

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ФЕНИЛТИОЗАМЕЩЕННОГО АI-ФТАЛОЦИАНИНА В НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

С. М. Арабей^{1*}, Т. А. Павич², И. В. Станишевский¹, С. Crépin³

УДК 535.37

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-145-152>

¹ Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь; e-mail: serguei.arabei@gmail.com

² Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Орсейский институт молекулярных наук, Франция

(Поступила 5 января 2022)

Исследованы спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции фенилтио-замещенного АI-фталоцианина в растворах, поливинилбутиральной пленке и силикатных гель-матрицах при комнатной температуре. Установлено, что мономерные флуоресцирующие формы примесных молекул образуются не только в этаноле и поливинилбутирале, но и в неорганической и органо-неорганической силикатных матрицах, окрашенных методом прямого золь-гель синтеза. Показано, что при окраске тетраэтоксисилановой матрицы методом пропитки образуются нефлуоресцирующие агрегаты, предположительно, H-типа. Полученные твердотельные силикатные матрицы могут быть использованы как многоцелевые люминесцентные материалы для ближней ИК-области.

Ключевые слова: фенилтиозамещенный АI-фталоцианин, спектры поглощения и флуоресценции, органический полимер, силикатные матрицы, агрегаты.

The absorption, fluorescence, and fluorescence excitation spectra of phenylthio-substituted Al-phthalocyanine in solutions, polyvinyl butyral films, and silicate gel matrices were studied at room temperature. It was found that monomeric fluorescent forms of impurity molecules are formed not only in ethanol and polyvinyl butyral, but also in inorganic and organo-inorganic silicate matrices colored by direct sol-gel synthesis. It was shown that when the tetraethoxysilane matrix is stained by the impregnation method, non-fluorescent aggregates, presumably of the H-type, are formed. The obtained solid silicate matrices can be used as multipurpose luminescent materials for the near-IR region.

Keywords: phenylthio-substituted Al-phthalocyanine, absorption and fluorescence spectra, organic polymer, silicate matrices, aggregates.

Введение. Фталоцианины (Фц) — синтетические красители, которые по своим структурным и спектрально-люминесцентным свойствам близки к порфиринам. Обладая высокой термической, химической и фотохимической стабильностью, Фц не только применяются как традиционные светостойкие пигменты и красящие вещества, но и широко используются во многих современных практических и технологических приложениях, таких как медицина, электроника, солнечная энергетика, нелинейная оптика и др. [1, 2].

SPECTRAL AND AGGREGATION PROPERTIES OF PHENYLTHIO-SUBSTITUTED AI-PHTHALOCYANINE MOLECULES IN NANOPOROUS SILICATE MATRICES

S. M. Arabei^{1*}, T. A. Pavich², I. V. Stanishevsky¹, C. Crépin³ (¹ Belarusian State Agrarian and Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: serguei.arabei@gmail.com; ² B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ³ Institute des Sciences Moléculaires d'Orsay, France)

* Автор, с которым следует вести переписку.

Расширение практических применений Фц зависит от их способности образовывать комплексы с металлами, а также от присутствия периферийных объемных заместителей, которые увеличивают их растворимость во многих растворителях. Одним из таких производных Фц является алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного фталоцианина — тетра-(3-фенилтио)-фталоцианин гидроксид алюминия ((PhS)₄-PcAlOH), синтез которого описан в [3]. Обладая высоким квантовым выходом образования триплета ($\phi_T \approx 70\%$ в ДМСО), соединение имеет перспективы использования в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии (ФДТ) и диагностики онкологических заболеваний [4]. Поскольку (PhS)₄-PcAlOH обладает высокой гидрофобностью, для образования его растворов, близких к физиологическим, и возможности внутривенного введения этого ИК-фотосенсибилизатора разработана его липосомальная форма на основе липидов (Тиосенс) [5]. Показано, что липосомальная лекарственная форма Тиосенс обладает достаточно высоким уровнем и высокой селективностью накопления в опухоли и может эффективно использоваться в ФДТ [6, 7]. Поглощение и флуоресценция в ближнем ИК-диапазоне (700—850 нм), где естественное поглощение биологических тканей минимально, открывают возможности использования (PhS)₄-PcAlOH для флуоресцентной диагностики онкологических заболеваний [8]. С аналогичными целями соединение применяется для визуализации распределения опухоли методами поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS) и фототермического нагрева [9]. Согласно [10], (PhS)₄-PcAlOH можно одновременно применять в терапии и диагностике (тераностике), т. е. рассматривать его как одно из светочувствительных тераностических веществ.

