

УДК 547.816.8

ФОТОХРОМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНОВ

¹Лукьянов Б.С., ²Василюк Г.Т., ²Маскевич С.А., ²Герман А.Е., ²Оскирко В.Ф.,

¹Лукьянова М.Б., ²Свекло И.Ф., ³Ясинский В.М., ¹Панина А.П.

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: bluk1@ipoc.sfedu.ru;

²Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно;

³Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Ранее нами было показано, что спиропираны, содержащие формильные группы в [2H]-хроменом фрагменте молекулы, проявляют фотохромные свойства в твердой фазе в тонких пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления на кварцевые или стеклянные поверхности. В продолжение исследований в данной работе были изучены структурные и оптические свойства оригинальных гибридных наноструктурированных систем «металлическая наночастица – фотохромные спироциклические молекулы». Морфологии этих систем изучена методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), что дало возможность установить гранулированную структуру кластеров серебра, а также особенности превращений таких фотохромных молекул в различных матрицах. Установлено, что данные наноструктурированные системы являются эффективными субстратами, вызывающими усиление сигнала КР света и позволяющими наблюдать фотохромные превращения молекул спиропиранов вблизи поверхности металла. Колебательные частоты основных полос спектров ГКР соотнесены с соответствующими связями в молекулах исследованных соединений экспериментально и с помощью квантовохимических расчетов.

Ключевые слова: спиропиран, фотохромизм, металлическая поверхность, наноструктуры

PHOTOCHROMIC NANOCOMPOZITES BASED ON SPIROPYRANS

¹Lukyanov B.S., ²Vasilyuk G.T., ²Maskevich S.A., ²German A.E., ²Oskirko V.F.,

¹Lukyanova M.B., ²Sveklo I.F., ³Yasinskiy V.M., ¹Panina A.P.

¹Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University,

Rostov-on-Don, e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru;

²Yanka Kupala State University, Grodno;

³B.I. Stepanov Institute of Physics National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

We have previously shown that spiroyrans containing formyl groups in the [2H]-chromene-fragment of the molecule exhibit photochromic properties in solid state of thin films obtained by thermal vacuum evaporation on a glass or quartz surface. In continuation of studies the structural and optical properties of the original hybrid nanostructured systems «metal nanoparticle – spirocyclic photochromic molecules» were studied in this paper. The morphology of these systems was investigated by atomic force microscopy (AFM), which made it possible to establish a granular structure of silver clusters as well as features such transformations of photochromic molecules in various matrices. It was established that these nanostructured systems are effective substrates, causing the Raman signal enhancement and allows us to observe photochromic spiropyran transformation of molecules near the metal surfaces. The vibrational frequencies of the main bands of the SERS spectra are correlated with the corresponding bonds in the molecules studied experimentally and by quantum chemical calculations.

Keywords: spiropyran, photochromism, metal surface, nanostructures

В элементах молекулярной электроники и фотоники часто применяются фотохромные материалы, в том числе на основе спиропиранов, проявляющих фотохромные свойства как в растворах, так и в различных твердофазных матрицах [3].

Спироциклические соединения могут применяться в устройствах оптической памяти и контролируемых молекулярных переключателях [10], а также в качестве химических сенсоров для определения содержания металлов в среде [1]. В присутствии металла эти соединения получают важные дополнительные свойства. Хелатные комплексы спироциклических молекул с металлами позволяют получить термостабильные фотопереключатели [14]. При адсорбции молекул на поверхности металла с наноразмерными шероховатостями (рис. 1) наряду

с усилением сигнала комбинационного рассеяния (КР) света повышается эффективность фотохимических процессов [11].

Использование гибридных наночастиц может обеспечить как необходимую термическую стабильность фотохромных молекул благодаря поглощению тепловой энергии, так и увеличить эффективность фотохромизма за счет усиления электромагнитного поля вблизи поверхности металла.

Цель исследования. Ранее нами было показано, что спиропираны, содержащие формильные группы в [2H]-хроменом фрагменте молекулы, проявляют фотохромные свойства в твердой фазе в тонких пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления на кварцевые или стеклянные поверхности [9]. С целью изучения особенностей превращений таких

фотохромных молекул в различных матрицах в настоящем исследовании изучены структурные и оптические свойства оригинальных созданных для данной работы гибридных наноструктурированных систем «металлическая наночастица – фотохромные спироциклические молекулы», методами спектрофотометрии, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, атомно-силовой микроскопии, оптической микроскопии ближнего поля, квантовой химии.

