)

образования водных растворов как наиболее близких к физиологическим. Вместе с тем в растворах может иметь место нежелательное для подобных применений явление — образование агрегатов фталоцианинов за счет нековалентных сил притяжения двух или более молекул мономера. Фотоэлектрохимические исследования [9, 10] показали, что $M(\text{COOH})_8\text{Фц}$ в твердом состоянии, адсорбированные на поверхности тонкой нанопористой пленки ZnO , могут выполнять роль фотосенсибилизаторов в фотовольтаических ячейках. Тонкая композитная пленка, содержащая слои $\text{Cu}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и органического полимера, проявляет оптическую нелинейность третьего порядка [11] и может быть использована в оптоэлектронике. Исследования спектрально-люминесцентных свойств $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$, нанесенного на золотую поверхность в виде пленок [12] или ковалентно связанного с поверхностью магнитных наночастиц Fe_3O_4 [13], а также спектральные проявления его взаимодействия с аминокислотами и альбумином [14] могут также найти полезные практические применения. В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства и структурные изменения $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$, внедренные в объемные твердотельные нанопористые силикатные гель-матрицы.

Объекты исследования и методика эксперимента. $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и его цинковый комплекс $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ синтезированы и очищены в ГНЦ “НИОПИК” (Москва, Россия) по методикам [7, 15] в рамках научного сотрудничества.

Силикатные объемные гель-матрицы, активированные октакарбокситфалоцианинами, получены по методике [16], т. е. путем гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (ТЭОС) в водно-спиртовой среде с молярным соотношением компонентов реакционной смеси ТЭОС:этанол:вода:формамид = 1:5:5:5. Для синтеза использован коммерческий ТЭОС (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Для ускорения процесса гидролиза в реакционную смесь добавлено ~0.1 моль соляной кислоты с последующим перемешиванием в течение 4 ч до образования однородного раствора (начала стадии гидролиза). Для гидролиза реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут. Приготовленную реакционную смесь, имеющую исходную кислую реакцию среды (рН ~ 4), разливали в пластиковые кюветы и добавляли насыщенные растворы $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ в диметилформамиде (ДМФА). Выбор ДМФА обусловлен его высокой растворимостью в водно-спиртовой среде. Кюветы плотно закрывали герметизирующей пленкой Parafilm M и оставляли при комнатной температуре в темноте. В течение 5 сут формировался твердый ксерогель (стадия поликонденсации): образовывался силикатный каркас, в поры которого внедрялись примесные молекулы фталоцианинов. С целью удаления из нанопор гель-материалов жидких компонентов (воды, этанола, ДМФА) в покрывающей пленке формировали отверстие диаметром ~1 мм и гель-матрицы длительное время (до 60 сут) выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс сушки приводил к заметному сжатию объема геля, в результате чего силикатные матрицы претерпевали усадку до 50—70 % от исходного объема.

Измерения электронных спектров поглощения (ЭСП) проведены на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). Спектры флуоресценции получены при возбуждении импульсным излучением полупроводникового лазерного диода (аналог SANYO DL4146-101S, $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм) и детектировании излучения с использованием ФЭУ (PM943-02, Hamamatsu, Япония). Спектрально-люминесцентные измерения выполнены при комнатной температуре.

Для оптимизации геометрической структуры молекул $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ в основном S_0 -состоянии использован полуэмпирический квантово-химический метод AM1 из химического программного пакета HyperChem (Hypercube, Inc.). Геометрию считали оптимизированной, когда изменение полной энергии структуры после последовательных шагов расчета не превышало 0.01 ккал/моль.

Результаты и их обсуждение. Оптимизированные структуры молекул $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ имеют плоскостное строение фталоцианинового макроцикла. На рис. 1, а показана оптимизированная геометрия $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$. В молекуле $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ атом цинка находится практически в плоскости макроцикла и, как показано в [14], может выходить из плоскости в случае присоединения аксиального лиганда. Плоскости восьми карбоксильных заместителей на периферии четырех бензольных колец ориентированы под углом к плоскости макроцикла (некомпланарное строение, рис. 1, б), что также отмечено в [5, 14]. В силу асимметрии строения COOH -группы карбоксильные заместители могут по-разному ориентироваться относительно друг друга (однотипно или противоположным образом), что приводит к образованию множества поворотных изомеров (конформеров) $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$, в которых угол наклона плоскостей, содержащих карбоксигруппы, к плоскости макроцикла принимает разные, но фиксированные значения (от 25° до 50°). Можно полагать, что экспе-