Кроме того, фталоцианиновый комплекс исследован в составе солнечной ячейки как компонент, адсорбированный на TiO₂-нанокристаллическом пленочном электроде, обеспечивающий сенсибилизацию фотоиндуцированного переноса электронов в ближней ИК-области [11], а также использован в качестве компонента многопереходных полимерных солнечных элементов [12]. Отметим, что во многих практических областях (оптике, оптоэлектронике и др.) применяют твердотельные материалы, допированные мономерными формами металлофталоцианинов. В литературе представлены спектральные исследования молекул (PhS)₄-PcAlOH только в обычной [13] и растянутой [14] пленках поливинилового спирта. Это стимулирует поиск новых твердотельных матриц, способных сохранять мономерную (флуоресцирующую) форму (PhS)₄-PcAlOH, а также требует изучения структуры и свойств систем молекула макрогетероцикла—окружающая среда.

В настоящей работе исследована возможность внедрения молекул (PhS)₄-PcAlOH в мономерной форме в органическую полимерную пленку, а также в объемные силикатные матрицы с повышенной механической и световой прочностью.

Объекты исследования и методика эксперимента. Фенилтиозамещенный Al-фталоцианин приобретен у компании Aldrich Chemical Company как тетра-(3-фенилтио)-фталоцианин алюминия хлорид ((PhS)₄-PcAlCl) и использован без дополнительной очистки. Как показано в [15], на стадиях синтеза и очистки металлофталоцианинов, а также приготовления рабочих растворов имеет место эффективное замещение анионных лигандов Cl⁻ центрального иона металла на OH-группы, т. е. происходит их гидролиз при использовании неосушенных растворителей. Полагаем, что и в рассматриваемом случае имеет место аналогичный процесс “перелигандирования” центрального иона алюминия, поэтому в настоящей работе исследуемый Фц обозначен (PhS)₄-PcAlOH.

В качестве органического полимера как твердотельной матрицы для внедрения (PhS)₄-PcAlOH выбран синтетический полимер — поливинилбутираль (ПВБ). Образцы на основе ПВБ в виде тонких оптически прозрачных пленок, окрашенных Фц, изготовлены методом полива из этанольного раствора пленкообразующего полимера на стеклянную горизонтальную подложку с последующей сушкой. Толщина пленок регулировалась количеством повторных поливов (типично 3—4) и составляла 100—500 мкм.

Объемные неорганические (на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС)) и смешанные органо-неорганические (на основе смеси ТЭОС и винилтриэтоксисилана (ВТЭОС)) гель-матрицы синтезированы золь-гель методом. ТЭОС и ВТЭОС (Sigma-Aldrich) не подвергались дополнительной очистке. Методика золь-гель синтеза силикатных матриц описана в [15].

Активация силикатных матриц осуществлялась двумя методами — прямой золь-гель синтез матриц из реакционного раствора, содержащего молекулы (PhS)₄-PcAlOH, и пропитка готовой нанопористой силикатной матрицы раствором Фц. При активации первым методом в исходную реакционную смесь, разлитую в пластиковые кюветы, добавлялись разные объемы насыщенного раствора (PhS)₄-PcAlOH в ДМФА для получения образцов с разной концентрацией примеси. Кюветы гермети-

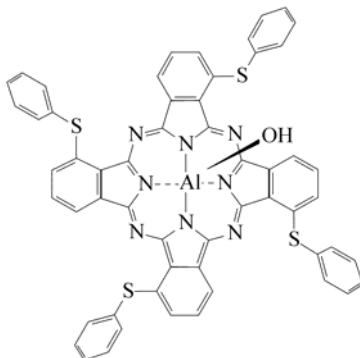
зировались пленкой Parafilm M и хранились при комнатной температуре в темноте. В течение двух суток формировался силикатный каркас ксерогеля (стадия поликонденсации), поры которого заполнены раствором $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. С целью удаления из полученных гель-материалов жидких компонентов (воды, этанола, ДМФА) в пленке формировалось небольшое отверстие и синтезированные окрашенные ТЭОС и ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицы длительное время (~100 сут) выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс сушки приводил к заметному уменьшению объема геля, в результате чего матрицы претерпевали усадку до ~35 % от исходного объема. Во втором методе синтезировались “чистые” нанопористые гель-матрицы, которые затем пропитывались этанольным раствором $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ и высушивались при комнатной температуре для удаления этанола из нанопор.

