

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 548.31+543.42

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ
СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ
КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ ЛАКТАТА-ТЕРЕФТАЛАТА ЦИНКА

© 2019 г. О. А. Догадов^b, А. Д. Свирида^{a, b, *}, Д. А. Иванов^a, И. В. Крюков^a,
Н. Х. Петров^{a, b}, М. С. Завахина^c, В. П. Федин^c

^aЦентр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” РАН
Россия 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1

^bМосковский физико-технический институт (государственный университет)
Россия 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

^cИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Россия 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

*E-mail: svirida.anton@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

После доработки 24.10.2018 г.

Принята к публикации 29.10.2018 г.

DOI: 10.1134/S0023119319020050

Металл-органические координационные полимеры (МОФ) – супрамолекулярные системы, состоящие из атомов металлов, жестко связанных органическими лигандами в упорядоченную структуру. Наличие высокоупорядоченного каркаса, способного организовывать строго определенную структуру с постоянной пористостью, а также возможность регулировать размер пор подбором подходящего лиганда, позволяют инкапсулировать различные, в том числе и флуоресцирующие, гостевые молекулы [1]. Инкапсулирование может влиять на фотофизические свойства молекул-гостей [2], например, приводя к увеличению квантового выхода люминесценции [3, 4]. Это позволяет использовать МОФ при создании сенсоров и в ряде других применений [5, 6]. С другой стороны, гость-флуорофор может работать как флуоресцентный зонд для изучения физических свойств наноразмерных пор МОФ.

В данной работе был исследован металл-органический координационный полимер $[Zn_2(DMF)(bdc)(S-lac)] \cdot DMF$ – лактат-терефталат цинка (далее **1**), диаметр пор которого составляет приблизительно 5 \AA [7]. Такой размер пор оказался достаточным для образования комплексов включения с органическими флуоресцирующими красителями стирилового ряда. Стириловые красители, в основе структуры которых лежит стироловый остаток $C_6H_5-CH=CH-$, широко используются в различных приложениях, в частности, в биологии и медицине в качестве флуоресцентных меток и зондов, и их фотофизические свойства

достаточно хорошо изучены [8]. Цель этого краткого сообщения – исследование влияния каркасной структуры МОФ на фотофизические свойства флуорофора-гостя.

Стириловый краситель, иодид 4-[4-(диметил-амино)стирил]-1-метилпиридиния (ДСМ), производства Sigma Aldrich и растворитель N,N-диметилформамид (ДМФА) – Aldrich использовались без дополнительной очистки. Металл-органический координационный полимер $[Zn_2(DMF)(bdc)(S-lac)] \cdot DMF$ – лактат-терефталат цинка (**1**) был синтезирован по методике, опубликованной в работе [7].

Для приготовления рабочих образцов к 5 мл 0.1 М раствора красителя ДСМ в ДМФА добавляли 10 мг кристаллического **1**. Смесь выдерживали семь суток при комнатной температуре, после чего осадок отфильтровывали и промывали растворителем ДМФА. Полученные кристаллы высушивали в течение суток при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Стационарные спектры флуоресценции порошкового образца измеряли на флуориметре “Fluorolog tau3”. Кинетику затухания флуоресценции в наносекундном диапазоне исследовали методом счета отдельных коррелированных фотонов (TCSPC) с помощью спектрофлуорометра PicoQuant.

Для исследования фемтосекундной динамики затухания флуоресценции образец – 2×10^{-4} М раствор красителя ДСМ в проточной кювете –

