

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.376

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИЛЬСКОГО КРАСНОГО В РАСТВОРАХ
И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

© 2014 г. Л. Г. Самсонова, Н. И. Селиванов, Т. Н. Копылова

Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: slg@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2013 г.

Исследованы спектральные свойства Нильского красного в пленках, полученных на основе тетраэтоксисилана (TEOS), полиэдрального олигомерного гептаизобутил-силсесквиоксана (POSS) и полиметилметакрилата (PMMA), а также в водно-этанольных растворах и ряде органических растворителях.

DOI: 10.7868/S003040341401019X

ВВЕДЕНИЕ

Нильский красный (НК) является одним из наиболее известных высокофлуоресцирующих красителей с ярко выраженными сольвато-флуорохромными свойствами. Это его свойство тонко реагировать на свойства окружающей среды широко используется в химии и биологии в качестве флуоресцентного зонда [1–5]. Фотофизические свойства НК стали предметом исследования многих работ из-за его сильной зависимости интенсивности и положения полос поглощения и излучения от сольватного окружения. В работах [6–8] представлены спектрально-люминесцентные свойства НК в широком наборе растворителей разной полярности. Показано, что при переходе от неполярного растворителя (циклогексана) к полярному (диметилсульфоксиду) спектры поглощения испытывают красный сдвиг ~ 50 нм (1800 см $^{-1}$), а флуоресценции — ~ 80 нм (2280 см $^{-1}$). В воде величины сдвигов еще выше и достигают 90 и 110 нм соответственно. Яркие сольвато-флуорохромные свойства НК объясняются высокими значениями дипольного момента НК как в основном (8.2 Д [6]), так и в возбужденном состояниях (10.5 Д [9]). Следует отметить, что и в неполярных, и полярных органических растворителях квантовый выход флуоресценции НК достаточно высок, варьирует от 0.57 в этаноле до ~ 0.7 в остальных растворителях [8]. Падение излучательной способности красителя в протонных растворителях (различных спиртах) авторы объясняют усилением безызлучательной дезактивации энергии возбуждения через колебательную релаксацию Н-связанных комплексов НК с растворителем.

Детально изученные спектральные и люминесцентные свойства НК в гомогенных растворителях разной природы дают возможность судить по крайней мере о полярности микроокружения

красителя, помещенного в растворы или матрицы более сложного состава [10–12].

В последние годы для многих применений флуоресцентной метки (guest) представляет интерес твердотельный носитель (host), изготовленный золь-гель-технологией. Главным достоинством такого материала, в том числе пленок, является пористость, что совершенно необходимо при изготовлении, например, сенсорных материалов. В качестве базовых прекурсоров в основном используются тетраэтоксисилан (TEOS), тетраметоксисилан (TMOS) и их производные. Создаются и гибридные материалы. Так, в [13] НК исследован в гибридных материалах, для синтеза которых использовано различное соотношение TEOS и эпоксиол ED-20 и DEG-1 в [14] — TMOS и глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTMS). В [13] наблюдалась двухполосная флуоресценция НК, положение и интенсивность которой существенно менялись как от соотношения прекурсоров, так и способа подготовки образца. Авторы делают заключение об образовании материала с разными взаимопроникающими полимерными сетками, спектральное поведение красителя в которых различно. В [14] отмечается значительное увеличение интенсивности излучения НК в материале, содержащем GPTMS-компоненту, по сравнению с материалом на основе только TEOS.

В настоящей работе проанализировано изменение спектральных свойств НК в различных растворителях, воде и водно-этанольных смесях, золях и золь-гель-пленках, полученных на основе TEOS. Кроме того, получены и исследованы пленки с использованием полиметилметакрилата (PMMA) и силсесквиоксанов (St-POSS-15, St-POSS-25, *t*-Bu-POSS-15), структурные формулы которых представлены на рис. 1.

