

PACS numbers: 42.70.Jk, 78.55.-m, 81.07.Nb

Люминесценция органических наноструктур типа "гость – хозяин"

М.В. Алфимов

Введение

Нанотехнология как основа будущей технологической революции все чаще и чаще становится предметом фундаментальных и технологических исследований. В этой огромной области исследования, направленные на создание биологических, медицинских и функциональных нанокomпозитных материалов, привлекают особое внимание ученых. Такие материалы могут быть созданы за счет включения в полимер органических, металлических, полупроводниковых или углеродных наноструктур. Интерес к таким композиционным материалам связан с возможностью сочетания в материале свойств полимера и свойств наноструктуры. Причем одни свойства композиционного материала будут близки к свойствам полимера, в то время как другие будут соответствовать свойствам наноструктуры. Варьируя размер или состав наноструктуры, можно менять как фазовое состояние, так и строение наноструктуры, изменяя тем самым многие ее свойства: подвижность носителей зарядов, коэффициенты диффузии электронно-возбужденных состояний, эффективность люминесценции и т.д. Показано, например, что максимум полосы люминесценции эмульсионных нанокристаллов иодида серебра при уменьшении размеров нанокристаллов от 70 нм до 10 нм сдвигается в коротковолновую область на 400 см^{-1} [1]. Использование наноструктур в качестве функционального элемента наноматериала открывает возможности управления свойствами нанокomпозитного материала через управление строением наноструктур. Например, известно [2, 3], что микродисперсные частицы некоторых органических соединений в аморфном состоянии не флуоресцируют, а, перейдя в кристаллическое состояние, демонстрируют яркую фотофлуоресценцию, при этом превращение аморфной микрочастицы в кристаллическую можно инициировать светом.

Исследования люминесценции наноструктур имеют и практический интерес, поскольку на их основе могут быть созданы электролюминесцентные композитные материалы для светодиодов и материалы для сенсорных элементов химических сенсоров.

Предмет доклада — органические наноструктуры (супрамолекулярные системы) и их люминесцентные свойства. Органическая наноструктура представляет собой ансамбль молекул, образовавшийся за счет самоорганизации молекул. Такие супрамолекулярные системы образуются и сохраняют устойчивость за счет слабых межмолекулярных взаимодействий: электростатических связей, водородных связей, ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий. Отдельная органическая наноструктура может содержать от нескольких молекул до нескольких тысяч молекул. Примерами органических наноструктур являются различные комплексы, в том числе и комплексы "гость–хозяин", агрегаты красителей (H-J-агрегаты) и т.д.

Поставив задачу исследовать люминесцентные свойства органических наноструктур и связь этих свойств со

строением и размером наноструктуры, резонно, прежде всего, ответить на вопрос: а чем отличается люминесценция наноструктуры (ансамбля молекул) от люминесценции отдельной молекулы? Примеров отличий люминесценции органической наноструктуры от люминесценции индивидуальной молекулы, из которой построена органическая наноструктура, достаточно много. Однако наиболее значительное отличие спектров поглощения и люминесценции красителя в мономерной форме от соответствующих спектров агрегатов красителя наблюдается для полиметиновых красителей. Спектр поглощения и люминесценции агрегата в зависимости от геометрии агрегата располагается либо в более длинноволновой части (J-агрегат) по сравнению с мономером, либо в более коротковолновой (H-агрегат) [4, 5]. Ширины полос флуоресценции J-агрегатов полиметиновых красителей значительно меньше, чем у соответствующих мономеров и состоят из чисто электронного (0–0) перехода, в то время как флуоресценции одиночных молекул содержат также колебательные компоненты: 0–1, 0–2, 0–3. Состав и строение люминесцирующего центра, построенного из одноактивных молекул, влияет на его люминесценцию [6, 7] и, изменяя состав и строение агрегата, можно создавать нанокomпозитные материалы с управляемыми спектральными свойствами.

В докладе представлены результаты исследования люминесцентных характеристик — комплексов "гость–хозяин" и агрегатов этих комплексов. Комплексы состоят из молекул — "гостя" и "хозяина", причем при комплексообразовании "гость" входит внутрь "хозяина". Прочность таких комплексов возрастает при приближении внутреннего размера "хозяина" к наружному размеру "гостя".

В докладе представлены результаты исследования двух типов молекул "хозяина" — циклодекстринов и молекул фотопереключаемых красителей, содержащих в качестве заместителя краунэфирные группы.

Циклодекстрины (α, β, γ) — природные соединения, напоминающие по форме баскетбольную корзину с внутренним диаметром около 1 нм. Например, бета-циклодекстрин состоит из семи альфа-D-глюкозидопиранозных звеньев, связанных глюкозидными связями. Внутренняя полость циклодекстринов гидрофобна и способна сорбировать органические молекулы. Расчеты показывают [8], что ароматические молекулы (нафталин, фенантрен, флуорен и т.д.) могут образовывать с бета-циклодекстрином прочные комплексы.