Измерения электронных спектров поглощения проводились на спектрофотометре РВ 2201В (“Солар”, Беларусь), спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции — на спектрофлуориметре СМ 2203 (“Солар”, Беларусь) при комнатной температуре.

Для оптимизации геометрической структуры молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ 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. Тетра-(3-фенилтио)-фталоцианин гидроксиалюминий содержит ион Al^{3+} в пентакоординированном состоянии: четыре координационные связи образованы атомами азота фталоцианинового макроцикла, а пятая связь — атомом кислорода гидроксильной группы, расположенной в осевом положении вне фталоцианинового кольца. Это экспериментально подтверждено данными ЯМР, свидетельствующими о наличии в структуре исследуемого Фц дополнительной экстракоординирующей ОН-группы [16].

Оптимизированная структура молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$



подтверждает плоскостное строение фталоцианинового макроцикла. Планарность макроцикла не нарушается при координации иона алюминия, поскольку радиус иона Al^{3+} не превышает расстояния от координирующего атома азота до центра “окна”. Четыре фенилтиозаместителя на бензольных кольцах не лежат в плоскости макроцикла, а симметрично ориентированы преимущественно по одну сторону макроцикла, образуя пространственный *цис*-изомер. При этом двугранный угол между плоскостью любого фенильного кольца и плоскостью макроцикла составляет ~52°.

Спектры поглощения растворов $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле, ДМСО и ДМФА имеют идентичную структуру с незначительным (до 10 нм) смещением полос. На рис. 1, а (кривая 1) представлен спектр поглощения в этаноле, который имеет характерный вид спектров поглощения металлофталоцианинов. Интенсивная $Q(0-0)$ -полоса при 726 нм ($\Delta\nu \approx 520 \text{ см}^{-1}$) соответствует переходам в дважды вырожденное электронное состояние. Более слабые полосы в области 600—700 нм являются генетическими ей электронно-колебательными полосами. Полосу в ближней УФ-области при 341 нм ($B(0-0)$ -полосу) по аналогии с металлопорфиринами называют полосой Core. Поглощение в области 400—500 нм соответствует $n-\pi^*$ -переходам, ориентированным почти перпендикулярно плоскости макроцикла [17], с полосами очень низкой интенсивности. Спектр флуоресценции в этаноле (кривая 2) при монохроматическом возбуждении в полосу Core ($\lambda_{\text{возб}} = 342 \text{ нм}$) имеет интенсивную $0-0$ -полосу с максимумом при 739 нм ($\Delta\nu \approx 500 \text{ см}^{-1}$) и слабую электронно-колебательную полосу в области ~817 нм. Такое распределение интенсивности в спектре флуоресценции приводит к нарушению зеркальной симметрии со спектром поглощения в области $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода, что может свиде-

тествовать о перестройке молекулы в S_1 -состоянии. Несимметричный контур 0–0-полосы флуоресценции указывает на незначительную реабсорбцию в растворе с $D \approx 0.4$ при 726 нм. Подобие спектра поглощения со спектром возбуждения флуоресценции (кривая 3) свидетельствует о чистоте изучаемого ФЦ. Анализ спектров растворов $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле подтверждает, что молекула имеет симметрию, близкую к D_{4h} , несмотря на то что оптимизированная геометрия относится к точечной группе более низкой симметрии. Спектрально-люминесцентные характеристики $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле качественно коррелируют с его характеристиками в ДМСО [4] и биологической ткани [8].

Результатом симметричного присоединения четырех фенилтиозаместителей к фталоцианиновому макроциклу является смещение длинноволновой полосы поглощения в область, примыкающую к ближнему ИК-диапазону. Например, $Q(0-0)$ -полоса в этаноле смещается от 670 нм для PcAlCl [18] до 726 нм для $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, в ДМФА — от 672 нм [19] до 719 нм, в ДМСО — от 683 нм [20] до 737 нм. Как видно, батохромное смещение $Q(0-0)$ -полосы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в разных растворителях достигает в среднем ~ 50 нм (~ 1000 cm^{-1}).