риментальные образцы содержат смесь таких изомеров, на рис. 1 представлена структура одного из возможных изомеров $H_2(COOH)_8Фц$. Как показывают расчеты, полные энергии молекул возможных поворотных изомеров $H_2(COOH)_8Фц$ практически не различаются ($E_i = -9993.15 \pm 0.40$ ккал/моль). Известно, что в молекулах карбоновых кислот, которыми являются октакарбоксифталоцианины, возрастает полярность связи O–H карбоксильной группы, увеличивая эффективный положительный заряд (δ^+) на атоме водорода, а на атоме кислорода C=O-связи формируется эффективный отрицательный заряд (δ^-). Это способствует образованию как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей COOH-групп и существенно влияет на спектрально-люминесцентные свойства октакарбоксифталоцианинов.

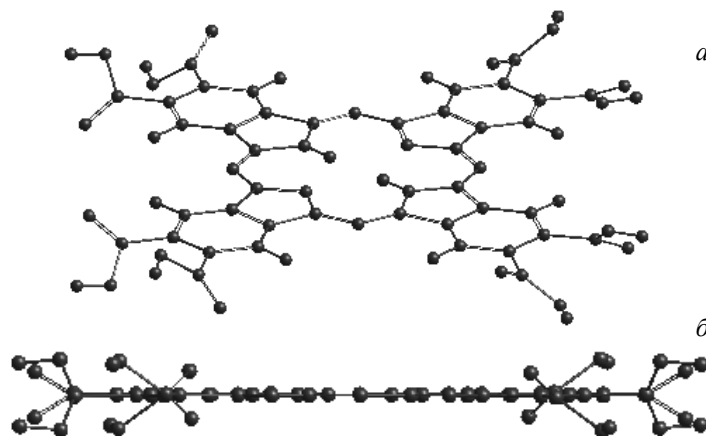


Рис. 1. Трехмерное изображение оптимизированной геометрии одного из пространственных изомеров $H_2(COOH)_8Фц$ (а) и ее проекции на плоскость, перпендикулярную плоскости макроцикла (б)

Исследование процессов межмолекулярных взаимодействий октакарбоксифталоцианинов в силикатных ТЭОС гель-матрицах (образование агрегатов) выполнено на основе анализа спектрального положения длинноволновых полос поглощения (Q -полос), их интенсивностей и полуширин как параметров, наиболее чувствительных к состоянию π -электронной системы сопряжения макроцикла. На рис. 2 показана длинноволновая область ЭСП $H_2(COOH)_8Фц$ и $Zn(COOH)_8Фц$ в ДМФА и ТЭОС гель-матрицах после 5, 30 и 60 сут сушки.

ЭСП свободного основания $H_2(COOH)_8Фц$ в ДМФА (рис. 2, а, кривая 1) имеет две близко расположенные интенсивные полосы при 714 и 691 нм (с плечом при 683 нм), которые соответствуют двум электронным $S_0 \rightarrow S_1$ - и $S_0 \rightarrow S_2$ -переходам (Q_x - и Q_y -компоненты, симметрия сопряженной системы D_{2h}). $Zn(COOH)_8Фц$ в ДМФА (рис. 2, б, кривая 1) имеет одну интенсивную полосу при 697 нм, что указывает на повышение симметрии сопряженной системы до D_{4h} и вырождение S_1 - и S_2 -состояний. С коротковолновой стороны от этих полос наблюдаются намного менее интенсивные вибронные полосы (область 610–670 нм). Эти данные согласуются с литературными для $H_2(COOH)_8Фц$ [2] и $Zn(COOH)_8Фц$ [3, 12] в ДМФА. Батохромный сдвиг длинноволновых полос относительно полос соответствующих незамещенных фталоцианинов (например, в ДМФА от 670 нм ($ZnФц$) [5] до 697 нм ($Zn(COOH)_8Фц$)) объясняется главным образом возникновением мезомерного эффекта — смещение электронной плотности цепи π -сопряжения макроцикла на электроотрицательные COOH-группы. Возможный эффект непосредственного сопряжения непланарно расположенных карбоксильных заместителей с макроциклом представляется слабым и можно утверждать, что он играет второстепенную роль в батохромном смещении полос. Отметим, что полуширина Q_x -полосы $H_2(COOH)_8Фц$ ($\Delta\nu_{714} \approx 430$ $см^{-1}$) близка к полуширине Q -полосы $Zn(COOH)_8Фц$ ($\Delta\nu_{697} \approx 440$ $см^{-1}$). Спектральные свойства $H_2(COOH)_8Фц$ и $Zn(COOH)_8Фц$ являются доказательством молекулярного (мономерного) состояния веществ в растворах ДМФА. В [17] сделан вывод, что ДМФА, характеризующийся высокой диэлектрической проницаемостью, способствует обратимой диссоциации COOH-групп ($-COOH \leftrightarrow -COO^- + H^+$), электростатическое отталкивание которых ($-COO^-$) превалирует над хромофор-хромофорным π - π -взаимодействием, что и является причиной существования карбоксизамещенных фталоцианинов в ДМФА в мономерной форме.