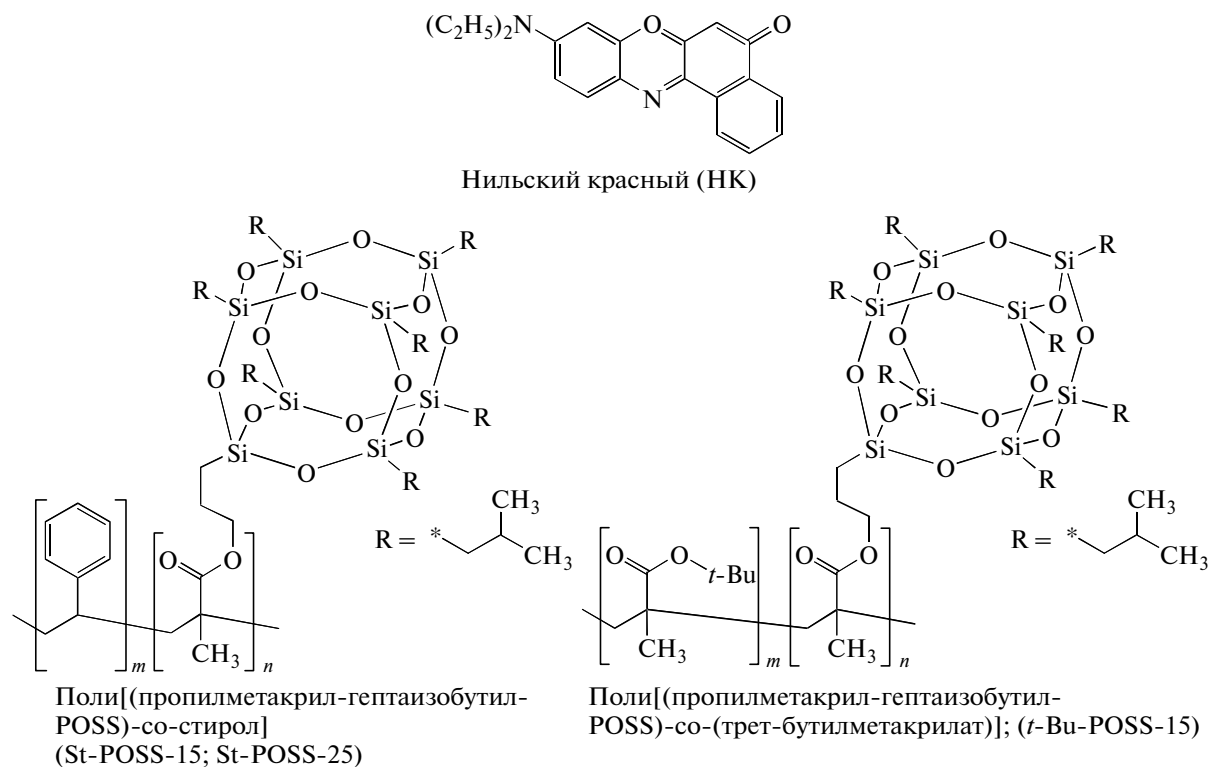


Рис. 1. Структурные формулы молекул.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

НК, TEOS, поли[(пропилметакрил-гептаизобутил-POSS)-со-стирол] (St-POSS-15; St-POSS-25), поли[(пропилметакрил-гептаизобутил-POSS)-со-(трет-бутилметакрилат)] (t-Bu-POSS-15) и PMMA приобретены в фирме "Aldrich". TEOS и этанол очищались фракционной перегонкой с отбором средней фракции с $t_{\text{кип}} = 166$ и 78°C соответственно. 0.1 М раствор соляной кислоты готовился из фиксаля, для разведения использовалась дистиллированная вода.

Синтез материала проводился следующим образом: 2 мл TEOS и 2.5 мл этанола тщательно смешивались в закрытой емкости при комнатной температуре. Затем в емкость при максимально возможном перемешивании добавлялся 0.8 мл 0.1 М водный раствор соляной кислоты в качестве катализатора реакции гидролиза TEOS, и перемешивание продолжалось еще 3 ч до прохождения полного гидролиза. НК вводился в готовый золь из этанольных растворов до получения концентрации 10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} и 10^{-3} М. Полученный золь выдерживался при комнатной температуре в течение суток для созревания. Пленки из золь формируются методом центрифугирования на тщательно промытых и просушенных стеклянных подложках при скорости 2000 об/мин и времени вращения 20 с.