Переход от жидких растворов к твердой органической полимерной пленке ПВБ, окрашенной $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, не изменяет вида спектра поглощения (рис. 1, б, кривая 1). Батохромный сдвиг полосы $Q(0-0)$ в ПВБ на ~ 12 нм по сравнению с этанольным раствором согласуется с батохромным сдвигом полосы в пленке поливинилового спирта (~ 729 нм) [13, 14]. Отметим, что внедрение красителя в жесткую матрицу поливинилового спирта изменяет форму спектра поглощения, указывая на образование заметного количества агрегатов [13], хотя в эластичной растянутой пленке этого полимера агрегация незначительна [14]. В ПВБ полуширина 0–0-полосы поглощения ~ 570 cm^{-1} , а 0–0-полосы флуоресценции 600 cm^{-1} , что заметно больше, чем в этанольном растворе. Это связано с образованием в ПВБ как минимум двух примесных центров, что подтверждают спектры возбуждения флуоресценции (кривые 3 и 4) и спектры флуоресценции при монохроматическом возбуждении (рис. 1, б, вставка).

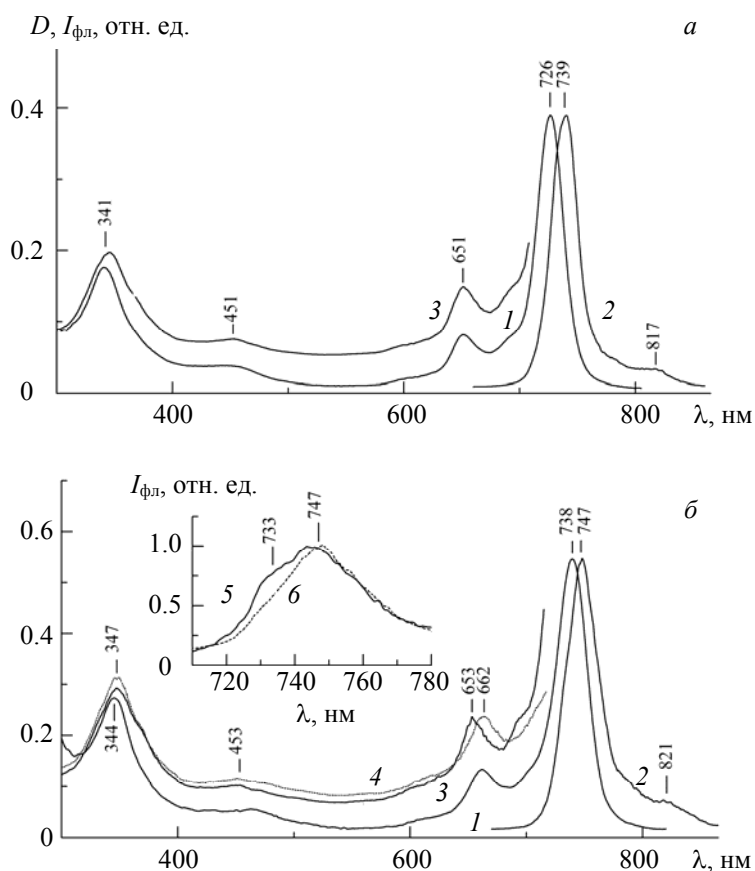


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 342$ (2а), 345 (2б), 653 (5б) и 662 нм (6б)) и возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 732$ (3а), 735 (3б) и 750 нм (4б)) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле (а) и ПВБ (б) при 298 К

Молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, внедренные в силикатную матрицу методом прямого синтеза, имеют спектр поглощения (рис. 2, кривая 1), по структуре полос и полуширине напоминающий спектр поглощения в этаноле и ПВБ (рис. 1, *a* и *b*). При этом имеет место существенный гипсохромный сдвиг $Q(0-0)$ -полосы по мере сушки матрицы, которая после 100 сут высыхания матрицы локализована при 683 нм с $\Delta\nu \approx 540 \text{ см}^{-1}$. Полоса S_{0e} , наоборот, претерпевает bathochromный сдвиг при $\sim 10 \text{ нм}$ с проявлением длинноволнового плеча, а активность $n-\pi^*$ -переходов в области 400—500 нм постепенно исчезает. Кроме того, наблюдается интенсивная флуоресценция (кривая 2) при фотовозбуждении в области полосы S_{0e}

В смешанной ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице длинноволновая полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ при 684 нм имеет несимметричный контур с $\Delta\nu \approx 740 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая 1). При $\lambda_{\text{возб}} = 349 \text{ нм}$ 0–0-полоса флуоресценции расщепляется на компоненты при 691 и 707 нм (кривая 2), что свидетельствует о формировании в смешанной силикатной матрице примесных центров двух типов.

