УДК 541.183

ФОТОНІКА 4-(4′-N,N-ДІЕТИЛ-АМІНОФЕНІЛ-3,5-ДИМЕТИЛ-1,7-ДИФЕНІЛ-БІС-ПІРАЗОЛО-[3,4-b, 3′-e]-ПІРИДИНУ В СИЛІКАТНИХ МАТРИЦЯХ

О. Якименко[1], Н. Смірнова[1], Г. Єременко[1], К. Роткевич[2]

[1]Інститут хімії поверхні НАН України
вул. Ген. Наумова 17, 03164 Київ-164;
e-mail: annerem@mail.kar.net
[2]Інститут фізичної хімії, 01-224 Варшава, Польща.

Методом флуоресцентної спектроскопії досліджено вплив поверхні титано-кремнеземів на властивості адсорбованого 4-(4′-N,N-діетил-амінофеніл-3,5-диметил-1,7-дифеніл-біс-піразоло-[3,4-b, 3′-e]-піридину (DEA-DMPP). Поверхня кремнезему та титанокремнезему блокує внутрішньомолекулярне перенесення електрона в молекулах DEA-DMPP за рахунок утворення водневих зв'язків між аміногрупою адсорбату та поверхневими гідроксильними групами.

The effect of silica and titania-silica surfaces on the properties of adsorbed 4-(4'-N,N-diethylaminophenyl-3,5-dimethyl-1,7-diphenyl-bis-pyrazolo-[3,4-b, 3'-e]-pyridine (DEA-DMPP) has been studied by means of fluorescence spectroscopy. Silica and titania-silica surfaces inhibite the intramolecular electron transfer in DEA-DMPP molecules due to H-bond formation between adsorbate amino group and surface OH-groups.

Вступ

Процеси фотоіндукованого внутрішньомолекулярного перенесення заряду в донорно-акцепторних комплексах чутливі до полярності середовища [1, 2]. Зокрема, високополярні молекули - донорно-акцепторні пуш-пул стильбени, адсорбовані на поверхні титанокремнеземів, було застосовано як флуоресцентні зонди для визначення локальної полярності оточення та специфічної взаємодії з адсорбентом [3].

Завдяки формуванню високополярного стану з перенесенням заряду, біс-піразолопіридини вважаються перспективними як ефективні хромофори для нелінійної оптики [4]. В нашій попередній роботі досліджено електронні спектри DEA-DMPP в середовищі колоїдних титанокремнеземів і показано, що взаємодія з поверхнею частинок запобігає внутрішньо-молекулярному перенесенню заряду в адсорбованих молекулах, внаслідок утворення водневого зв'язку між аміногрупою DEA-DMPP та ОН-групами поверхні [5].

В цій роботі методи люмінесцентної спектроскопії застосовано для дослідження змін в електронних властивостях DEA-DMPP, адсорбованого на поверхні силікагелю та титанокремнезему, та інкапсульованого золь-гель синтезом в неорганічній матриці, в залежності від полярності розчинника.

Експериментальна частина

Спектри та кінетику загасання флуоресценції вимірювали в умовах вакууму та після додавання до вакуумованого зразку парів ацетонітрилу, метанолу або гексану. В роботі використали 4-(4'-N,N-діетиламінофеніл-3,5-диметил-1,7-дифеніл-біс-піразоло-[3,4-b,3'-e]-

піридин (DEA-DMPP), синтезований у відділі органічної хімії Педагогічного університету в м. Кельц (Польща), поруватий кремнезем Davisil ($S_{пит}$=300 $м^2$/г, $d_{пор}$=60 Å) та титанокремнезем із вмістом TiO_2 1 мас.%, одержаний золь-гель методом [6]. Адсорбцію молекул DEA-DMPP проводили з розчину в етанолі з концентрацією $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Синтезовані також зразки, в яких молекули DEA-DMPP були інкапсульовані в силікатну та титанокремнеземну матрицю на стадії синтезу [7].

Спектри флуоресценції реєструвалися з допомогою спектрофлуорометра Edinburgh FS 900CDT із стаціонарною Т-геометрією, обладнаного дуговою ксеноновою лампою Xe 900 CD-900TE для визначення часу життя. Спектри досліджували для вакуумованих зразків, а також при дозуванні парів розчинників з різною полярністю: ацетонітрилу, метанолу та гексану.

