

## ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ АКРИДИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК TiO<sub>2</sub> И SiO<sub>2</sub>

Т.В. Фесенко<sup>1</sup>, В.А. Покровский<sup>1</sup>, Н.И. Суровцева<sup>1</sup>, А.М. Еременко<sup>1</sup>,  
Н.П. Смирнова<sup>1</sup>, О.А. Боряк<sup>2</sup>, В.С. Шелковский<sup>2</sup>, М.В. Косевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: t.fesenko@gmail.com

<sup>2</sup> Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина  
Национальной академии наук Украины, пр. Ленина, 47, Харьков, 61103, Украина

Системы, содержащие красители акридиновый желтый и акридиновый оранжевый, адсорбированные на поверхности мезопористых пленок диоксидов титана TiO<sub>2</sub> и кремния SiO<sub>2</sub>, изучены с помощью лазерной десорбционно-ионизационной (ЛДИ) масс-спектрометрии. Набор ионов, формирование которых обусловлено специфическими взаимодействиями красителей с наноструктурированными диоксидами в условиях ЛДИ, был выделен при сравнении с масс-спектрами поликристаллических красителей на металлической поверхности и растворенных в жидкой матрице. Показано, что преимущественная десорбция катионной формы красителей [M+H]<sup>+</sup> осуществляется при ЛДИ с пленок с мономерной формой адсорбции красителей. Адсорбция красителей в форме димеров и кластеров проявляется в появлении в ЛДИ масс-спектрах двухзарядных ионов димеров [2M+3]<sup>2+</sup>, а также продуктов термоионизации и окислительно-восстановительных процессов M<sup>+</sup>, [M-H]<sup>+</sup> и [M+2H]<sup>+</sup>, стимулированных в агрегатах красителей лазерным облучением в УФ-диапазоне. Фотоэлектронные свойства пленок TiO<sub>2</sub> способствуют более активному протеканию фотостимулированных процессов в адсорбированных красителях по сравнению с SiO<sub>2</sub>.

### Введение

В данной работе описывается новый подход к масс-спектрометрическому исследованию системы, состоящей из двух функциональных материалов – мезопористых пленок на основе диоксидов титана TiO<sub>2</sub> и кремния SiO<sub>2</sub> с адсорбированными на них красителями акридинового ряда – акридиновым желтым (АЖ) и акридиновым оранжевым (АО).

Производные акридина и аминокридина привлекают внимание исследователей в связи с широтой и разнообразием областей их практического применения. Способность флуорохрома АО избирательно связываться с нуклеиновыми кислотами обусловила его традиционное использование в качестве флуоресцентной метки в молекулярной биологии и биофизике [1, 2]. При взаимодействии в мономерной форме с ДНК этот краситель флуоресцирует зеленым цветом (530 нм), а при образовании комплексов в димерной форме с РНК максимум проявляется в красной области (640 нм) [1–4]. На основе акридина синтезируются новые противоопухолевые препараты для химио-, фотодинамической и комбинированной терапии [5]. Акридиновые производные рассматриваются при поиске фотосенсибилизаторов в энергетических проектах [6], при разработке систем очистки воды, воздуха, самоочищающихся поверхностей, полимеров, пригодных ко вторичной переработке.

Мезопористые пленки на основе диоксидов титана и кремния относятся к перспективным наноматериалам, обладающим уникальными фотокаталитическими,

адсорбционными, сенсорными свойствами, химической стойкостью, низкой токсичностью и биологической совместимостью [7, 8].

Исследования фотоиндуцированного переноса носителей заряда в сложных системах с участием органических красителей, элементарных реакций окисления/восстановления, процессов ассоциации молекул становятся все более актуальными в связи с использованием перечисленных явлений в разнообразных областях практического применения акридиновых красителей [9, 10]. Отдельный интерес представляет ситуация, в которой фотособытия развиваются на поверхности облученного полупроводника, который, сам являясь активным поставщиком носителей заряда, может активно влиять на ход перестроек и выполнять роль фотокатализатора.