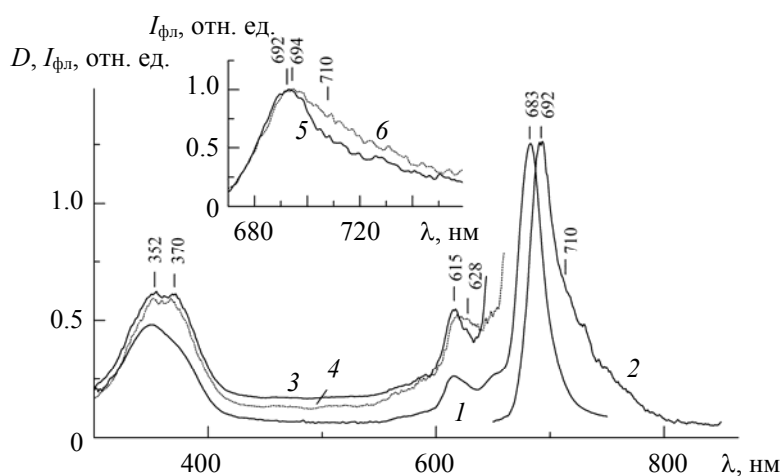


Рис. 2. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 352 \text{ нм}$ и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 692$ (3) и 710 нм (4) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрице (прямой синтез) при 298 К; на вставке — 0–0-полоса флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 615$ (5) и 628 нм (6)

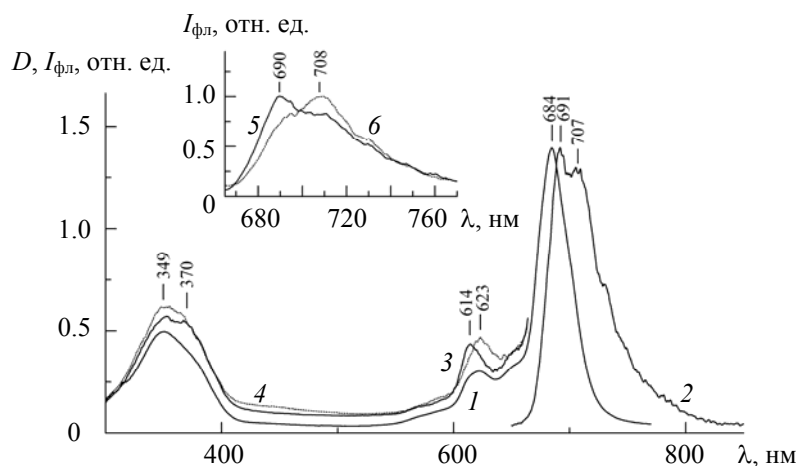


Рис. 3. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 349 \text{ нм}$ и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 691$ (3) и 707 нм (4) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице (прямой синтез) при 298 К; на вставке — 0–0-полоса флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 614$ (5) и 623 нм (6)

При внедрении $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрицу методом пропитки наблюдается принципиально иной характер спектра поглощения (рис. 4, кривая 2). По отношению к спектру поглощения этанольного раствора $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, используемого для пропитки матрицы (кривая 1), имеют место

батохромный сдвиг и уширение всех полос поглощения: $\lambda_{Q(0-0)} = 726$ нм и $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 520$ см^{-1} в этаноле; $\lambda_{Q(0-0)} = 738$ нм и $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 1300$ см^{-1} в ТЭОС гель-матрице. Полоса поглощения при 679 нм также имеет увеличенную относительную интенсивность по сравнению с электронно-колебательной $Q(0-1)$ -полосой (при 651 нм) в этаноле, что свидетельствует об образовании в силикатной матрице новой формы примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. При $\lambda_{\text{возб}} = 345$ нм наблюдается крайне слабая полоса флуоресценции с максимумом при 692 нм (кривая 3), которая, вероятно, соответствует свечению исходной, мономерной формы примесных молекул (ср. рис. 2, кривая 2), присутствующих в образце в малом количестве.