Результати та їхнє обговорення

Флуоресценція DEA-DMPP залежить від полярності оточення: в неполярних розчинниках спостерігається флуоресценція з нижчого збудженого стану в короткохвильовій області (λ=333 нм), причому конформація молекули в основному та збудженому стані однакова; у високополярних розчинниках максимум флуоресценції зміщується в довгохвильову область (λ=570 нм), а висока діелектрична поляризація розчинника зумовлює ротаційну ізомеризацію збудженої молекули, що призводить до високополярного збудженого стану з перпендикулярним розташуванням електронодонорної частини молекули відносно площини електроноакцепторної частини [8]. В протонних розчинниках (рис. 1) або при додаванні кислоти до розчину DEA-DMPP в ацетонітрилі може виникати двоїста флуоресценція, коли в спектрі одночасно присутні смуги випромінювання протонованої та непротонованої форм. За даними дослідження кислотно-основних властивостей похідних біс-піразолопіридину [4], це можливо завдяки стабільності монокатіона у збудженому стані, тобто кислотність діетиламіногруп, протонованих в основному стані, не змінюється в збудженому стані, і в спектрах флуоресценції фіксуються обидві смуги. В спектрі флуоресценції спиртового розчину DEA-DMPP широка безструктурна смуга з максимумом біля 570 нм відповідає стану з перенесенням заряду (СПЗ), а при додаванні кислоти виникає несиметрична смуга з максимумом біля 465 нм, що відповідає флуоресценції протонованої форми та СПЗ, які різняться часом життя збудженого стану (табл. 1). В спектрах поглинання DEA-DMPP (рис. 2) в ацетонітрилі при додаванні перших порцій кислоти відбувається короткохвильовий зсув та зменшення інтенсивності, внаслідок протонування аміногрупи; при співвідношенні DEA-DMPP:HNO_3=1:1 спектр відповідає такому для H-DMPP [3], а подальше збільшення концентрації кислоти супроводжується батохромним зміщенням і зростанням інтенсивності двох останніх смуг, що є ознакою протонування гетероатома азоту, згідно з попередніми дослідженнями [4], в піридиновому кільці.

Спектр флуоресценції DEA-DMPP, адсорбованого на поверхні силікагелю (рис. 3, *а*), в вакуумних умовах складний – присутня як довгохвильова, так і короткохвильова емісія, що вказує на різне положення адсорбованих молекул на полярній поверхні силікагелю. Короткохвильова первинна емісія спостерігається для молекул, адсорбованих на слабокислих ОН-групах через електронодонорну аміногрупу, довгохвильова – для молекул, які адсорбовані через гетероатоми азоту і зберігають здатність до утворення конформації з внутрішнім перенесенням заряду. В присутності парів гексану спектр майже ідентичний спектру вакуумованого зразка. В присутності парів високополярних метанолу та ацетонітрилу в спектрі спостерігаються зміни: збільшується інтенсивність довгохвильової смуги флуоресценції при додаванні метанолу; після контакту з парами ацетонітрилу також спостерігається батохромний зсув довгохвильової смуги випромінювання DEA-DMPP. Це свідчить про те, що в присутності полярних розчинників

відбувається внутрішньомолекулярне перенесення електрона в молекулі, причому більш ефективно – при переході до більш полярного розчинника [8].

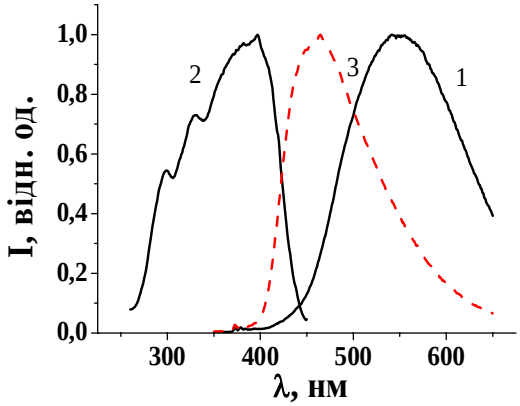


Рис. 1. Спектри флуоресценції (*1,3*) та збудження (*2*) DEA-DMPP ($1{,}25\cdot10^{-5}$ моль/л) в етанолі (*1,2*), в етанолі+HNO_3 (*3*).