Стириловые и бутадиеновые красители, содержащие краунэфирные заместители, синтезированы впервые в Центре фотохимии РАН. Краунэфирные фрагменты представляют собой гибкую кольцеобразную структуру, составленную из нескольких (4–7) парных этиленовых фрагментов, соединенных в кольцо гетероатомами (кислорода, азота или серы). Краунэфиры образуют комплексы "гость–хозяин" с катионами различных металлов за счет ионных взаимодействий.

Комплексы циклодекстринов с ароматическими молекулами

Фотолюминесценция (флуоресценция) ароматических молекул в растворах при комнатной температуре связана с переходом молекулы из возбужденного синглетного состояния в основное состояние. В жидких растворах, как правило, не наблюдается фосфоресценция аро-

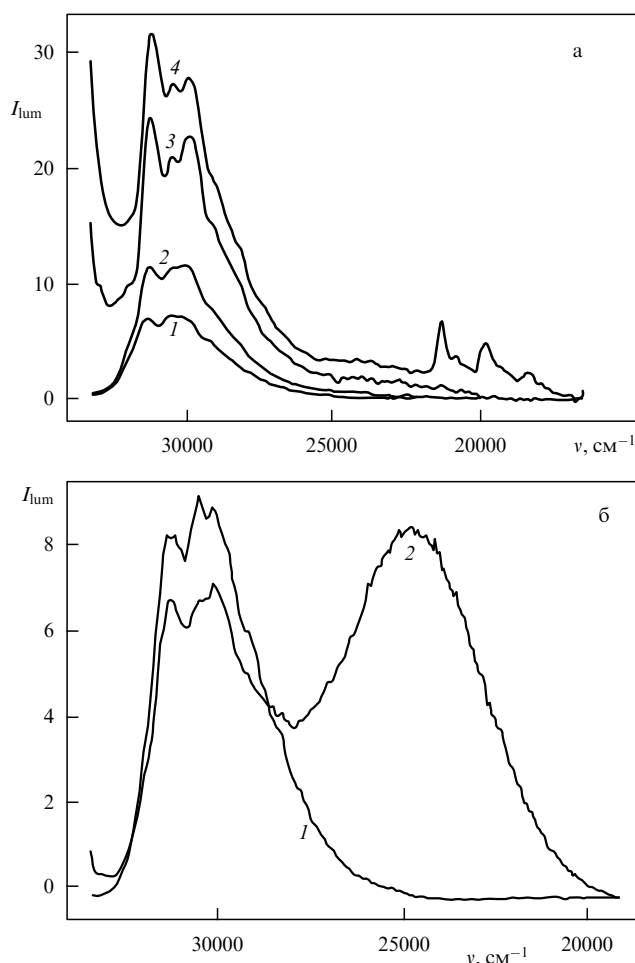


Рис. 1. Трансформация спектров люминесценции октадецилтеронафталина при самоорганизации среды. (а) 1 — спектр люминесценции водного раствора нафталина- d_8 ($C = 1,3 \times 10^{-5}$ М) при 294 К; 2 — добавлен циклодекстрин ($C = 5 \times 10^{-3}$ М); 3 — добавлен циклогексан ($C = 0,01$ М); 4 — добавлен сульфит натрия ($C = 0,04$ М) для химического связывания кислорода. (б) Спектр флуоресценции насыщенного водного раствора нафталина- d_8 при 296 К (1) и тот же спектр после образования комплекса с β -циклодекстрином ($C = 5 \times 10^{-3}$ М) (2).

матических молекул, поскольку содержащиеся в растворе молекулы кислорода эффективно дезактивируют триплетные состояния ароматических молекул. При замораживании растворов (77 К), исключая диффузионные процессы, наблюдается как флуоресценция, так и фосфоресценция ароматических молекул. Однако такого же результата (наблюдения одновременно флуоресценции и фосфоресценции) можно достичь при комнатной температуре. Если в водный раствор, например, октадецилтеронафталина добавить бета-циклодекстрин (рис. 1а), то, как было отмечено выше, образуются комплексы "гость-хозяин", при этом квантовый выход флуоресценции ароматической молекулы возрастает. При увеличении концентрации комплексов в растворе или добавлении в раствор специальных молекул (циклогексан, ацетон, гексан и т.п.), способствующих агрегации комплексов, в растворе наблюдается образование агрегатов комплексов [9]. Размер таких агрегатов в зависимости от условий может изменяться в широком диапазоне размеров — 10–1000 нм. Показано, что роль специальных добавок, способствующих агрегированию комплек-

сов, состоит в образовании тройных комплексов циклодекстрин–октадецилтеронафталин–циклогексан, растворимость которых в воде намного ниже, чем для комплексов циклодекстрин–октадецилтеронафталин, и поэтому они эффективно агрегируют с образованием наноструктур. При этом люминесценция раствора значительно изменяется — возрастает квантовый выход флуоресценции и при комнатной температуре появляется долгоживущая фосфоресценция (рис. 1а).