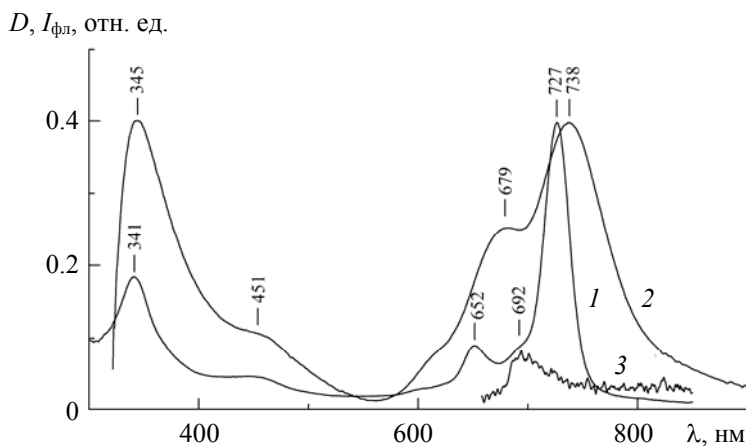


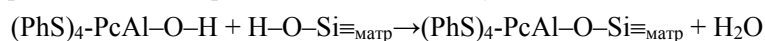
Рис. 4. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) при $\lambda_{\text{возб}} = 345$ нм $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле (1) и ТЭОС гель-матрице (пропитка) (2, 3) при 298 К

Изменения спектров поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в различных средах (этанол, ПВБ, ТЭОС (прямой синтез) и ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицах) сводятся только к сдвигу полос с сохранением общей характеристической формы спектров (рис. 1—3). Из этого следует, что молекулярная форма, которая обуславливает поглощение, не изменяется при переходе от одной среды к другой. Разбавление этанольного раствора $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в диапазоне $D_{726} \approx 1.5\text{—}0.2$ не изменяет общего вида спектра, что свидетельствует об отсутствии агрегации $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ или о ее очень малой степени. Подтверждением этому служат узкие электронно-колебательные полосы в области 600—700 нм в спектрах всех используемых растворов. Кроме того, подобие спектров поглощения и возбуждения флуоресценции исследуемых растворов указывает на то, что в системах присутствуют примесные центры, которые можно отождествить с мономерами $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. Наличие на периферии макроцикла $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ электронодонорных тиофенильных заместителей, увеличивающих расстояние между соседними молекулами, с одной стороны, препятствует агрегации, с другой — облегчает их процесс сольватации. Гипсохромное смещение $Q(0-0)$ -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатных гель-матрицах в зависимости от времени их сушки связано с испарением молекул растворителя из нанопор и ослаблением межмолекулярных взаимодействий с молекулами примеси, что вызывает “синий” сдвиг длинноволновой полосы поглощения (аналог газообразной фазы). Такое спектральное поведение согласуется, например, с поведением для молекул свободного основания Фц, $Q(0-0)$ -полоса поглощения которого в хиолине и в 1-хлорнафталине расположена при 698 нм [18], тогда как в статической газовой фазе при 686 нм [21], а в сверхзвуковой свободной струе при 661 нм [22].

Активация силикатных ТЭОС-матриц разными методами предположительно приводит к образованию примесных центров разной природы. Предположение основано на результатах анализа поведения спектрального положения и полуширины длинноволновой полосы поглощения и 0-0-полосы флуоресценции, соответствующих $S_1 \leftrightarrow S_0$ -переходам как наиболее чувствительных к состоянию π -электронной системы макроцикла.

Аксиальные анионные ОН-лиганды металлофталоцианина могут участвовать в реакциях поликонденсации алкоксисиланов. Вследствие этого отдельные молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ способны образовывать единый каркас с полимерным силикатным материалом в виде боковых заместителей. По мере

формирования силикатной полимерной пористой структуры с концевыми группами преимущественно силанольного $\text{H-O-Si}\equiv_{\text{матр}}$ типа и испарения жидких реакционных компонентов молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ теряют сольватную оболочку и их концентрация увеличивается у поверхности пор. В этом случае аксиальные OH -лиганды примесных молекул вступают в реакцию конденсации с поверхностными силанольными группами ТЭОС-матрицы, связываясь через кислородный мостик с поверхностью нанопор силикатного каркаса и выделяя молекулы H_2O :



Такое взаимодействие с поверхностными гидроксильными OH -группами приводит к сохранению мономерной формы примесных молекул (рис. 2).

В работе [15] показано, что алюминиевый комплекс Фц (AlOHpc) в силикатной ТЭОС-матрице претерпевает деструкцию в результате взаимодействия с силикатным каркасом, чего не наблюдается для молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. Последнее, вероятно, свидетельствует о защитном действии внеплоскостных фенилтиозаместителей.

В органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице большинство гидроксильных групп, находящихся на поверхности пор, заменены на винильные (C_2H_5), которые не участвуют в процессе гидролиза и оказываются связанными с неорганической решеткой на поверхности нанопор матрицы, образуя своеобразный “органический ковер”. С одной стороны, они исключают реакцию конденсации $(\text{PhS})_4\text{-PcAl-O-H}$, а с другой — создают свое органическое локальное окружение Фц вместо сольватной оболочки растворителей. Это приводит к тому, что в ТЭОС+ВТЭОС-матрице наблюдаются два основных типа примесных центров, что проявляется в асимметрии длинноволновой полосы поглощения и расщеплении 0–0-полосы флуоресценции на две компоненты (рис. 3). Существование центров как минимум двух типов подтверждается спектрами возбуждения флуоресценции (кривые 3 и 4) и флуоресценции при монохроматическом возбуждении в области вибронной полосы поглощения (кривые 5 и 6).

Как видно из рис. 4 (кривая 2), полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в пропитанной ТЭОС-матрице смещены батохромно и существенно уширены. Длинноволновый сдвиг полос характерен для J -агрегатов. Однако ввиду полного отсутствия флуоресценции в данном случае можно утверждать, что в матрице образуются агрегаты предположительно H -типа. По структуре H -агрегаты имеют солицевую ориентацию молекул, а в предельном случае — *face-to-face*-конфигурацию, т. е. когда угол между линией, проходящей вдоль диполя мономера, и линией, соединяющей центры диполей, близок к 90° . Если указанный угол приближается к критическому (54.7°), то полоса поглощения агрегата спектрально остается неизменной или имеет незначительный батохромный сдвиг. Такое поведение длинноволновой полосы в спектрах H -агрегатов некоторых производных Фц описано в [23, 24] и объяснено увеличением плотности упаковки мономерных макроциклов в агрегате, т. е. переходом в состояние, близкое к кристаллическому. В ТЭОС-ксерогелях внутренние полости (нанопоры) имеют множество поверхностных силанольных групп ($\text{H-O-Si}\equiv_{\text{матр}}$), которые на стадии сушки эффективно конденсируют друг с другом с образованием молекул воды и возникновением менее реакционноспособных силоксановых мостиков ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) с атомом O на поверхности нанопор. Модифицированная таким образом поверхность нанопор устраняет возможность образования ковалентной связи примесной молекулы с силикатным каркасом. Жидкий растворитель в процессе пропитки матрицы вместе с растворенным веществом проникает в нанопористый материал в результате капиллярного эффекта. Последующее испарение растворителя приводит к потере сольватной оболочки и, как следствие, к плотному контакту молекул между собой (образование H -агрегатов), а не с поверхностью нанопор из-за отсутствия силанольных групп. При устранении сольватации формированию H -агрегатов также способствует наличие в структуре $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ атомов серы, которые способны соединяться с атомами-неметаллами другой молекулы или образовывать водородную связь с аксиальным OH -лигандом центрального атома Al .

Заключение. На основании спектрально-люминесцентных данных можно сделать предположение о возможных механизмах взаимодействия примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с поверхностью нанопор неорганического и органо-неорганического силикатного ксерогеля, а также в органической поливинилбутиральной пленке. Установлено, что спектральные свойства и структурные изменения молекул примеси зависят от способа окраски силикатных матриц. При окраске методом прямого синтеза образуются мономерные формы молекул, методом пропитки — агрегированные формы, предположительно, H -типа. Установлено, что агрегированные формы не обладают флуоресценцией, тогда

как мономерные молекулы интенсивно флуоресцируют. Последнее открывает перспективы использования твердотельных силикатных материалов, допированных $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, для разработки многоцелевых люминесцентных материалов для ближней ИК-области. При этом предпочтителен неорганический ТЭОС-материал, окрашенный прямым золь-гель синтезом, как материал, не только обладающий повышенной механической и световой прочностью по сравнению с ТЭОС+ВТЭОС органо-неорганическим материалом, но и характеризующийся отсутствием поглощения самого материала в области 300—1000 нм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф21МС-017).