При внедрении $H_2(COOH)_8Фц$ и $Zn(COOH)_8Фц$ в ТЭОС гель-матрицы их ЭСП после 5 сут сушки претерпевают существенные изменения (рис. 2, кривые 2): спектральные полосы смещаются гипсо-

хромно относительно полос мономерных форм и существенно уширяются с уменьшением интенсивности поглощения. Гипсохромный сдвиг спектра $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (от 714 нм в ДМФА до 621 нм в ТЭОС) и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (от 697 нм в ДМФА до 635 нм в ТЭОС) сопровождается уширением полос до $\Delta\nu_{621} \approx 2000 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{635} \approx 2100 \text{ см}^{-1}$ (возможно проявление вклада неоднородного уширения полос поглощения). На этой стадии сушки ТЭОС-матриц в ЭСП в области 700 нм проявляются слабые полосы остаточного количества исходной мономерной формы.

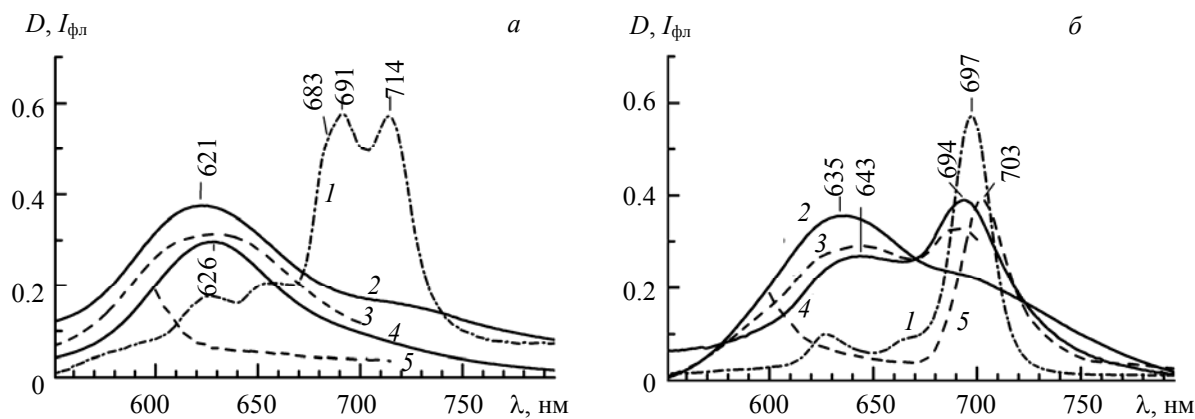


Рис. 2. ЭСП $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (а) и ЭСП $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (б) в ДМФА (1) и в ТЭОС гель-матрице после 5 (2), 30 (3) и 60 сут сушки (4); 5 — спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$) $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (а) и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (б) в ТЭОС гель-матрице после 60 сут сушки