Поскольку люминесцирующим центром в системе является октадецилтеронафталин, то наблюдаемые изменения люминесценции раствора связаны с процессами самоорганизации в системе при добавлении в раствор циклодекстрина и циклогексана. Особый интерес вызывает сравнение спектров фосфоресценции замороженных растворов (77 К) ароматических молекул и спектров фосфоресценции ароматических молекул агрегатов циклодекстрин–ароматическая молекула–циклогексан. Оказалось, что полуширина колебательных компонент спектра фосфоресценции агрегатов комплексов (110 см^{-1}) намного меньше полуширины аналогичных линий в спектрах фосфоресценции ароматических молекул замороженных растворов (210 см^{-1}) [10]. Поскольку ширины этих колебательных компонент не изменяются в широком интервале температур (275 К–77 К), то можно утверждать, что ширина компонент спектра определяется неоднородным уширением. А из этого следует вывод, что ароматические молекулы, включенные в циклодекстрин, организованный в наноструктуру, находятся в значительно более однородном окружении, чем ароматические молекулы в замороженных растворах. Интересно отметить, что, изменяя химическую структуру добавки в тройном комплексе, можно влиять на ширину электронно-колебательной линии в спектре фосфоресценции наноструктур, построенных из комплексов циклодекстрин–ароматическая молекула–осадитель.

Описанные явления самоорганизации среды и изменения флуоресценции и фосфоресценции системы наблюдались в условиях, когда в растворе концентрация ароматических молекул была на два порядка ниже концентрации циклодекстрина.

Однако когда в растворе концентрации ароматических молекул (октадецилтеронафталина) и циклодекстрина велики и сравнимы по величине (10^{-1} М), то наблюдается появление новой короткоживущей флуоресценции (рис. 1б) с максимумом полосы 26000 см^{-1} . Эта флуоресценция связана с объединением двух комплексов циклодекстрин–октадецилтеронафталин в единую систему, так что две молекулы октадецилтеронафталина оказываются расположенными друг над другом. Известно, что такие димерные комплексы ароматических молекул обладают эксимерной флуоресценцией.

Комплексы фотоперключаемых красителей и катионов металлов

Исследована люминесценция стироловых бутадиеновых красителей, содержащих в качестве заместителей краунэфирные группы и их комплексы с катионами металлов [11].

При фотовозбуждении растворов красителей наблюдается флуоресценция красителей. Введение в раствор солей металлов приводит к образованию комплексов краун-фрагментов красителей с катионами металлов.

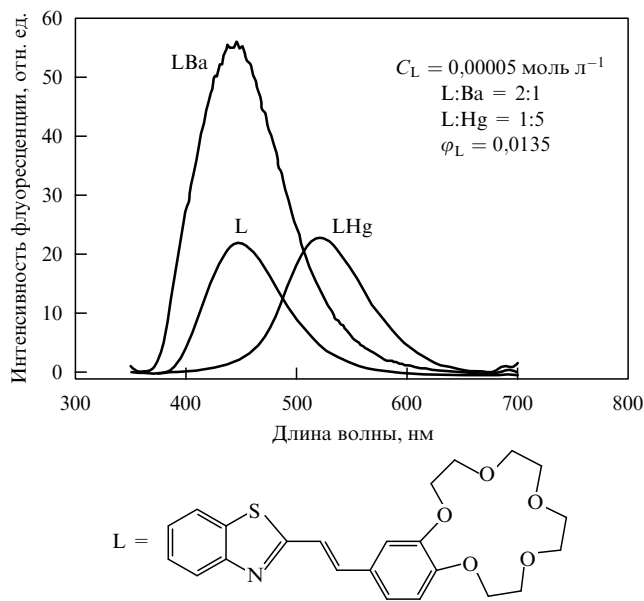


Рис. 2. Спектры флуоресценции краунсодержащего стирилового красителя и его комплексов с катионами бария и ртути.

При этом спектр флуоресценции красителей смещается в коротковолновую сторону и время затухания флуоресценции уменьшается в несколько раз (рис. 2). Величина спектрального сдвига возрастает при соответствии размеров катиона и полости краунэфира. Варьируя размер катиона, можно получать комплексы катион – краситель как состава 1 : 1, так и 1 : 2 и 2 : 2.