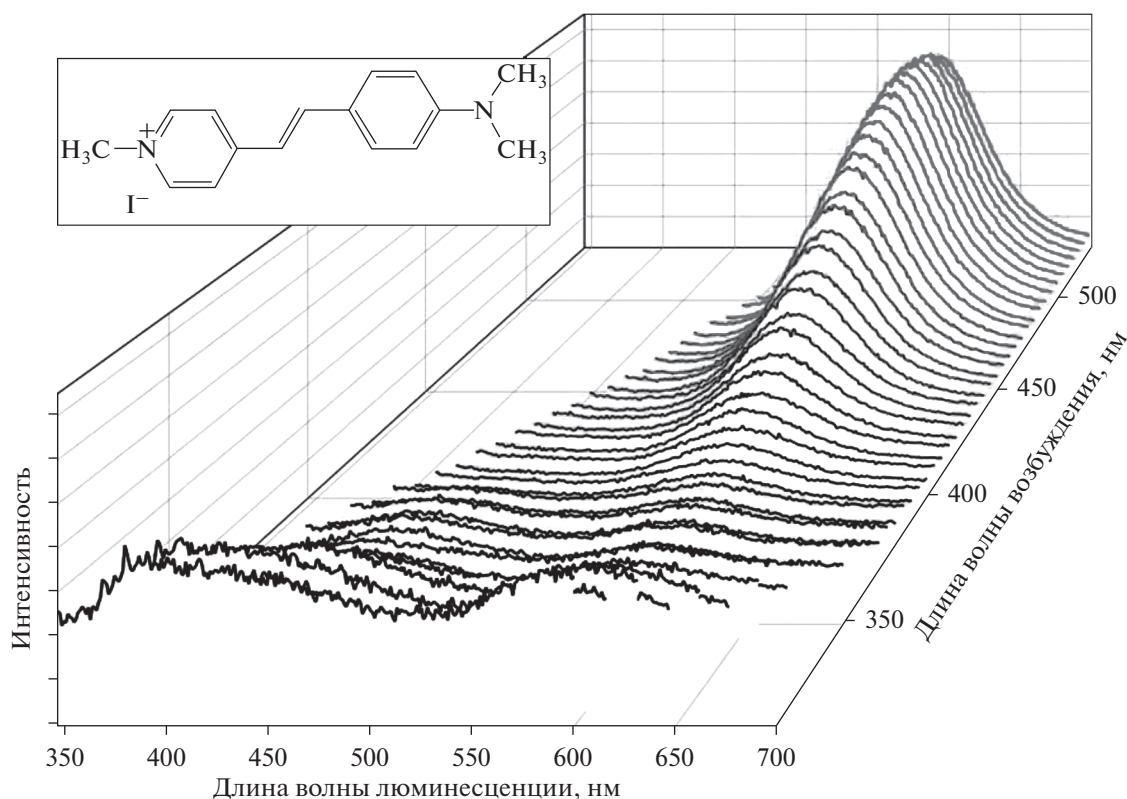


Рис. 1. Спектры флуоресценции ДСМ@1 при возбуждении на разных длинах волн. На вставке приведена структурная формула красителя ДСМ.

возбуждали излучением третьей гармоники хром-форстеритового лазера на длине волны 427 нм (длительность импульса 90 фс, основная гармоника 1280 нм; более подробное описание экспериментальной установки флуоресцентной ап-конверсии приводится в работе [9]).

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции порошкового образца комплексов включения ДСМ@1, снятые с фронтальной поверхности кюветы при возбуждении светом на разных длинах волн. При возбуждении светом длиной волны 350 нм, в спектрах флуоресценции наблюдается слабая полоса в области 400 нм, относящаяся к собственному излучению структуры 1. При увеличении длины волны возбуждения возрастает интенсивность полосы флуоресценции с максимумом на 600 нм, отсутствующей в спектре исходного МОФ. Максимальная интенсивность достигается при возбуждении светом длины волны 500 нм, что соответствует полосе поглощения ДСМ в полярных растворах.

Для исследуемого образца максимум флуоресценции расположен на длине волны 590 нм. Известно, что его спектральное положение сильно зависит от поляризуемости ближайшего окружения молекул флуорофора [8], а значит, по этому параметру можно судить о сольватной оболочке

флуорофора. Можно ожидать, что в сильно гетерогенной системе 1 инкапсуляция ДСМ аналогична селективной сольватации в бинарных растворителях [10]. В рамках этого предположения была сделана оценка объемной диэлектрической проницаемости образца. Для этого были измерены спектры флуоресценции красителя ДСМ в бинарных смесях толуол/ДМФА, в которых объемная доля ДМФА изменялась от 0.7 до 100%. При увеличении полярности смеси положение максимума сдвигается в красную область спектра. При этом максимум флуоресценции ДСМ в 10 об. % ДМФА соответствует длине волны 590 нм. Объемная величина диэлектрической проницаемости смеси такого состава равна 5 [11].

Методом счета коррелированных одиночных фотонов была исследована кинетика затухания флуоресценции комплекса ДСМ@1 на длине волны 600 нм, при возбуждении на 501 нм. Время жизни возбужденного состояния оказалось приближенно равным 2.8 нс.

Время жизни возбужденного состояния красителя ДСМ, растворенного в диметилформамиде, было измерено методом фемтосекундной флуоресцентной ап-конверсии; оно составляет 50 пс. Так как квантовый выход флуоресценции $\phi_f \propto \tau$, где τ – время жизни возбужденного состояния,

можно говорить о том, что ϕ_f красителя увеличивается более чем в пятьдесят раз при инкапсуляции в каналы MOF из раствора в ДМФА. Это свидетельствует о сильных ограничениях, налагаемых полостью MOF на внутримолекулярное движение в молекуле флуорофора.

Таким образом, методами стационарной и времязрешенной флуоресцентной спектроскопии исследованы фотофизические свойства соединения включения MOF и стирилового красителя ДСМ. Сравнение спектров флуоресценции комплекса со спектрами красителя, растворенного в бинарных смесях толуол/ДМФА различного состава, показало, что значение диэлектрической проницаемости окружения молекул флуорофора в MOF равно приблизительно 5. Методами времязрешенной спектроскопии было обнаружено, что квантовый выход флуоресценции ДСМ увеличивается более чем в пятьдесят раз по сравнению с гомогенными растворами в ДМФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00751) и частично при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части измерения времен жизни флуоресценции методом счета одиночных фотонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logvinenko V.A., Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Fedin V.P. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. P. 555.
2. Müller M., Devaux A., Yang C.H., De Cola L., Fischer R.A. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. V. 9(6). P. 846.
3. Zhang X., Ballem M.A., Ahren M., Suska A., Bergman P., Uvdal K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132 (30). P. 10391.
4. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1126.
5. Chen B., Wang L., Zapata F., Qian G., Lobkovsky E.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130 (21). P. 6718.
6. Chaudhari A.K., Tan J. // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 3953.
7. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H., Bryliakov K.P., Talsi E.P., Fedin V.P., Kim K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 118. P. 930.
8. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1973.
9. Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В. // *Приборы и техника эксперимента.* 2018. № 4. С. 90.
10. Петров Н.Х. // *Химия высоких энергий.* 2006. Т. 40. № 1. С. 25.
11. Ахадов Я.Ю. // *Диэлектрические свойства бинарных растворов. Справочник* — М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1977.