Растворы из POSS-содержащих полимеров и PMMA готовились на основе толуола из расчета 200 мг полимера на 1 мл раствора. Содержание НК в этих растворах составляло 10^{-3} М. Пленки формировались аналогичным образом.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались с помощью спектрометра CM2203 (изготовитель SOLAR, Беларусь), спектры флуоресценции растворов и пленок регистрировались в геометрии фронтального возбуждения.

Квантовый выход флуоресценции НК в растворителях определен методом сравнения с эталоном, в качестве которого использован этанольный раствор родамина 6Ж с $\phi = 0.94$ [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены спектральные свойства НК в апротонных растворителях разной полярности, а также в протонном этаноле и смеси этанола с водой в соотношении 3 : 7 и в воде. Данные этой таблицы помимо положения спектров поглощения и флуоресценции демонстрируют достаточно высокую излучательную способность НК в гомогенных средах различной полярности. Исключение составляет вода как растворитель, где флуоресценция практически потушена. НК является гидрофобным красителем, как отмечается во множестве работ. Тем не менее представляет ин-

Спектральные свойства НК в разных растворителях

Формы НК	Растворитель	n	ε	$\lambda_{\text{пог}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$, см^{-1}
Нейтральная	Циклогексан	1.4263	2	500	554	0.55 0.49 [8] 0.78 [7]	1870
	CCl_4	1.4603	2.2	510	575	0.70 0.71 [8]	1840
	Толуол	1.4969	2.4	518	572	0.68	1820
	Этилацетат	1.3724	6	522	593	0.95 0.75 [8]	2290
	Ацетон	1.3588	20.7	532	613	1.02 0.75 [8]	2480
	Этанол	1.3611	24.3	552	639	0.68 0.57 [8]	2470
	ДМФА	1.4269	36.7	542	626	0.89 0.73 [8] 0.73 [7]	2480
	ДМСО	1.4783	48.9	552	634	0.95	2340
	Вода	1.3330	78.5	536, 570	666	0.018 0.018 [16]	1840
	Вода : этанол (70 : 30)			586	662	0.21	
Протонированная	Этанол + HCl			618	668	0.039	1210
	Вода + H_2SO_4			616	674	—	1400
	CHCl_3 + HCl			620	664	—	1070

Примечание. n – показатель преломления среды, ε – диэлектрическая проницаемость среды, $\lambda_{\text{пог}}$ – максимум полосы поглощения, $\lambda_{\text{фл}}$ – максимум полосы флуоресценции, $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход флуоресценции, $\Delta\nu_{\text{ст}}$ – стоксов сдвиг.

терес спектральное проявление НК в присутствии воды, поскольку при создании зольей в исходной реакционной смеси присутствуют и вода, и этанол.

Исследованы спектральные свойства водно-этанольных растворов НК с вариацией доли воды от 5 до 100 об. %. Исходная концентрация НК в растворах составляла 10^{-5} и 10^{-4} М. Замечено, что до 70% воды растворы достаточно стабильны, при дальнейшем повышении содержания воды растворы быстро обесцвечиваются (НК выпадает в осадок). Так, при содержании воды 80 об. % в растворе оптическая плотность в максимуме полосы поглощения в течение 30 мин падает с 0.41 до 0.11 при начальной концентрации НК 10^{-5} М.

С повышением содержания воды в растворе максимумы спектра поглощения и флуоресценции плавно сдвигаются в красную область на 34 и 20 нм соответственно. При этом если интенсивность основной полосы поглощения (в растворах, содержащих менее 70 % воды) почти не изменяется, то интенсивность флуоресценции сильно падает. Так, при содержании воды 70% (стабильный раствор в течение нескольких часов с недеформи-