При комплексообразовании цис-формы красителя, содержащего две комплексообразующие группы на разных концах молекулы, молекула красителя образует кольцеобразную структуру, в которой один катион металла образует комплекс с двумя комплексообразующими группами одной молекулы. При этом значительно изменяются углы поворота одинарных связей и разрушается внутримолекулярная система сопряжения, и интенсивность длинноволнового электронного перехода уменьшается в 10 – 100 раз (раствор полностью обесцвечивается).

В большинстве изученных растворов красителей при добавлении в раствор соли металла происходит гипсохромный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции. Однако в некоторых случаях при добавлении солей металлов в раствор наблюдается гипсохромный сдвиг спектра поглощения, в то время как спектры флуоресценции исходной формы красителя и комплекса полностью совпадают. Наблюдаемое явление связывается с тем, что в этих комплексах за время жизни электронно-возбужденного состояния катион металла отходит от гетероатома краунэфирного фрагмента, включенного в цепь сопряжения (происходит рекоординация), и флуоресценция красителя наблюдается из структуры молекулы, которая идентична структуре красителя до комплексообразования [12].

Красители, содержащие две одинаковые комплексообразующие группы (краунэфир) или различные комплексообразующие группы (краунэфир и сульфаксильная, карбоксильная группа), образуют при добавлении в раствор катионов металлов комплексы краситель — катион состава 2 : 2 [13]. При этом, варьируя структуру молекулы и размер

катиона, удается тонко управлять стереоструктурой комплекса, изменяя взаимное расположение функциональных групп красителей. Для краунсодержащих стироловых красителей удается получать стереоструктуры как с параллельным, так и с перпендикулярным расположением двойных связей этиленовых групп. В комплексах с параллельным расположением этиленовых групп при фотолизе протекает фотохимическая реакция циклоприсоединения с образованием из двух этиленовых групп циклобутанового кольца.

Список литературы

1. Ефимов С П и др. *ДАН СССР* **320** 123 (1991)
2. Алфимов М В, Разумов В Ф *ДАН СССР* **260** 1383 (1981)
3. Алфимов М В и др. *ДАН СССР* **276** 360 (1984)
4. Берштейн К Я, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Изв. РАН. Сер. Хим.* (9) 1705 (1995)
5. Берштейн К Я, Багатурьянц А А, Алфимов М В *Изв. РАН. Сер. Хим.* (1) 67 (1997)
6. Makhov D V, Egorov V V, Bagatur'ants A A, Alfimov M V *Chem. Phys. Lett.* **246** 371 (1995)
7. Makhov D V, Egorov V V, Bagatur'ants A A, Alfimov M V *J. Chem. Phys.* **110** 3196 (1999)
8. Назаров В Б, Авакян В Г, Вершинникова Т Г, Алфимов М В *Изв. РАН. Сер. Хим.* (10) 1716 (2000)
9. Назаров В Б, Герко В И, Алфимов М В *Изв. РАН. Сер. Хим.* (9) 2225 (1996)
10. Назаров В Б, Герко В И, Алфимов М В *Письма в ЖЭТФ* **65** 507 (1997)
11. Alfimov M V, Gromov S P "Fluorescence properties of crown-containing molecules", in *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology, and Medicine* (Eds W Rettig et al.) (Berlin: Springer, 1999) p. 161
12. Druzhinin S I et al. *Proc. Indian Acad. Sci.* **107** 721 (1995)
13. Berzykin A V et al. *J. Am. Chem. Sol.* **114** 6381 (1992)

PACS number: **01.60. + q**

Вступительное слово

Ю.С. Осипов

Сегодня мы отмечаем знаменательную дату: 110-летие со дня рождения академика Сергея Ивановича Вавилова — одного из выдающихся ученых-физиков XX века, талантливого организатора отечественной науки, общественного и государственного деятеля, Президента Академии наук СССР в первые послевоенные годы.

С.И. Вавилов родился 24 марта 1891 г. в Москве. В 1909 г. после окончания Московского коммерческого училища он поступил на физико-математический факультет Московского университета. В годы учебы в университете Вавилов посещал семинары и работал в лаборатории профессора П.Н. Лебедева, создававшего первую в России крупную физическую научную школу. Тогда же Сергей Иванович выбрал общее направление своих исследований, воспринял стиль и традиции школы Лебедева. Его привлекли принципиальные вопросы природы света и взаимодействия света с веществом. Это было время, когда после первых успехов квантовой теории открывались перспективы более глубокого проникновения в природу оптических явлений. Преобладающий интерес к физической оптике С.И. Вавилов пронес через всю свою жизнь в науку.

После блестящего окончания Московского университета в 1914 г., он отклонил предложение остаться при университете, из которого ушли лучшие профессора. За