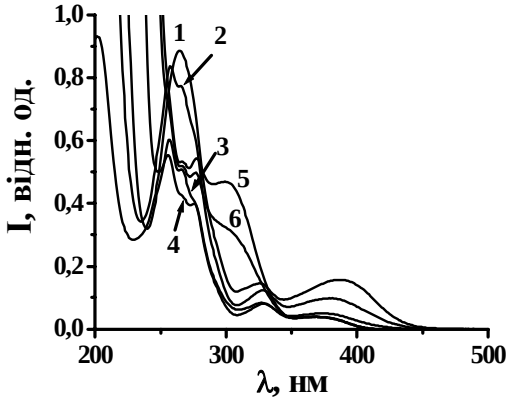
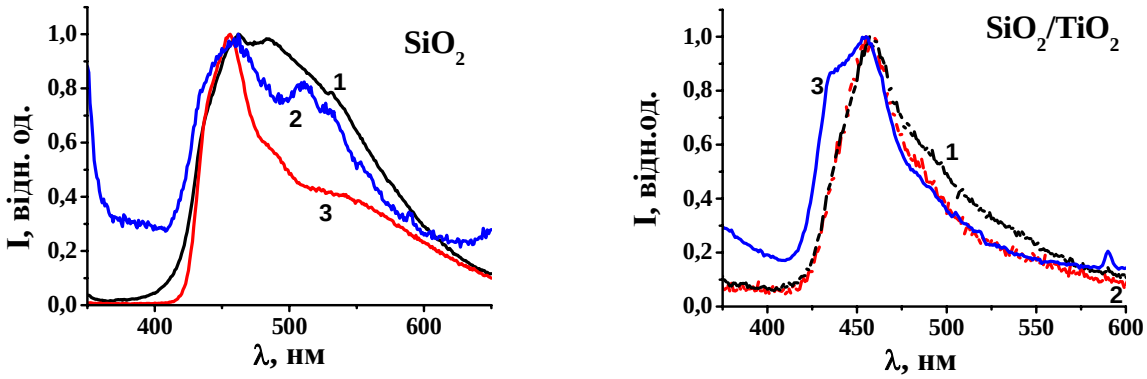


Рис. 2. Спектри поглинання розчину DEA-DMPP ($1{,}25\cdot10^{-5}$ моль/л) в ацетонітрилі (*1*) та після додавання HNO_3 (моль/л): *2* – $4{,}5\cdot10^{-6}$, *3* – $4{,}5\cdot10^{-5}$, *4* - $4{,}5\cdot10^{-4}$, *5* – $4{,}5\cdot10^{-3}$, 6 – $7{,}5\cdot10^{-3}$.

Наявність більш сильних протонодонорних центрів на поверхні титанокремнезему [9] звужує цей розподіл, спектр подібний до такого в підкислених розчинах DEA-DMPP в етанолі і при додаванні парів розчинників не змінюється (рис. 3, *б*), що може свідчити про більш міцний зв'язок адсорбованої молекули з поверхневими гідроксильними групами. Спектри збудження флуоресценції, зміщені в довгохвильову область, свідчать про існування протонованих по діетиламіногрупі та по гетероатому азоту молекул [3].



а б

Рис. 3. Спектри флуоресценції молекул DEA-DMPP, адсорбованих на силікагелі (*а*) та титанокремнеземі (*б*): вакуумований зразок(*1*); після додавання метанолу (*2*) і ацетонітрилу (*3*).

Кінетика загасання флуоресценції DEA-DMPP на поверхні SiO_2 та TiO_2/SiO_2 описується біекспоненціальною залежністю, а час життя близький до такого в протонних розчинниках. В присутності ацетонітрилу збільшується вклад компонента з більшим часом життя, що може свідчити про депротонування молекул DEA-DMPP, зв'язаних з ОН-групами, з внутрішньомолекулярним перенесенням електрона.