рованным спектром поглощения) квантовый выход флуоресценции НК падает в 3.3 раза по сравнению с этанольным раствором и составляет 0.21. При большем содержании воды в растворе НК быстро выпадает в осадок, а деформация спектра поглощения (уширение и появление максимума с коротковолновой стороны) свидетельствует о присутствии агрегатов красителя. На рис. 2 представлены спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции свежеприготовленного водного раствора НК концентрации 10^{-5} М. Для сравнения представлены также спектры поглощения и флуоресценции водно-этанольных растворов с содержанием воды 70 об. %. В чисто водных растворах спектр поглощения сильно уширяется, приобретает двухполосную форму с дополнительной голубой компонентой. Интенсивность поглощения падает примерно в 3 раза по сравнению с раствором, содержащим 70% воды. Положение флуоресценции остается практически на прежнем месте, причем обязана она длинноволновой компоненте поглощения, о чем свидетельствует спектр возбуждения. Коротковолновая компонента полосы поглощения принадлежит, скорее

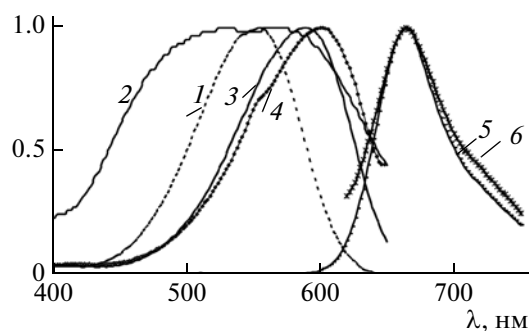


Рис. 2. Спектры поглощения (1–3), возбуждения флуоресценции (4) и флуоресценции (5, 6) НК в этаноле (1), в воде (2, 4, 6), в водно-этанольном растворе 70 : 30 (3, 5). Концентрация НК – 10^{-5} М.

всего, ассоциатам, не обладающим люминесцентными свойствами. Излучение водного раствора НК в области 644 нм принадлежит, по-видимому, мономеру НК, сольватированному молекулами воды с образованием сильных водородных связей, активизирующих безызлучательную деградацию энергии возбуждения, как предполагается в работе [8]. Квантовый выход флуоресценции свежеприготовленного водного раствора НК составляет 0.018.

Следует отметить, что для концентрации НК 10^{-4} М спектры поглощения и возбуждения водно-этанольных растворов с содержанием воды до 70 об. % совпадают, что говорит об отсутствии процесса агрегации в условиях повышенной концентрации красителя.

Спектральные исследования НК проведены как в исходных золях, так и пленках, полученных из них.

На рис. 3 представлены спектры поглощения НК в золе, из которого изготавливались пленки, а также для сравнения в этаноле. Для того чтобы убедиться, что НК в золе, в котором присутствует кислота, находится в нейтральной, непротонированной форме, специально приготовлен золь с

большим содержанием (0.5 М) серной кислоты, в котором НК находится в протонированной форме (рис. 3, кривая 3). Свойства протонированной формы НК подробно изучены в [17]. Из рис. 3 видно, что в золе, содержащем кислоту в количестве, необходимом для активации реакции гидролиза TEOS, НК находится преимущественно в нейтральной форме, а плечо на длинноволновом крыле поглощения говорит о присутствии небольшой доли протонированной формы красителя. Поглощение и флуоресценция НК в золе сдвинуты в красную область на 10 нм по отношению к аналогичным спектрам в этаноле, так же как это происходит в водно-этанольных растворах при содержании воды 10–20%. При возбуждении в максимум полосы поглощения НК в золе (560 нм) во всех случаях наблюдалась интенсивная флуоресценция в области 650 нм ($\lambda_{\text{фл}} = 652$ нм водно-этанольного раствора НК при содержании воды 20%).

Спектры поглощения и флуоресценции НК в полученных пленках сильно отличаются от таковых в исходных золях. Полосы поглощения сдвигаются в красную область примерно на 30 нм и лежат в области 585 нм, очень слабая флуоресценция наблюдается в области 670 нм.

На рис. 4 представлены спектры поглощения и флуоресценции НК в SiO_2 золь-гель пленках, а также в водно-этанольной смеси в соотношении 70 : 30. Видно, что имеет место практически полное их совпадение.