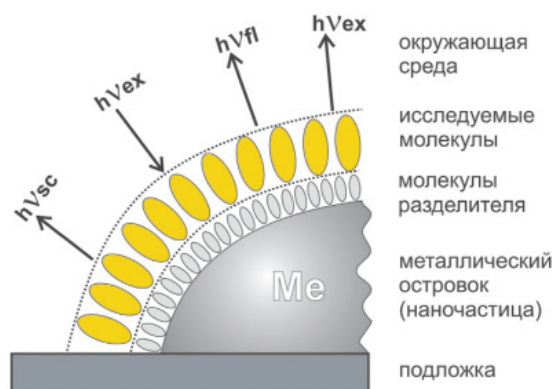
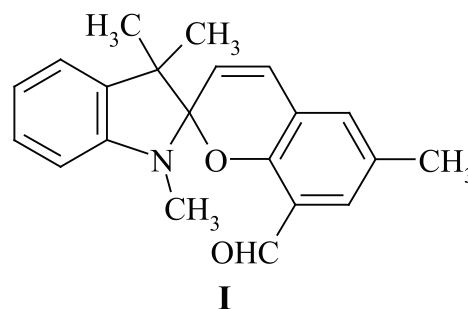


Рис. 1. Схема оптических процессов вблизи наноструктурированной поверхности металла

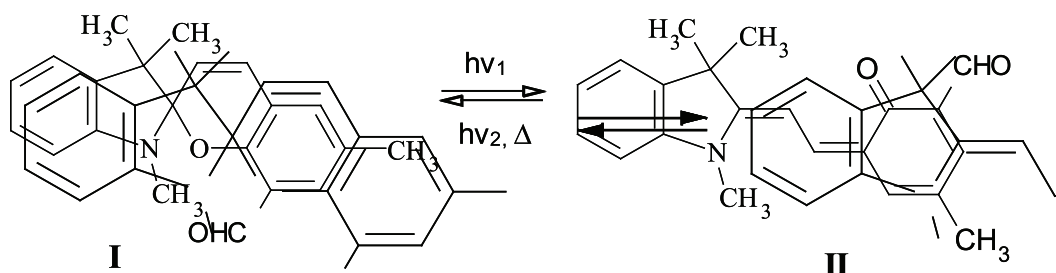
Результаты исследования и их обсуждение

Объектами исследования в данной работе были твердофазные гибридные фотохромные наноструктурированные системы на основе спироциклических соединений и наночастиц Ag и Au.

В качестве фотохромной спироциклической молекулы был выбран 1,3,3,6'-тетраметил-8'-формил-спиро-индолин-2,2'-[2H]-хромен I.



УФ-облучение (365 нм) напыленных в вакууме пленок приводит к превращению бесцветной формы I в фотоокрашенную форму II, реакция термически (+70°C) и фотохимически обратима.



Изучение методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии созданных для данной работы оригинальных гибридных наноструктурированных систем «металлическая наночастица – фотохромные спироциклические молекулы» показало, что данные системы (рис. 2) имеют гранулированную структуру с высотой кластеров серебра от 5 до 50 нм и горизонтальными размерами от 40 до 100 нм. Спектры оптической плотности этих наноструктурированных систем обладают максимумом в области 415 нм и 428 нм для цитратного и боргидридного золя серебра соответственно.

Получены спектры поглощения гибридных наноструктур «металлическая наночастица Ag (Au)-фотохромные спироциклические молекулы» до и после

облучения активирующим излучением 365 нм в стационарном режиме при комнатной температуре (рис. 3, а). Данные по кинетике фотопревращений (рис. 3, б) указывают на наличие необратимых процессов фотодеградации при длительном облучении.

Спектры ГКР исследованных спироциклических соединений показаны на рис. 4 и 5, а в таблице приведены значения колебательных частот и интерпретация спектров ГКР. При интерпретации спектров ГКР использовались результаты выполненных нами квантовохимических расчетов. Нами показано, что при адсорбции спиропирана I из ацетонитрильного раствора на поверхности пленки серебра формируются главным образом открытые формы молекул.