Спектр флуоресценції DEA-DMPP, інкапсульованого в титанокремнеземі (рис. 4), відрізняється від такого в силікатній матриці батохромним зсувом максимуму. При цьому змінюється і спектр збудження флуоресценції: спостерігається перерозподіл інтенсивності,

що може бути наслідком співіснування моно- та дипротонованої форм DEA-DMPP в кремнеземній матриці. Для TiO_2/SiO_2 зразків спостерігалось зменшення інтенсивності флуоресценції в порівнянні з SiO_2; на час життя (табл. 2) присутність іонів титану не впливала, що є ознакою статичного характера загасання флуоресценції, як це спостерігалося для колоїдного титанокремнезему [5].

Таблиця 1. Час життя збудженого стану DEA-DMPP, адсорбованого на поверхні SiO_2 та TiO_2/SiO_2 при додаванні розчинників

Система	τ_1	A_1	τ_2	A_2	χ^2
Етанол	4,5	100			1,04
Етанол+HCl	1,4	97,0	4,0	3,0	1,10
SiO_2 (вакуум), λ=470 нм	2,2	58,0	11,0	42,0	2,64
SiO_2+ацетонітрил, λ=520 нм	1,5	1,2	19,4	98,8	1,07
SiO_2+ацетонітрил, λ=470 нм	18,0	100			1,07
SiO_2+метанол, λ=470 нм	1,2	50,0	4,5	50,0	2,10
SiO_2+метанол, λ=520 нм	2,1	50,0	8,7	50,0	2,50
TiO_2/SiO_2+ацетонітрил, λ=520 нм	3,0	27,5	16,9	72,5	1,10
TiO_2/SiO_2+ацетонітрил, λ=470 нм	2,2	23,9	18,0	76,1	1,05
TiO_2/SiO_2+метанол, λ=470 нм	0,1	76,1	4,7	23,1	1,35

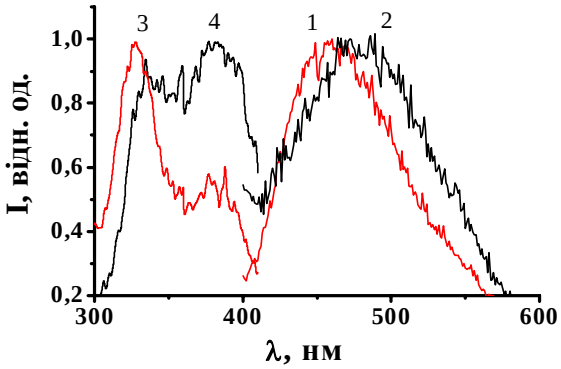
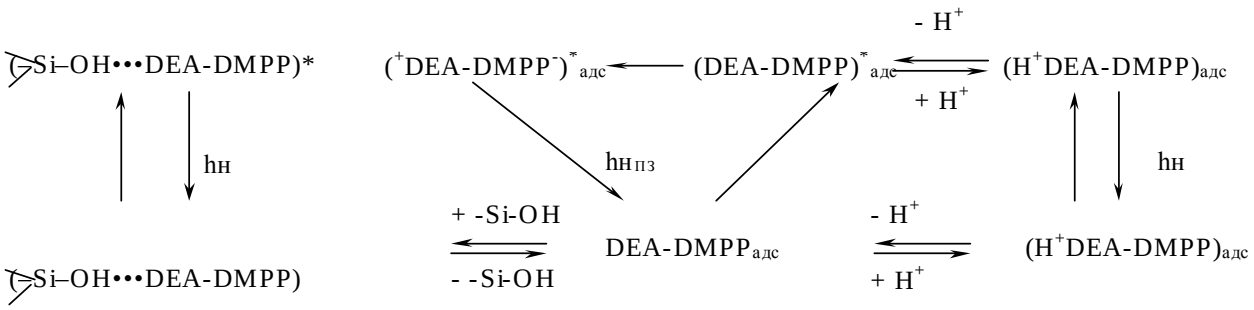


Рис. 4. Спектри флуоресценції (*1*, *2*) та збудження (*3*, *4*) DEA-DMPP, інкапсульованого в силікатній (*1*, *3*) та титанокремнеземній (*2*, *4*) матрицях.

