

С.М. Арабей¹, Т.А. Павич², К.Н. Соловьев²

¹ УО «Белорусский государственный аграрный технический университет», Минск, Беларусь

² ГНУ «Институт физики имени Б.И.Степанова НАН Беларуси», Минск, Беларусь

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ ГЕЛЬ-МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРНЫМИ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

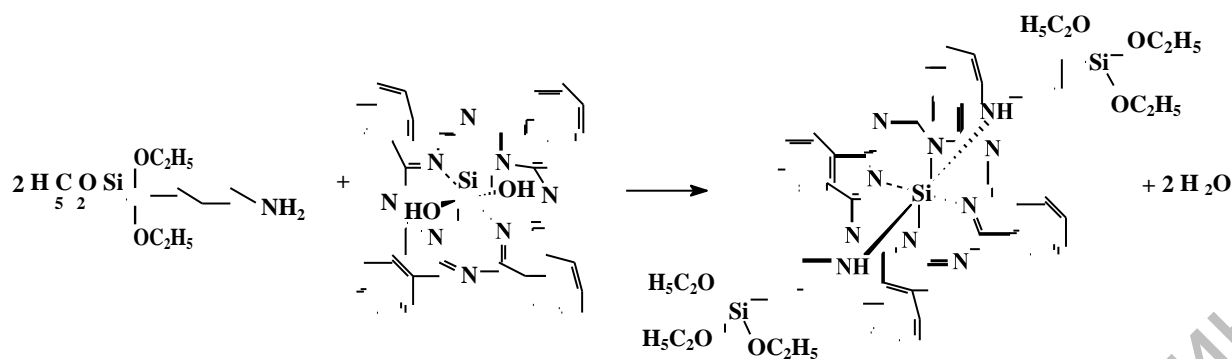
Материалы, допированные металлофталоцианинами (МРс), находят разнообразные применения в промышленности (светостойкие красители и пигменты, газовые датчики, катализаторы и др.), оптике и оптоэлектронике (нелинейные оптические материалы, электрохромные устройства, фотопроводники, компоненты органических солнечных элементов и др.), биомедицине (ранняя диагностика и лечение методом фотодинамической терапии онкологических заболеваний) и других областях [1]. Потенциальные возможности МРс для оптических приложений в полной мере могут быть реализованы только в составе функциональных материалов. Наиболее важными в практическом и коммерческом плане являются нанопористые силикатные материалы, допированные МРс и полученные золь-гель методом из алкоксисиланов – материалы в виде объемных матриц и тонких пленок [2]. Преимущество силикатных гель-материалов – в их механической прочности, термостойкости, высокой фотостабильности и отсутствии поглощения в видимой области спектра. Вместе с тем, большинство МРс при внедрении в твердотельные нанопористые силикатные гель-материалы претерпевают процесс агрегации [3], который приводит, с одной стороны, к существенным изменениям фотофизических свойств, в первую очередь к частичному или полному тушению люминесцентного излучения, с другой — к изменению спектральных свойств (смещение, расщепление и/или уширение Q -полосы поглощения).

В настоящей работе рассмотрен новый метод получения мономерных форм МРс (в пределах металлов групп IIIA (Al и Ga) и IVA (Ge и Si)) в силикатных гель-материалах, который был развит авторами в работе [4], и выяснена его перспективность. Метод основан на возможности образования ковалентных связей МРс при формировании структурных звеньев в составе сополимера с силоксановыми цепочками матрицы или при связывании МРс с

силоксановыми цепочками в виде боковых заместителей.

Для достижения высокой концентрации примесных МРС в силикатном материале со спектральными свойствами мономерной формы, молекулы МРС, имеющие аксиальные ОН-лиганды, ковалентно связывались с 3-аминопропилтриэтоксисиланом ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) (АПТЭОС), т. е. получен молекулярный комплекс (конъюгат) АПТЭОС–Me(IV)РС–АПТЭОС или АПТЭОС–Me(III)РС, как результат реакции взаимодействия ОН-групп MeРС с концевыми NH_2 -группами молекул АПТЭОС. Ниже показана общая схема синтеза на примере Si-дигидроксифталоцианина ($\text{Si}(\text{OH})_2\text{PC}$):

Силикатный материал, допированный МРС, получен из двухкомпонентной реакционной смеси (золь-гель синтез), состоящей из синтезированного конъюгата АПТЭОС–SiРС–АПТЭОС и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана ($\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) (ГПТМОС). В процессе гидролиза и поликонденсации, образовался силикатный каркас, в котором конъюгаты АПТЭОС–SiРС–АПТЭОС встраиваются в структуру силоксановых цепочек полимерного материала в виде отдельных звеньев. Аналогичным методом синтезированы гель-материалы, допированные молекулами $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{PC}$, AlOHPC и GaOHPC в составе соответствующих конъюгатов с АПТЭОС.