Из полученных результатов следует, что в процессе формирования пленок испаряются легко летучие компоненты золя (этанол, соляная кислота), а вода удерживается в порах за счет сильных водородных связей с силонольными группами поверхности. НК, таким образом, оказывается в водяной “шубе”, в которой, как мы выяснили выше, краситель сильно теряет способность флуоресцировать. Следует сказать, что молекулы воды не покидают поры при дополнительной сушке

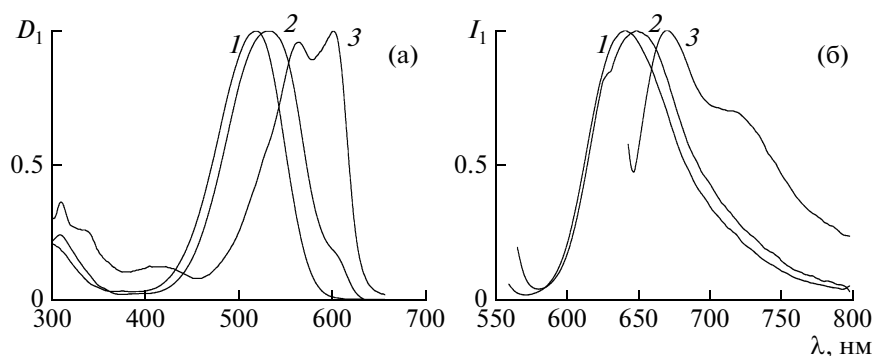


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) НК: в этаноле (1), в золе (2), в золе + H_2SO_4 с $C = 0.5$ М (3).

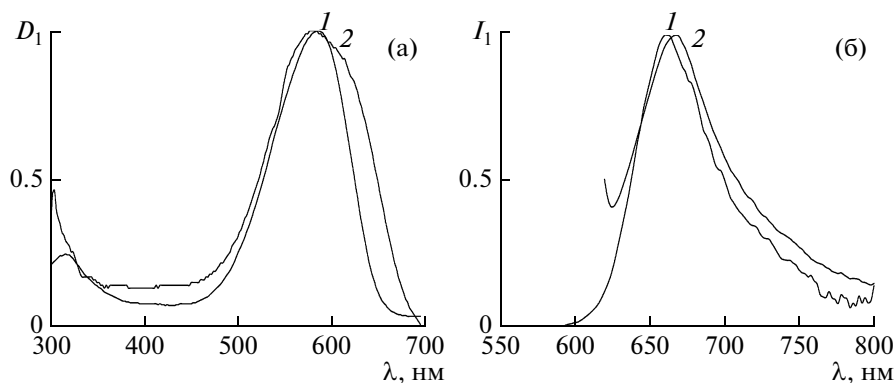


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) НК: в водно-этанольной смеси (70 : 30) (1) и золь-гель пленках (2).

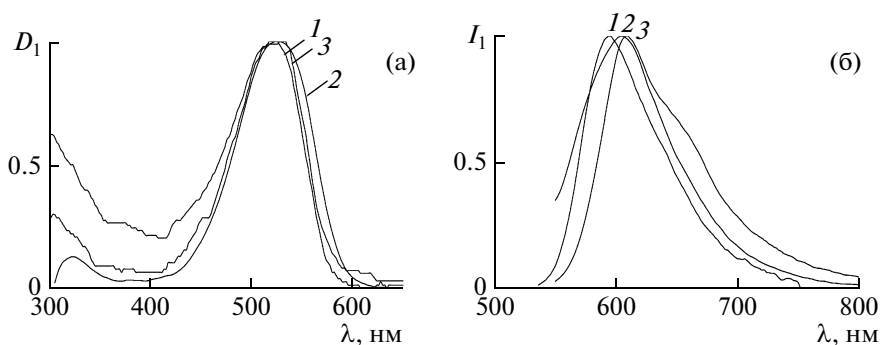


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) НК: в этилацетате (1), пленке ПММА (2), пленке полимер – POSS (3).

образцов при 70°C в течении 12 ч в вакуумном шкафу. Спектры излучения не претерпевают изменений ни по положению полосы, ни по интенсивности. Это говорит о прочности водородных связей молекул воды с поверхностью пор.