Таблиця 2. Час життя збудженого стану DEA-DMPP, включеного в матриці SiO_2 та TiO_2/SiO_2

Зразок	τ_1	A_1	τ_2	A_2	χ^2
SiO_2, λ=470 нм	3,79	18,29	16,55	81,71	0,914
SiO_2, λ=520 нм	4,8	30,18	16,17	69,89	0,96
TiO_2/SiO_2, λ=470 нм	3,65	24,1	15,3	75,9	0,913
TiO_2/SiO_2, λ=520 нм	4,74	37,65	16,2	62,35	0,86

Таким чином, конкуренція між взаємодією активних центрів поверхні з молекулою та розчинником визначає флуоресцентні властивості і процеси внутрішньомолекулярного перенесення заряду в адсорбованих DEA-DMPP молекулах. На підставі одержаних результатів та аналізу даних [4] можна запропонувати таку схему протонодонорної рівноваги в основному та збудженому стані молекул DEA-DMPP, адсорбованих на поверхні кремнезему або титанокремнезему:



Висновки

Поверхня кремнезему та титанокремнезему блокує внутрішньомолекулярне перенесення електрона в молекулах DEA-DMPP за рахунок утворення водневих зв'язків між аміногрупою молекули та гідроксильними групами поверхні. Двоїста флуоресценція на поверхні кремнезему в присутності полярних розчинників обумовлена неоднорідністю гідроксильних груп за кислотністю та полярністю. На флуоресценцію DEA-DMPP, адсорбованого на титанокремнеземі, не впливає присутність високополярних розчинників, що свідчить про більшу кислотність активних центрів TiO_2/SiO_2 порівняно з кремнеземом.

Автори висловлюють подяку Академії наук Польщі за фінансову підтримку польсько-українського проекту "Solvent polarity effects on photochemical reactivity of TICT molecule in porous silica and silica-titania" (2003-2005 р.р.).

Література

1. Rettig W., Majenz W., Lapouyade R., Vogel M. Adiabatic photochemistry with luminescent products // J. Photochem. Photobiol. A. – 1992. – V. 65. – P.95- 110.
2. Phillips D. Intramolecular charge-transfer studied by time-resolved vibrational spectroscopies // The Spectrum. – V. 15, N 4. - P.8-12.
3. Smirnova N., Eremenko A., Rusina O., Linnik O., Yakimenko O., Staruch G., Ogenko V., Chuiko A., Spanhel L., Rechthaler K. Peculiarities of electronic interaction of polar and non-polar organic fluorescent probes in the mixed titania-silica compositions // Chemistry, Physics, and Technology of Surfaces. – 2001. - N 4-6. - P.160-167.
4. Piorun D., Parusel A.B.J., Rechthaler K., Rotkiewicz K., Kohler G. Acid-based properties of bis-pirazolopyridine derivatives in nonaqueous solutions // J. Photochem. Photobiol. A. – 1999. - V. 129. - P.33-41.
5. Старух Г.М., Смірнова Н.П., Єременко Г.М., Чуйко О.О., Роткевич К. Вплив колоїдів титанокремнезему на процеси фотоіндукованого переносу електрону за участю похідних піразолопіридину // Доп. НАН України. – 2003. - № 2.– С.160-164.
6. Якименко О., Смирнова Н., Еременко А., Огенко В., Абдель-Шафи А.А., Воррал Д.Р., Вилкинсон Ф. Исследование природы поверхности смешанных титанокремнеземов методом флеш-фотолиза адсорбированного пиренметанола // Теор. эксперим. химия. – 2001. – Т. 37, № 3. – С.176-180.
7. Avnir D., Kaufman V.R., Reisfeld R. Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel mehtod. Photophysical, film and cage properties // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 74. – P.395-406.
8. Rotkiewicz K., Rechthaler K., Puchala A., Rasala D., Styrcz S., Kohler G. Dual fluorescence and intramolecular charge transfer in a bulky electron donor-acceptor system. N,N-Dimethylanilino-bis-pyrazolopyridine // J. Photochem. Photobiol. A. – 1996. – V. 98. – P.15-19.
9. Gun'ko V., Zarko V., Chibowski E., Dudnik V., Leboda R., Zaets V. Structure of fumed titania and influence of the nature of surface sites on interaction with water // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 188. – P.39-57.