Ранее нами было показано, что мезопористые пленки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  можно успешно использовать в качестве подложек (субстратов) для масс-спектрометрического анализа красителей методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) [11], поскольку ЛДИ масс-спектры красителей, нанесенных на подложки из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , содержат интенсивные сигналы красителей при минимальной фрагментации. Однако, помимо чисто аналитических задач, условия ЛДИ позволяют получать информацию о некоторых параметрах взаимодействия красителей с наноматериалами [11, 12] и о фотохимических процессах, индуцируемых в системе фотоактивный краситель–наноматериал лазерным излучением в УФ-диапазоне. Именно этому вопросу и уделено основное внимание в данном исследовании.

### Экспериментальная часть

Прочные оптически прозрачные стабильные пленки кремнезема  $\text{SiO}_2$  и диоксида титана  $\text{TiO}_2$  на стеклянных субстратах, обладающие развитой пористостью и большой поверхностью, были синтезированы темплатным золь-гель методом, аналогичным описанному в [13, 14]. Термическая обработка кремниевых пленок производилась при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , титановых – при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Вес пленки на субстрате составлял примерно  $2 \cdot 10^{-3}$  г или  $10\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$ .

Было показано, что полученные пленки обладают упорядоченной гексагональной пористой структурой [15].  $\text{TiO}_2$  пленки по данным рентгеноструктурного анализа содержат наночастицы анатаза со средним размером 10–15 нм [15]. Удельная поверхность пленок, рассчитанная из изотерм адсорбции-десорбции паров гексана, близка к  $600\text{--}700\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Средний размер пор в пленках, рассчитанный из малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, составляет 8–20 нм [15].

Адсорбцию красителя на пленках проводили из водных растворов, установление равновесия контролировали по электронным спектрам поглощения. По окончании процесса величина адсорбции красителя находилась в пределах  $0,9 \cdot 10^{-4}$  –  $2 \cdot 10^{-4}$  моль·г<sup>-1</sup>. Эксперименты проводили на воздушно-сухих образцах, то есть после извлечения из водного раствора красителя пленки высушивались при комнатных условиях.

Спектры поглощения пленок с адсорбированными красителями получали на спектрометре Lambda UV-Vis (Perkin Elmer, США).

Масс-спектры ЛДИ акридиновых красителей получали с помощью масс-спектрометра Autoflex II (Bruker Daltonics Inc, Германия), оборудованного азотным лазером ( $\lambda=337\text{ нм}$ ). Ионизация образцов производилась импульсами длительностью 3 нс с частотой 20 Гц. Ускоряющее напряжение было установлено на 20 кВ. Спектры положительных ионов регистрировали с использованием рефлекторного режима с временной задержкой экстракции ионов в 10 нс при мощности лазера 27 мДж для титановых пленок и 37 мДж для кремниевых пленок. Каждый спектр, записанный в

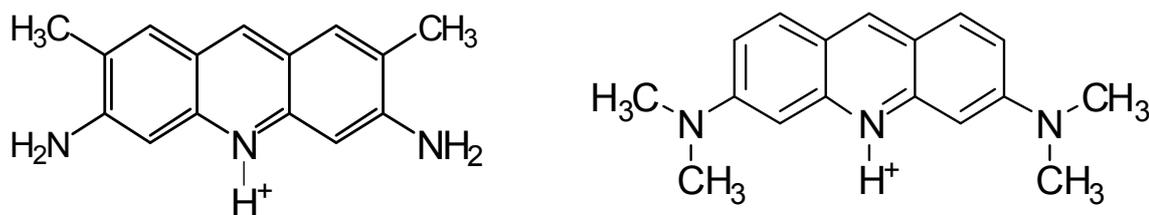
массовом диапазоне от 0 до 700 а.е.м., представлял собой накопленную сумму не менее 100 отдельных масс-спектров.