- [1] *The Porphyrin Handbook*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, **17-19**, Academic Press, San Diego (2003)
- [2] **D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. G. Makarov, A. Kazarin, O.N. Suvorova.** *Macroheterocycles*, **5**, N 3 (2012) 191—202
- [3] **В. М. Деркачева, Е. А. Лукьянец.** *Журн. общ. химии*, **50**, № 10 (1980) 2313—2318
- [4] **D. Frackowiak, A. Planner, A. Waszkowiak, A. Boguta, R.-M. Ion, K. Wiktorowicz.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **141**, N 2-3 (2001) 101—108
- [5] **А. Ю. Барышников, Л. М. Борисова, Г. Н. Ворожцов, Г. К. Герасимова, М. И. Давыдов, В. М. Деркачева, В. И. Кокарева, И. Ю. Кубасова, В. Б. Лощенов, Ю. М. Лужков, Е. А. Лукьянец, Г. А. Меерович, И. Г. Меерович, Н. А. Оборотова, А. П. Полозкова, З. С. Смирнова, А. А. Стратонников.** Фотосенсибилизатор, липосомальная форма фотосенсибилизатора и способ проведения фотодинамической терапии, патент РФ № 2 257 898, бюл. № 22 (2005)
- [6] **Г. А. Меерович, Л. М. Борисова, А. П. Будько, М. П. Киселева, Л. Л. Николаева, И. Г. Меерович, А. В. Ланцова, С. В. Чернова, Н. А. Оборотова.** *Рос. биотерапевт. журн.*, **16**, № 4 (2017) 74—79
- [7] **A. P. Budko, Z. G. Deichman, G. A. Meerovich, L. M. Borisova, I. G. Meerovich, A. V. Lantsova, N. Yu Kulbachevskaya.** *Biomed. Photon.*, **7**, N 4 (2018) 16—22
- [8] **I. G. Meerovich, Z. S. Smirnova, N. A. Oborotova, E. A. Luk'yanets, G. A. Meerovich, V. M. Derkacheva, A. P. Polozkova, I. Yu. Kubasova, A. Yu. Baryshnikov.** *Bull. Exp. Biol. Med.*, **139**, N 4 (2005) 427—430
- [9] **G. von Maltzahn, A. Centrone, J.-H. Park, R. Ramanathan, M. J. Sailor, T. A. Hatton, S. N. Bhatia.** *Adv. Mater.*, **21**, N 31 (2009) 3175—3180
- [10] **P. Rai, S. Mallidi, X. Zheng, R. Rahmzadeh, Y. Mir, S. Elrington, A. Khurshid, T. Hasan.** *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **62** (2010) 1094—1124
- [11] **T. Komori, Y. Amao.** *J. Porphyr. Phthaloc.*, **7**, N 2 (2003) 131—136
- [12] **A. Anctil, B. J. Landi, R. P. Raffaele.** 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, PVSC 2009, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 7—12 June 2009 (2009) 1344—1348
- [13] **D. Frackowiak, K. Wiktorowicz, A. Planner, A. Waszkowiak, R.-M. Ion.** *Int. J. Photoenergy*, **4**, N 2 (2002) 51—56
- [14] **D. Frackowiak, R.-M. Ion, A. Waszkowiak.** *J. Phys. Chem. B.*, **106**, N 51 (2002) 13154—13160
- [15] **Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев.** *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 1 (2018) 5—13
[Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев. *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 1 (2018) 1—8]
- [16] **K. H. Mroue, A.-H. M. Emwas, W. P. Power.** *Can. J. Chem.*, **88**, N 2 (2010) 111—123
- [17] **A. Waszkowiak, D. Frackowiak, K. Wiktorowicz, J. Miyake.** *Acta Biochim. Polon.*, **49**, N 3 (2002) 633—641
- [18] **A. V. P. Lever.** *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7** (1965) 27—114
- [19] **Г. П. Шапошников, В. Е. Майзлиш, В. П. Кулинич.** *Журн. общей химии*, **75**, № 9 (2005) 1553—1562
- [20] **W. Freyer, K. Teuchner.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **45** (1988) 117—121
- [21] **D. Eastwood, L. Edwards, M. Gouterman, J. Steinfeld.** *J. Mol. Spectrosc.*, **20**, N 4 (1966) 381—390
- [22] **P. S. H. Fitch, C. A. Haynam, D. H. Levy.** *J. Chem. Phys.*, **73**, N 3 (1980) 1064—1072
- [23] **X.-F. Zhang, Q. Xi, J. Zhao.** *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 6726—6733
- [24] **M. Kobayashi, Y. Kigawa, K. Satoh, K. Sawada.** *J. Porphyr. Phthaloc.*, **16**, N 2 (2012) 183—191