На рисунке 1 представлены спектры поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в пиридине и в гибридной органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице, а также спектр поглощения конъюгата АПТЭОС– SiPc –АПТЭОС, сополимеризованного в линейные силоксановые цепочки гель-материала. Спектр поглощения в пиридине (кривая 1) соответствует мономерной форме МРс с интенсивной Q -полосой при 671 нм.

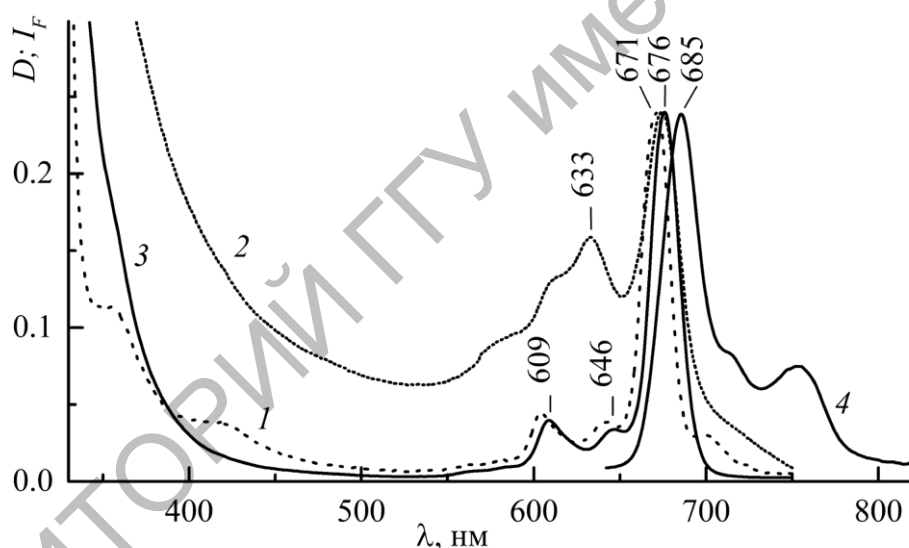


Рисунок 1 – Спектры поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в пиридине (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, спектры поглощения (3) и флуоресценции (4) ($\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$) конъюгата АПТЭОС– SiPc –АПТЭОС в составе сополимера с силоксановыми цепочками гель-материала

При внедрении $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в силикатную ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицу в коротковолновой области относительно мономерной полосы поглощения появляется сложная уширенная полоса с максимумом при 633 нм (кривая 2), которая соответствует поглощению H -димеров МРс со структурой *face-to-face*. Основная причина образования агрегированных форм в силикатных матрицах –

локализация примесных молекул $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в наноразмерных порах матричного каркаса, объем которых существенно уменьшается по мере усушки гель-матриц, приводя тем самым к увеличению локальной концентрации фталоцианина внутри пор. Спектр поглощения конъюгатов АПТЭОС– SiPc –АПТЭОС (кривая 3) как структурных звеньев нерегулярного сополимера с силоксановыми цепочками гель-пленки соответствует мономерной форме $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$. С учетом длинноволнового смещения Q -полосы на ~ 5 нм спектр поглощения конъюгата полностью совпадает со спектром мономеров $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ в пиридине (кривая 1). Такое подобие строения примесных центров обусловлено сополиконденсацией конъюгата АПТЭОС– SiPc –АПТЭОС с силоксановыми группами (процесс золь-гель синтеза материала на основе смеси АПТЭОС– SiPc –АПТЭОС/ГПТМОС). В результате длинные осевые экстралиганды, в качестве которых выступают аминопропильные группы, увеличивают расстояние между плоскостями сополимеризованных фталоцианиновых макроциклов в полимерных цепях, уменьшая их взаимодействие и исключая агрегацию.