Увеличение времени сушки активированных гель-матриц вплоть до 60 сут по-разному влияет на ЭСП. Так, ЭСП $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ с увеличением времени сушки ТЭОС-образца (рис. 2, а, кривые 3 и 4) сохраняет однополосный вид с незначительным bathochromic сдвигом (на $\sim 5 \text{ нм}$) максимума до 626 нм и сужением полуширины полосы до $\Delta\nu_{626} \approx 1800 \text{ см}^{-1}$. ЭСП $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ с увеличением времени сушки проявляет принципиально иное поведение: в спектральной области мономерной формы усиливается полоса при 694 нм с $\Delta\nu_{694} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность коротковолновой полосы уменьшается со смещением максимума до 643 нм (рис. 2, б, кривые 3 и 4). Трансформация ЭСП $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ характеризуется наличием изобестических точек, что свидетельствует о присутствии в ТЭОС-матрице двух спектральных форм. Возбуждение фталоцианинов в ТЭОС-матрицах, подверженных 60-суточной сушке, излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$ показывает, что флуоресцентное свечение отсутствует у $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ (рис. 2, а, кривая 5), тогда как $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ имеет интенсивную полосу флуоресценции с максимумом при 703 нм и $\Delta\nu_{703} \approx 550 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б, кривая 5). Поскольку флуоресценция мономерных форм $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ в растворах способна эффективно возбуждаться излучением используемого лазера, ее отсутствие для $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ в ТЭОС-матрице при наличии интенсивного излучения самой матрицы при $\lambda < 620 \text{ нм}$ свидетельствует об отсутствии мономерной формы в противоположность $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$ в ТЭОС-матрице, где наблюдается флуоресценция его мономеров и интенсивное свечение силикатной матрицы.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств исследуемых фталоцианинов в ТЭОС гель-матрицах позволил сделать ряд выводов о причинах их разного поведения для $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$ и $\text{Zn}(\text{COOH})_8\text{Фц}$.

На ранних стадиях низкотемпературного процесса гидролиза и поликонденсации ТЭОС происходит формирование трехмерного полимерного каркаса (нанопористого материала) за счет соединения атомов кремния силоксановыми связями ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). В результате неполной поликонденсации молекулярных единиц ТЭОС поверхность нанопор может содержать множество силанольных групп ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), связанных с каркасом. Часть силанольных групп может подвергаться диссоциации (отщеплению протона H^+), и тогда на поверхности нанопор появляются центры отрицательного заряда ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$).

Молекулы $\text{H}_2(\text{COOH})_8\text{Фц}$, расположенные в нанопорах ТЭОС гель-матрицы, заполненных кислой водно-спиртовой средой, находятся в агрегированном состоянии, о чем свидетельствует наличие уширенной полосы поглощения при 621 нм (рис. 2, а, кривая 2), гипсохромно смещенной относи-

тельно поглощения “следов” мономера (700—730 нм). Аналогичные спектральные и структурные изменения наблюдались для $H_2(COOH)_8Фц$ в воде при понижении pH до 2—5 [4, 15] и указывали на образование H-агрегатов (со структурой face-to-face) из двух или более молекул. Отсутствие флуоресценции $H_2(COOH)_8Фц$ в силикатной матрице является подтверждением такого типа агрегации (рис. 2, а, кривая 5). Механизм агрегации H-типа карбоксифталоцианинов в первую очередь связывается с π - π -взаимодействием смежных макроциклов. Для $H_2(COOH)_8Фц$ в кислых водных средах (даже при низких концентрациях H^+) H-агрегация инициируется смещением равновесия в сторону нейтрализации заряда диссоциированных $-COO^-$ -групп [17] и, как следствие, дополнительным процессом образования водородных связей между внеплоскостными $COOH$ -группами соседних молекул [18], что приводит к образованию “столбopodobных” (“колонноподобных”) агрегированных структур.

За агрегацию $H_2(COOH)_8Фц$ в силикатных гель-матрицах могут отвечать и другие процессы. Как видно из рис. 2, а (кривая 3), с увеличением времени сушки до 30 сут наблюдается уширение полосы поглощения H-агрегата, что связано с образованием не только таких димеров, но и более сложных агрегатов как результата уменьшения объема нанопор матрицы и возрастания локальной концентрации фталоцианина. Дальнейшее испарение растворителей и усадка геля (сушка до 60 сут) приводят к эффективному контакту молекул $H_2(COOH)_8Фц$ с силикатным каркасом. В результате может образоваться водородная связь между атомом карбонильного кислорода карбоксильной группы и поверхностными силанольными группами нанопор ($C=O...HO-Si\equiv$) и/или между гидроксилом карбоксильной группы и поверхностными центрами отрицательного заряда ($C-OH...^-O-Si\equiv$), что способствует адсорбции флуорофоров на поверхности нанопор, стабилизации и сохранению агрегатного состояния. Незначительное батохромное смещение максимума полосы поглощения агрегата и ее сужение (рис. 2, а, кривая 4) свидетельствуют об изменении локального окружения примесных молекул в нанопорах матрицы со временем сушки материала, т. е. о возможном уменьшении неоднородного уширения.