Масс-спектры с бомбардировкой быстрыми атомами (ББА) регистрировали с помощью магнитного секторного масс-спектрометра МИ-1201Э (“SELMI”, Сумы, Украина). Энергия первичного пучка бомбардирующих атомов аргона составляла 4,5 кэВ. В качестве жидкой матрицы использовали глицерин производства “Reanal” (Венгрия).

В работе использовали акридиновый оранжевый гидрохлорид, акридиновый желтый гидрохлорид, ТИПТ, ТЭОС и триблоксополимер Pluronic P123 фирмы Aldrich.

### Результаты и их обсуждение

Образцы акридиновых красителей АЖ и АО, исследовавшихся в работе, представляли собой гидрохлориды, структуру которых можно условно обозначить как  $(M \cdot HCl)$ , где  $M$  – органический хромофор. Соответственно, катионная форма красителей, образующаяся при диссоциации соли (рис. 1), обозначается как  $[M+H]^+$ . Однако, поскольку в масс-спектрах в интенсивность пика на значении массы, соответствующей  $[M+H]^+$ , может вносить вклад изотопмер предшествующего иона  $M^{++}$ , при описании масс-спектров для данного суммарного пика мы будем использовать обозначение  $[M + 1]^+$ .

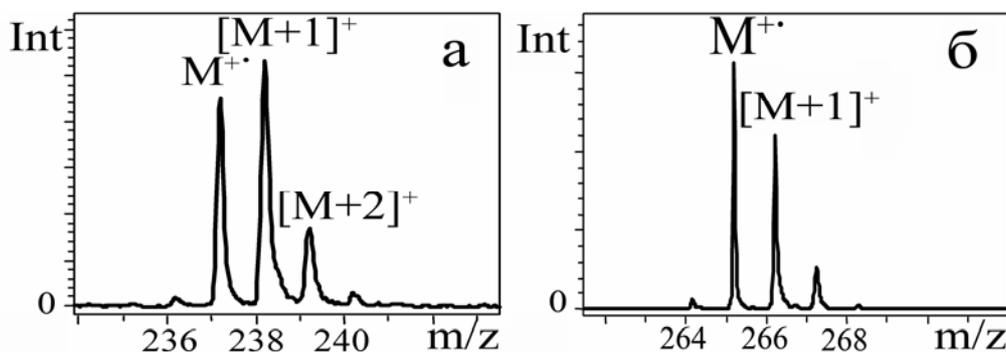


а

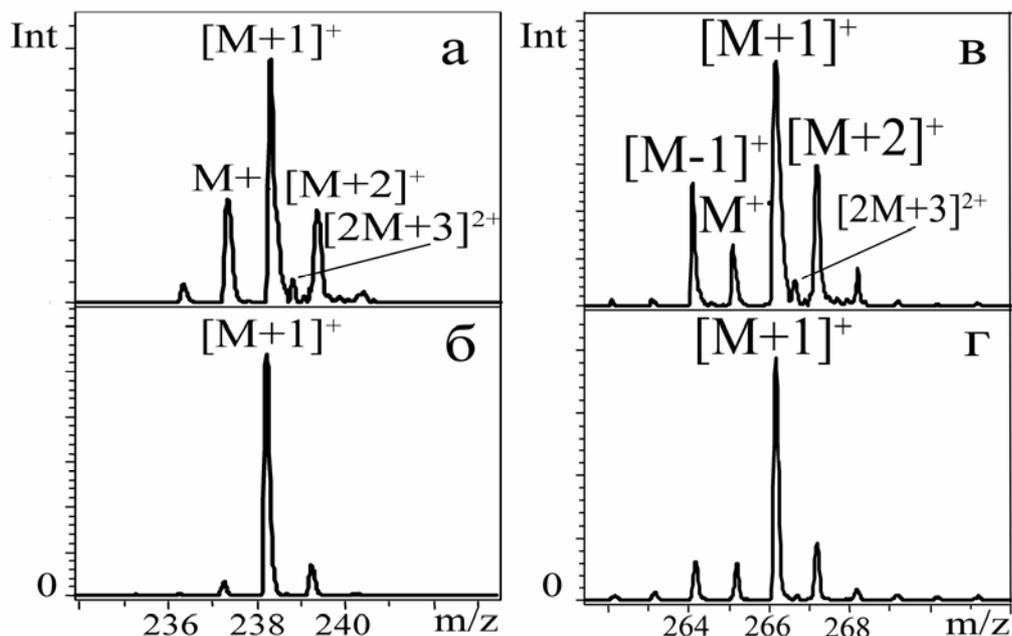
б

**Рис. 1.** Структурные формулы катионов  $[M+H]^+$  красителей акридинового желтого (а) и акридинового оранжевого (б).

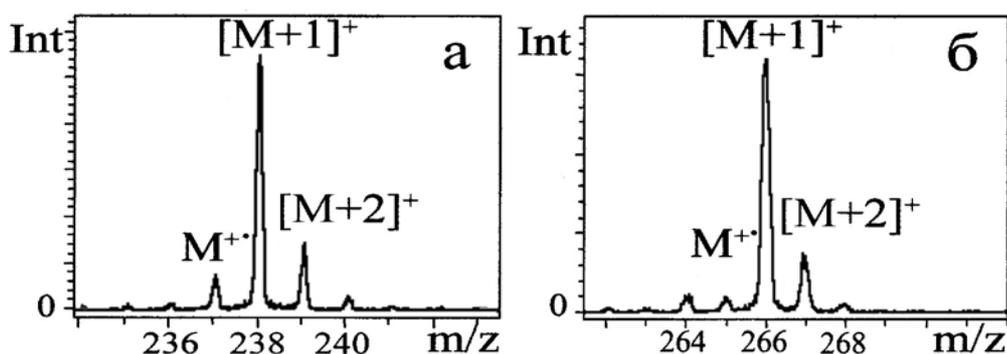