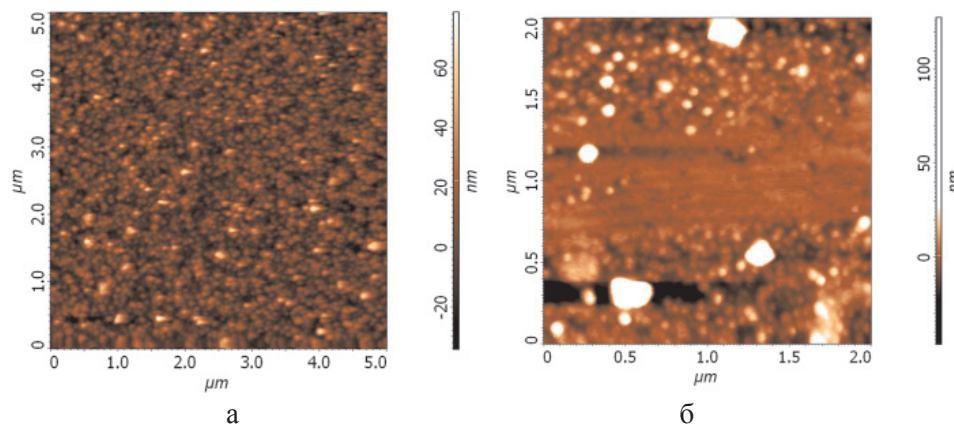


Рис. 2. АСМ-изображения твердофазной наноструктурированной системы на основе цитратного (а) и боргидридного (б) зольей серебра

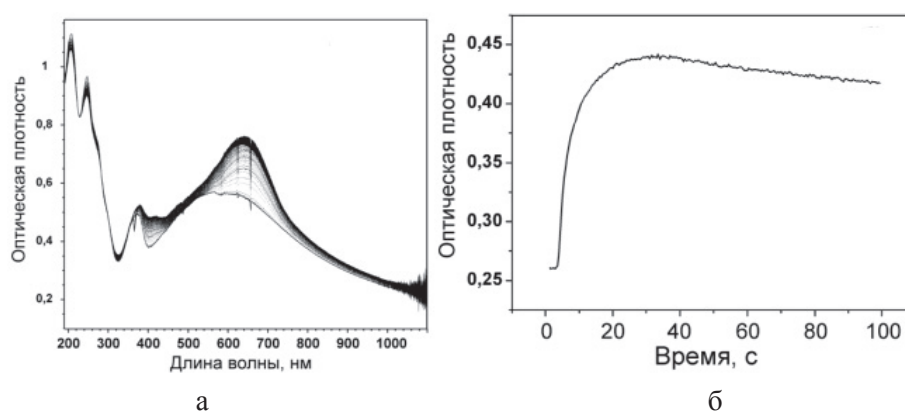


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) ($dt = 0,5$ с) и кинетическая кривая (б) композитных наноструктур «металлическая наночастица – фотохром» на основе спиропирана I в ходе реакции фотоокрашивания при облучении светом 365 нм

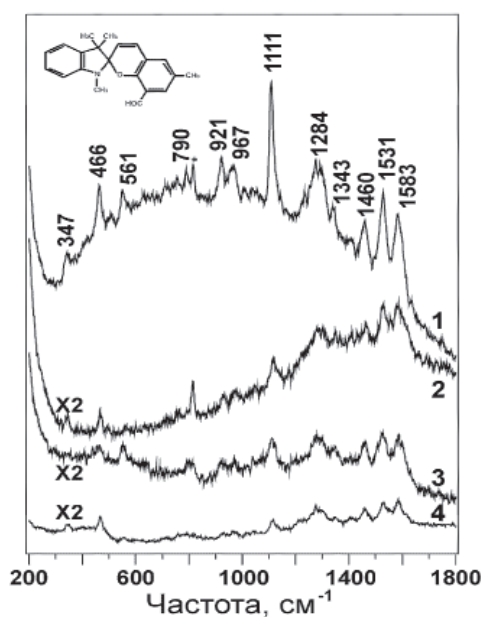


Рис. 4. Спектры ГКР спиропирана I, адсорбированного на цитратном золе серебра 1, на неотожженных пленках серебра 2, на коллоидной пленке цитратного золья на кварце (гибридные наноструктуры «металлическая наночастица – фотохром») 3 и на отожженных пленках серебра 4 ($\lambda_{\text{возб}} = 514,5$ нм)