Сложный контур электронного спектра поглощения GaOHPC в ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице (рисунок 2, кривая 2), свидетельствующий об образовании в силикатном материале агрегатов различной структуры, приобретает вид мономерного спектра для макромолекул конъюгата АПТЭОС– GaPc , ковалентно “пришитых” в форме боковых заместителей к полимерным цепочкам силикатной гель-пленки (кривая 3).

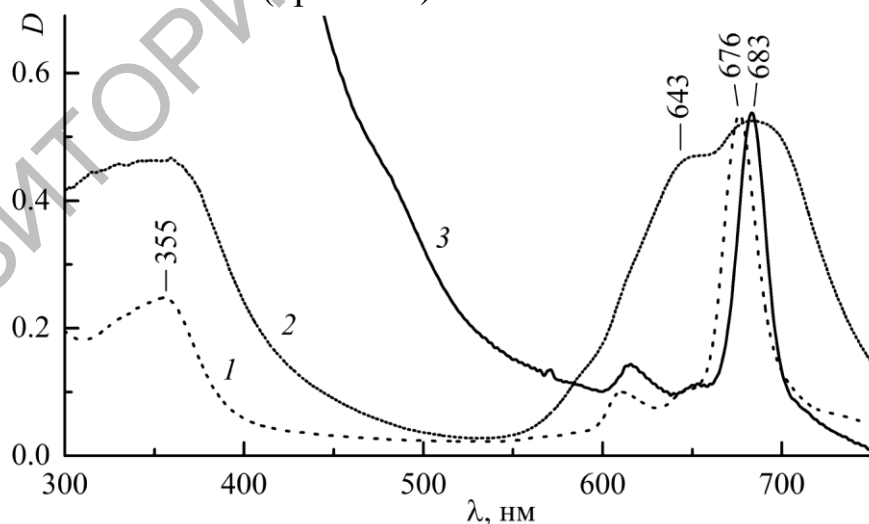


Рисунок 2 – Спектры поглощения GaOHPC в ДМФА (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, комплекса АПТЭОС– GaPc , ковалентно связанного с линейными полимерными цепями силикатного гель-материала (3)

Поскольку GaOHPc имеет один аксиальный лиганд (одна OH-группа), то при взаимодействии с АПТЭОС образуется конъюгат АПТЭОС–GaPc, который не сополиконденсирован отдельными фрагментами в полимерные силикатные цепочки, а может быть ковалентно связан (“пришит”) к поверхности нанопор гелематериала, т. е. будет боковым заместителем полимерной силоксановой цепочки. При этом конъюгат окружен не связанными с центральным ионом Ga³⁺ аминопропильными группами, частично выстилающими поверхность нанопор, что препятствует агрегации конъюгатов АПТЭОС–GaPc.

Результаты выполненных экспериментов показывают, что разработка новых твердотельных силикатных материалов, допированных конъюгатами MPc методом ковалентной “пришивки”, расширит применение металлофталоцианинов как мономерных допантов, что создаст научные основы разработки новых функциональных материалов, в которых практически полезные системы для оптики, квантовой электроники и других областей будут функционировать, используя структурные, спектральные и физико-химические свойства мономерных форм этих соединений.

Литература

1. Phthalocyanines: Properties and Applications, Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, 1–4, VCH, New York (1989–1996).
2. Uhlmann, D.R. Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects / D.R. Uhlmann, G. Teowee // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1998. – Vol. 13. – P. 153–162.
3. Arabei, S.M. Optical and physico-chemical properties of tetrapyrrole molecules in nanoporous silicate gel matrices / S.M. Arabei, T.A. Pavich, K.N. Solovyov // J. Porph. Phthaloc. – 2013. – Vol.17. – № 8-9. – P. 636- 648.
4. Павич, Т.А. Спектрально-люминесцентные свойства конъюгатов алкоксисилан-металлофталоцианин, ковалентно связанных с полимерными цепями силикатных гелематериалов / Т.А. Павич, С.М. Арабей, К.Н. Соловьев // Журн. прикл. спектр. – 2018. – Т. 85, № 4. – С.584–591.