Таким образом, из полученных результатов следует, что НК в SiO_2 -пленках теряет флуоресцирующую способность вследствие содержания в порах хемисорбированной воды.

Иначе обстоит дело в пленках, приготовленных из PMMA и POSS-содержащих полимеров. Во-первых, интенсивность излучения НК в них значительно выше (примерно в 5 раз), чем в пленках SiO_2 (предполагая, что толщина пленок незначительно отличается при одинаковой методике получения). Во-вторых, поглощение и флуоресценция (рис. 5) расположены в более короткой области. Ближе всего по спектральному положению находятся растворы НК в малополярных растворителях толуола и этилацетата (кривая 1, рис. 5), что говорит о низкой полярности данных полимеров. Поглощение НК в этих пленках лежит в области $\sim 525 \text{ nm}$, а флуоресценция – в области 600–606 nm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из полученных результатов следует, что НК должен излучать с достаточно высокой эффективностью как в полярных, так и неполярных средах, что продемонстрировано в таблице. Исключение составляют среды, содержащие воду, в которых наблюдается сильное тушение флуоресценции. По-видимому, основными факторами являются два. Во-первых, НК является гидрофобным красителем, и в воде склонен к агрегации молекул. Эти агрегаты не обладают люминесцентными свойствами. Во-вторых, мономерные молекулы НК, находящиеся в водной сольватной оболочке, образуют сильные водородные связи с молекулами воды, которые активируют безызлучательный процесс деградации энергии возбуждения. Возможно, если бы можно было полностью избавиться от хемисорбированной воды из пор SiO_2 -пленок, мы наблюдали бы аналогичный эффект из-за образования Н-связей НК с ОН-группами силанольной поверхности пор. В пленках (PMMA и POSS-содержащих), в структуре которых отсутствуют ОН-группы и которые получены с использованием органических растворителей, НК излучает многократно эффективнее.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ на поддержку ведущей научной школы (№ НШ-512.2012.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klaikherd A., Nagamani C., Thayumanavan S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 4830.
2. *Chen J., Zeng F., Wu S., Su J., Zhao J., Tong Z.* // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 365502.
3. *Rei A., Ferreira M., Hungerford G.* // J. Fluorescence. 2008. V. 18. P. 1083.
4. *Ghosh S., Irvin K., Thayumanavan S.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 7916.
5. *Sutter M., Oliveira S., Sanders N.N., Lucas B., Arie van Hoek, Hink M.A., Visser A., Smedt S., Hennink W.E., Jiskoot W.* // J. Fluorescence. 2007. V. 17. P. 181.
6. *Kawski A., Bojarski P., Kuklinski B.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 463. P. 410.
7. *Kawski A., Kukliński B., Bojarski P.* // Chem. Phys. 2009. V. 359. P. 58.
8. *Cser A., Nagy K., Biczok L.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. P. 473.
9. *Golini Ch.M., Williams B.W., Foresman J.B.* // J. Fluorescence. 1998. V. 8. P. 395.
10. *Dutta A.K., Kamada K., Ohta K.* // A-Chem. 1996. V. 93. № 1. P. 57.
11. *Okamoto A., Tainaka K., Fujiwara Y.* // J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 3592.
12. *Sutter M., Oliveira S., Sanders N.N., Lucas B., Arie van Hoek, Hink M.A., Visser A., Smedt S., Hennink W.E., Jiskoot W.* // J. Fluorescence. 2007. V. 17. P. 181.
13. *Movchan T.G., Khamova T.V., Shilova O.A., Plachev Yu.A., Sokolova N.P., Gorbunov A.M., Sazhnikov V.A.* // Glass Phys. and Chem. 2009. V. 35. № 1. P. 87.
14. *Ferrer M.L., Monte F.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 80.
15. *Галанин М.Д., Кутьенков А.А., Сморгачев В.Н. и др.* // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. № 4. С. 683.
16. *Datta A., Mandal D., Pal S.K., Bhattacharyya K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 10221.
17. *Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н.* // Изв. вузов. Физика. 2011. № 5. С. 85.