Вероятно, молекулы соединения **I** в форме **II** образуются из формы **I** при адсорбции её на поверхности серебра. Такой вывод следует из факта, что фотохромизм в спиртовых растворах проявляется только при температурах ниже -50°C . Ранее нами было показано [2], что содержание открытой формы диметилфталанспиробензопирана типа **II** может составлять около 60–70% от общего числа адсорбированных молекул, при поверхностной плотности 30–40 nm^{-2} . Такой результат подтверждается и другими исследованиями. Так, согласно [7], равновесие между бесцветной и окрашенной формами сдвигается вправо при адсорбции спиропиранов индолинового ряда на силикагеле. Кроме того, в работах [5] сообщается о диссоциации различных соединений при адсорбции на ГКР-активных поверхностях. Диссоциацию адсорбируемых молекул, то есть раскрытие пиранового кольца

при адсорбции, можно связать с тем, что в результате взаимодействия гетероатома кислорода с поверхностью сорбента уменьшается энергия $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ -связи. Тем самым повышается вероятность ее диссоциации. Еще одно обстоятельство следует учитывать для объяснения причин повышенной концентрации мероцианиновой формы молекул ИБСП на поверхности по сравнению с раствором. При образовании этой формы молекул спиропирана в адсорбционном слое возможен целый ряд процессов, которые будут приводить к необратимости реакции окрашивания. Это, прежде всего, образование комплексов молекул спиропирана **I** в мероцианиновой форме **II** с металлом, а также образование стабильных агрегатов, существование которых в твердых растворах спиропиранов индолинового ряда неоднократно подтверждалось различными методами [6].

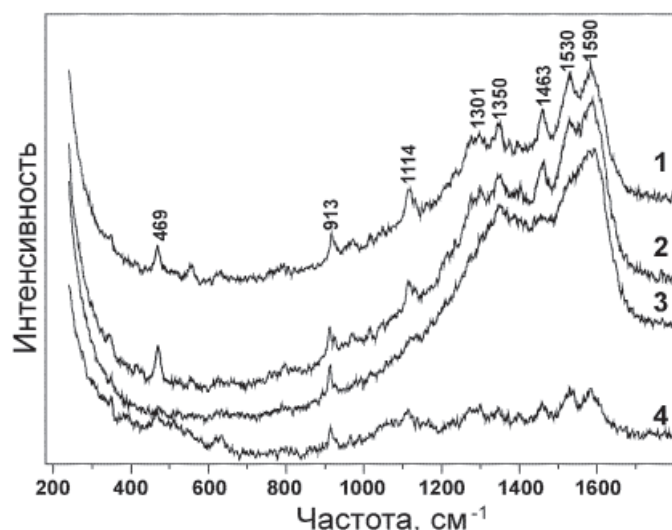


Рис. 5. Спектры ГКР гибридных наноструктур «металлическая наночастица Ag – фотохромные молекулы **I**», $\lambda_{\text{в}} = 488 \text{ нм}$: до облучения **1**; после облучения через светофильтр УФС1 в течение 360 секунд **2**; после облучения через светофильтр УФС1 в течение 360 секунд и последующего облучения светом длиной волны $\lambda = 488 \text{ нм}$ в течение 1200 секунд **3**; после облучения через светофильтр УФС1 в течение 360 секунд и последующего облучения светом длиной волны $\lambda = 488 \text{ нм}$ в течение 1200 секунд и последующего облучения через светофильтр УФС1 в течение 720 секунд **4**

Наибольшую интенсивность в спектрах ГКР изученного индолинового спиропирана **I** (таблица) имеют полосы около 1114, 1284, 1350, 1463, 1590 cm^{-1} , принадлежащие плоским колебаниям [4]. В спектрах ГКР спиропирана и спирооксазина отсутствуют несколько вычисленных частот (1600, 1446 и 1081 cm^{-1}), интерпретированных как колебания хромоновой части молекулы. Это указывает на то, что, вероятно, молекулы спиропирана ориентированы индолиновым фрагментом

к наноструктурированной серебряной поверхности.

Заключение

Изучены структурные и оптические свойства оригинальных созданных для данной работы гибридных наноструктурированных систем «металлическая наночастица – фотохромные спироциклические молекулы», а также особенности превращений таких фотохромных молекул в различных матрицах. Установлено, что

данные наноструктурированные системы являются эффективными субстратами, вызывающими усиление сигнала КР света и позволяющими наблюдать фотохромные превращения молекул вблизи поверхности металла.