Гипсохромно смещенный ЭСП $Zn(COOH)_8Фц$ в ТЭОС гель-матрице после 5 сут сушки (рис. 2, б, кривая 2) свидетельствует, как и в случае $H_2(COOH)_8Фц$, об образовании агрегатов H-типа. В [19] установлено, что карбоксильные группы $Zn(COOH)_8Фц$ смещают электронную плотность от центральных атомов азота фталоцианинового макроцикла, ослабляя связи $Zn^{2+} \leftarrow N$ и увеличивая остаточный положительный заряд на центральном ионе Zn^{2+} и, соответственно, увеличивая координационную способность центрального иона металла. В этой ситуации полярные апротонные молекулы ДМФА, введенные в реакционную золь-гель смесь в качестве растворителя металлокомплекса фталоцианина сольватируют катион Zn^{2+} , выполняя роль аксиального лиганда (результат координации катионов Zn^{2+} с карбонильным атомом кислорода ДМФА). При этом объемный осевой лиганд увеличивает расстояние между смежными плоскостями агрегированных макроциклов, ослабляя межмолекулярное π - π -взаимодействие.

Можно утверждать, что связь агрегатов H-типа $Zn(COOH)_8Фц$ с поверхностью нанопор ТЭОС гель-матрицы объясняет изменение их спектральных характеристик с увеличением времени сушки (рис. 2, б, кривые 3 и 4). Испарение молекул растворителей, в том числе ДМФА, из нанопор матрицы приводит к разрушению агрегатов со структурой осевого экстралиганда и образованию мономерных форм, фиксированных на поверхности нанопор на удаленном расстоянии друг от друга. В итоге предполагаем, что молекулы ДМФА играют в наблюдаемом явлении двойственную роль: способствуют сначала образованию агрегатов, а затем их разрушению. Такой механизм подтверждает, с одной стороны, наличие изобестических точек в ЭСП (рис. 2, б) при переходе комплекса $Zn(COOH)_8Фц$ из агрегированного состояния в мономерное в процессе сушки ТЭОС гель-матрицы, с другой — появление флуоресценции после дезагрегации металлокомплекса фталоцианина (рис. 2, б, кривая 5) является свидетельством образования мономерной флуоресцентной формы. Отметим, что восстановление мономерной формы $Zn(COOH)_8Фц$ в процессе сушки нанопористой силикатной гель-матрицы протекает в ограниченном объеме наноразмерных пор матрицы, т. е. в химическом нанореакторе, где индуцируются процессы образования водородных связей между каркасом и молекулами примеси. Предлагаемый выше механизм дезагрегации принципиально отличается от механизма [20], в котором дезагрегация $Zn(COOH)_8Фц$ обусловлена изменением pH буферных водных растворов.

Заключение. Исследования нацелены на поиск возможностей использования фталоцианинов в составе функциональных твердотельных материалов для оптических приложений. Как правило, молекулы данного класса соединений, внедренные в твердотельные активируемые среды, проявляют устойчивую тенденцию к агрегации, вызывающую сильное тушение флуоресценции и размывание

спектра поглощения, что отрицательно влияет на прикладные свойства этих соединений и приводит к резкому ограничению их практических применений.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства молекул октакарбокситфаллоцианина и его цинкового комплекса, внедренных в силикатные гель-матрицы. Установлено, что на начальной стадии формирования силикатного каркаса имеет место Н-агрегация фталоцианинов, на что указывает гипсохромное смещение длинноволновых полос поглощения и отсутствие флуоресценции агрегатов. Показано, что $Zn(COOH)_8Фц$ в ТЭОС гель-матрице восстанавливает мономерную форму в процессе длительной сушки материала при комнатной температуре. Причинами разрушения изначально образованных агрегатов $Zn(COOH)_8Фц$ являются процесс взаимодействия карбоксильных групп фталоцианина с поверхностью нанопор силикатного каркаса и последующая реакция удаления аксиальных ДМФА лигандов в процессе сушки, что и приводит к эффекту восстановления мономерных молекул, фиксированных на поверхности нанопор на удаленном расстоянии друг от друга. Агрегированная Н-форма для безлигандных молекул $H_2(COOH)_8Фц$ со временем сушки сохраняется, что является результатом более сильного π - π -взаимодействия близко расположенных смежных плоских макроциклов.

