

УДК 535.37

Т. А. Павич¹, С. М. Арабей², К. Н. Соловьев¹**СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ,
КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫХ С КАРКАСОМ СИЛИКАТНОГО КСЕРОГЕЛЯ**

¹*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, 220072
Минск, Беларусь*

pavich@imaph.bas-net.by; solovyov@imaph.bas-net.by

²*Белорусский государственный аграрный технический университет,
пр. Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь
arabei.chemistry@bsatu.by*

Молекулы металлофталоцианинов (МФЦ) имеют ряд спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств (большие коэффициенты экстинкции и квантовые выходы люминесценции, высокую свето- и термостойкость), которые создают перспективу их использования во многих оптоэлектронных устройствах [1]. Вместе с тем, они имеют чрезвычайно малый стоксов сдвиг 0-0 полосы флуоресценции, относительно длинноволновой 0-0 полосы поглощения, в результате чего квантовый выход флуоресценции уменьшается в результате повторного поглощения излученных фотонов (эффект реабсорбции). В зависимости от природы локального матричного окружения многие МФЦ проявляют тенденцию к агрегации, посредством межмолекулярных π - π взаимодействий между сопряженными системами соседних молекул (образование *H*- и/или *J*-агрегатов) [2]. Агрегация приводит к частичному или полному тушению излучения из-за образования неизлучающих центров (диссипация энергии преимущественно по безызлучательным каналам) при увеличении концентрации МФЦ или уменьшении их растворимости в используемой среде.

В настоящей работе показана возможность использования слаборастворимых МФЦ в качестве допантов оптически изотропных материалов на основе неорганических и гибридных органо-неорганических нанокompозитных силикатных ксерогелей, полученных золь-гель методом. Спектральными методами было установлено, что при внедрении МФЦ в силикатные тетраэтоксисилановые (ТЭОС) и тетраэтоксисилан-винилтриэтоксисилановые гель-матрицы в коротковолновой области от мономерной полосы поглощения, появляется уширенная полоса, которая соответствует *H*-димерам МФЦ со структурой *face-to-face* (рисунок 1а (кривая 2), на примере кремнийдигидроксифталоцианина - $\text{Si}(\text{OH})_2\text{ФЦ}$). Основной причиной образования агрегированных форм в силикатных матрицах является локализация примесных молекул МФЦ в нанопорах матричного каркаса, объем которых уменьшается по мере сушки матриц и испарения остаточных растворителей, что приводит к увеличению локальной концентрации МФЦ внутри пор.

Высокая концентрация мономерных форм МФЦ в силикатных золь-гель материалах была получена путем образования ковалентной химической связи между МФЦ и полимерным нанопористым каркасом, которая исключает возможность взаимодействия мономерных молекул. На рисунке 1а (кривая 3) изображен спектр

поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Фц}$ ковалентно связанного с силикатным каркасом. В основу синтеза легла модифицированная методика, аналогичная [3], где материал был получен путем химического связывания $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Фц}$ с 3-аминопропилтриэтоксисиланом ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ – АПТЭОС). Ковалентная связь образована в результате замещения OH -групп МФц атомами азота аминогрупп двух молекул АПТЭОС. Для

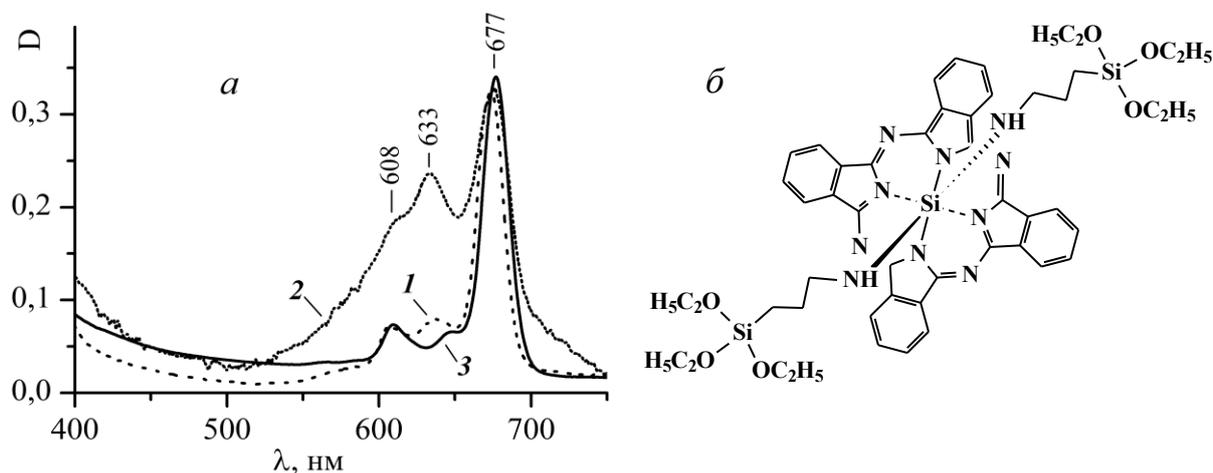


Рисунок 1 – *a*) Спектры поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Фц}$ в поливинилбутирале (1), в ТЭОС гелевой матрице (2) и спектр поглощения комплекса АПТЭОС– SiФц –АПТЭОС, ковалентно связанного с гелевым каркасом (3); *б*) Структура комплекса АПТЭОС– SiФц –АПТЭОС.

получения однородного материала с улучшенными физическо-химическими и оптическими свойствами, синтезированный комплекс АПТЭОС– SiФц –АПТЭОС (структура изображена на рисунке 1*б*), вводился в реакцию золь-гель синтеза в смеси с 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ – ГПТМОС). Компоненты смеси АПТЭОС– SiФц –АПТЭОС и ГПТМОС, участвуя в процессе гидролиза и конденсации, образуют силикатный каркас, в котором молекулы SiФц связаны посредством ковалентных связей с силикатным каркасом. Как видно из рисунка 1*а* (кривая 3) золь-гель пленка АПТЭОС– SiФц –АПТЭОС / ГПТМОС имеет спектр поглощения, соответствующий поглощению мономерных форм МФц (близок к спектру в поливинилбутирале – рисунок 1*а* (кривая 1)). Аналогичные результаты были получены для германийдигидроксофталоцианина ($\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Фц}$).

Полученные результаты значительно расширяют применение МФц как мономерных допантов, что создает перспективы разработки новых функциональных материалов для оптики и оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф16-040).

- [1] Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices / D. Wöhrle [et al.] // *Macroheterocycles*. – 2012. – Vol.5, No.3. – P.191-202.
- [2] Snow, A.W. Phthalocyanine Aggregation // *The Porphyrin Handbook*. Vol.17 / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Boston: Academic Press. – 2000. – P.129-176.
- [3] Silicon-phthalocyanine bonding with SiO_2 matrix and its strong optical limiting effects / H. Xia [et al.] // *Chinese Science Bulletin*. – 2000. – Vol.45, No.23. – P.2198-2203.