Колебательные частоты (ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания) основных полос спектров ГКР спиropипрана **I** и их отнесение

№ п/п	Экспериментальные данные (см ⁻¹)	Квантовохимические расчеты (см ⁻¹)	Отнесение колебаний
1	1590	1579	$\nu(\text{C-C})$ бензола, хромена, индолина
2	1530	1540	$\nu(\text{C-O})$ хромена
3	1463	1464	$\delta(\text{CH}_3)$ индолина, $\delta(\text{C-H})$ индолина, $\nu(\text{C-O})$ хромена
4	1416	1402	$\nu(\text{C-N})$ индолина, $\nu(\text{C-C})$ индолина
5		1446	$\delta(\text{CH}_3)$ хромена, $\delta(\text{C-H})$ хромена
6	1284	1291	$\nu(\text{C-C})$ бензола, $\delta(\text{C-H})$
7		1081	$\delta(\text{C-H})$ бензола

Обратимость фотохромных превращений композитных наноструктур «металлическая наночастица Ag – фотохромные молекулы ИБСП» проявляется и в их спектрах ГКР (рис. 5). Об этом свидетельствует, в частности, изменение относительной интенсивности полос около 1463 и 1530 см⁻¹, обусловленных колебаниями связи, участвующей в реакции фотоизомеризации.

Экспериментальная часть

ИК-спектры поглощения регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрометре (Excalibur NE 3100, PC). Съемка спектров ЯМР ¹H проводилась на радиоспектрометре Bruker 250 (250 МГц) в импульсном Фурье-режиме в дейтерохлороформе.

Коллоидные наночастицы серебра (диаметром 8...40 нм) были получены по методике [8], а наночастицы золота с диаметром около 20 нм – по методу Туркевича [12]. Молекулы фотохромных спиросоединений наносились на металлические наночастицы с применением метода иммобилизации.

Для приготовления твердофазных пленок серебра и золота были использованы растворы зольей, полученные путем цитратного и боргидридного восстановления в соответствии с описанными выше методиками. Минимизацию неоднородности получаемых твердофазных систем давало использование метода послойного осаждения коллоидов серебра.

Для регистрации спектров оптической плотности в видимой и УФ-областях применялся спектрофотометр SPECORD 200 (Carl Zeiss, Германия). В качестве источника облучения применялась ртутная лампа ДРШ-250 с использованием стандартного набора светофильтров.

Измерение топографии поверхности пленок проводились в режиме «Tapping mode» на АСМ Ntegra Prima (NT-MDT) с использованием зондов Etalon HA_NC (NT-MDT) с типичным радиусом кривизны 10 нм. Размер области сканирования составлял 5–10 мкм, частота сканирования 1 Гц, размер матрицы изображения 256×256 точек. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния и гигантского комбинационного рассеяния света исследуемых соединений, нанесенных из растворов концентрацией (10⁻⁴...10⁻⁵) моль/л, применялся спектрометр ДФС-52 (ЛОМО, Россия) с использованием в качестве источника возбуждения аргонового лазера Omnichrome-543 (Omnichrome, Канада). Плотность мощности лазерного излучения на образце составляла 5...10 мВт/мм².

Расчеты частот и форм нормальных колебаний исследуемых молекул выполнены с использованием пакета программ Nuser Chem V.5.0 полуэмпирическими методами PM 3, MNDO и MINDO 3.

1,3,3,8'-Тетраметил-6'-формил-спиро-индолин-2,2'-[2H]-хромен (I) получают из 2-гидрокси-3-метил-5-формилбензальдегида [13] и перхлората 1,2,3,3-тетраметил-индоленилия. Т_{пл} 141 °С. Выход 63%. Найдено, %: С 78,75; Н 6,76; N 4,21. С₂₁H₂₁NO₂. Вычислено, %: С 78,97; Н 6,62; N 4,39. ИК спектр: $\nu_{\text{C=O}}$ 1661, $\nu_{\text{C=C}}$ 1592, $\nu_{\text{C-O}}$ 932 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H (Bruker 250, 250 МГц; отнесение сигналов проведено относительно сигналов остаточных протонов дейтерорастворителя CDCl₃, 7,26 м.д.), δ , м.д. (J, Гц): 1,17, 1,26 (6 H, 2 с, gem. (CH₃)₂); 1,97 (3 H, с, CH₃), 2,68 (3H, с, N-CH₃); 5.76 (1 H, д, J = 10,1, H-3');

6,40–7,70 (7 H, м, 4-H' и аром. протоны);
9,79 (1 H, с, СНО).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-90017 Бел а), БРФФИ (грант Ф12Р-156), а также гранта Президента РФ НШ-927.2012.3.