Высокопрозрачные однородные и люминесцирующие силикатные гель-матрицы активированные $Zn(COOH)_8Фц$ могут быть использованы как перспективные материалы в оптических устройствах для диапазона длин волн, примыкающего к ближней ИК области.

- [1] Л. И. Соловьева, Г. Ф. Барсукова, О. Л. Лебедев, О. Л. Калия, Е. А. Лукьянец. Журн. прикл. спектр., **26**, № 4 (1977) 753—754 [L. I. Solov'eva, G. F. Barsukova, O. L. Lebedev, O. L. Kaliya, E. A. Luk'yanets. J. Appl. Spectr., **26** (1977) 544—545]
- [2] D. Wöhrle, G. Meyer, B. Wahl. Makromol. Chem., **181**, N 10 (1980) 2127—2135
- [3] В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, Ф. П. Снегирева, Е. Е. Колесникова, Р. П. Смирнов. Изв. вузов. Химия и хим. технол., **33**, № 1 (1990) 70—74
- [4] A. Suchan, J. Hurek, W. Waclawek, J. Nackiewicz, K. Ejsmont. Polish J. Chem., **73**, N 12 (1999) 2013—2025
- [5] Г. П. Шапошников, В. Е. Майзлиш, В. П. Кулинич. Журн. общей химии, **75**, № 9 (2005) 1553—1562
- [6] N. Malinga, O. Dolotova, R. Bulgakov, E. Antunes, T. Nyokong. Dyes Pigm., **95**, N 3 (2012) 572—579
- [7] Г. Н. Ворожцов, Н. И. Казачкина, Ю. М. Лужков, Н. А. Кузнецова, Е. А. Лукьянец, С. А. Михаленко, Е. В. Печерских, Л. И. Соловьева, В. И. Чиссов, Р. И. Якубовская. Окта-4,5-карбокситфаллоцианины как фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии, патент РФ № 2193563, заявл. 11.02.2000, опубл. 27.11.2002
- [8] O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets, G. N. Vorozhtsov. J. Porph. Phtal., **3**, N 7 (1999) 592—610
- [9] M. Idowu, T. Loewenstein, A. Hastall, T. Nyokong, D. Schlettwein. J. Porph. Phtal., **14**, N 3 (2010) 142—149
- [10] N. Masilela, N. Nombona, T. Loewenstein, T. Nyokong, D. Schlettwein. J. Porph. Phtal., **14**, N 11 (2010) 985—992
- [11] C. He, Y. Wu, G. Shi, W. Duan, W. Song, Y. Song. Org. Electron., **8**, N 2-3 (2007) 198—205
- [12] V. Gadenne, M. Bayo-Bangoura, L. Porte, L. Patrone. J. Coll. Interface Sci., **359**, N 1 (2011) 47—55
- [13] P. Modisha, T. Nyokong, E. Antunes. J. Mol. Catal. A: Chem., **380** (2013) 131—138
- [14] M. Kliber, M. A. Broda, J. Nackiewicz. Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc., **155** (2016) 54—60
- [15] N. A. Kuznetsova, E. N. Shevchenko, D. A. Makarov, L. K. Slivka, L. I. Solovyova, O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets. J. Porph. Phtal., **16** (2012) 1244—1251
- [16] Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **85**, № 1 (2018) 5—13 [T. A. Pavich, S. M. Arabei, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **85** (2018) 1—8]
- [17] Н. Ш. Лебедева, О. В. Петрова, А. И. Вьюгин, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников. Опт. и спектр., **94** (2003) 989—992
- [18] N. V. Usoltseva, V. V. Vykova, N. M. Kormilitsyn, G. A. Ananieva, V. E. Maizlish. Il Nuovo Cimento, **12** (1990) 1237—1242
- [19] О. В. Петрова, Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников. Коорд. химия, **32** (2006) 771—774
- [20] A. Suchan, J. Nackiewicz, Z. Hnatejko, W. Waclawek, S. Lis. Dyes Pigm., **80** (2009) 239—244