Список литературы

1. Брень В.А. // Успехи химии. – 2001. – 70. – С. 1152.
2. Маскевич С.А., Василук Г.Т., Гачко Г.А. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – 64, № 1. – С. 86–92.
3. Холманский А.С., Дюмаев К.М. // Успехи химии. – 1987. – 56. – С. 241.
4. Boris Lukyanov, Gennadii Vasilyuk, Eugene Mukhanov, Leonid Ageev, Maria Lukyanova, Yury Alexeenko, Serguei Besugliy, Valeri Tkachev // International Journal of Photoenergy. – 2009. – Article ID 689450, 6 p.
5. Dai W., Xue C. // Spectr. Lett. – 1995. – Vol. 28, № 5. – P. 735–746.
6. Eckhard H., Bose A., Krongaur V.A. // Polymer. – 1987. – Vol. 28. – P. 1959–1964.
7. Fruit P., Gauton R., Audic C. // Bull. Soc. Chim. France. – 1968. – Vol. 5. – P. 2237.
8. Lee P. C., Meisel D. // J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – P. 3391–3395.
9. Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Alexeenko Yu.S., Lukyanova M.B., Vasilyuk G.T., Maskevich S.A., Mukhanov E.L. // International Journal of Photoenergy. – 2005. – 7. – 1. – P. 17–22.
10. Minkin V.I. // Chem. Rev. – 2004. – 104. – P. 2751.
11. Nitzan A., Brus L. // J. Chem. Phys. – 1981. – 74. – P. 5321.
12. Turkevich J. // Gold Bull. – 1985. – Vol. 18 (3). – P. 86–91.
13. Ullmann P., Brittner K. // Ber. – 1909. – Bd. 42. – № 2. – P. 2539–2548.
14. Wojtyk J.C., Kazmaier P.M., Buncel E. // Chem. Comm. – 1998. – P. 1703.

References

1. Bren V.A. *Uspekhi khimii*, 2001, 70, pp. 1152.
2. Maskevich S.A., Vasilyuk G.T., Gachko G.A. *Journal of applied spectroscopy*, 1996, 64, no. 1, pp. 86–92.
3. Kholmanskiy A.S., Dyumaev K.M. *Uspekhi khimii*, 1987, 56, pp. 241.
4. Boris Lukyanov, Gennadii Vasilyuk, Eugene Mukhanov, Leonid Ageev, Maria Lukyanova, Yury Alexeenko, Serguei Besugliy, Valeri Tkachev. *International Journal of Photoenergy*, 2009, Article ID 689450, 6 p.
5. Dai W., Xue C. *Spectr. Lett.*, 1995, vol. 28, no. 5, pp. 735–746.
6. Eckhard H., Bose A., Krongaur V.A. *Polymer*, 1987, vol. 28, pp. 1959–1964.
7. Fruit P., Gauton R., Audic C. *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, vol. 5, pp. 2237.
8. Lee P.C., Meisel D. *J. Phys. Chem.*, 1982, vol. 86, pp. 3391–3395.
9. Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Alexeenko Yu.S., Lukyanova M.B., Vasilyuk G.T., Maskevich S.A., Mukhanov E.L. *International Journal of Photoenergy*, 2005, 7, 1, pp. 17–22.
10. Minkin V.I. *Chem. Rev.*, 2004, 104, pp. 2751.
11. Nitzan A., Brus L. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, pp. 5321.
12. Turkevich J. *Gold Bull.*, 1985, vol. 18, 3, pp. 86–91.
13. Ullmann P., Brittner K. *Ber.*, 1909, Bd. 42, no. 2, pp. 2539–2548.
14. Wojtyk J.C., Kazmaier P.M., Buncel E. *Chem. Comm.*, 1998, pp. 1703.

Рецензенты:

Черныш Ю.Е., д.х.н., старший научный сотрудник, НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

Стариков А.Г., д.х.н., ведущий научный сотрудник, НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 22.11.2013.