Были получены масс-спектры ЛДИ красителей АЖ и АО, нанесенных на стандартную металлическую подложку (рис. 2), адсорбированных на мезопористых пленках диоксида титана  $TiO_2$  и диоксида кремния  $SiO_2$  (рис. 3), а также, для сравнения, растворенных в жидкой глицериновой матрице в режиме ББА (рис. 4).



**Рис. 2.** Фрагменты масс-спектров АЖ (а) и АО (б), полученные в результате ЛДИ со стандартной металлической подложки.



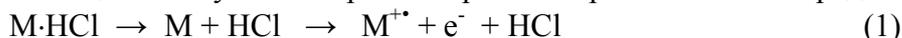
**Рис. 3.** Экстремальные варианты распределения интенсивностей в группах пиков в масс-спектрах ЛДИ красителей АЖ (а, б) и АО (в, г), адсорбированных на мезопористых пленках  $\text{TiO}_2$ .



**Рис. 4.** БА масс-спектры красителей АЖ (а) и АО (б), растворенных в жидкой глицериновой матрице.

В масс-спектрах положительных ионов акридиновых красителей, нанесенных на гладкую металлическую подложку (рис. 2), наиболее интенсивные пики соответствовали ионам  $M^{+\bullet}$  и  $[M+H]^+$ , характеризующимся значениями  $m/z$  237 и 238 для АЖ и  $m/z$  265 и 266 для АО. Сравнение интенсивностей пиков рассчитанного изотопного распределения для катионов АЖ ( $C_{15}H_{16}N_3$ ) и АО ( $C_{17}H_{20}N_3$ ) с интенсивностями пиков, присутствующих в экспериментальных масс-спектрах, указывает на суперпозицию набора ионов, образующихся в двух основных процессах:

термического разложения (декватернизации) соли [16] с отщеплением  $HCl$  и последующей ионизацией  $M$  путем потери электрона с образованием ион-радикала  $M^{+\bullet}$ :



и диссоциации соли на катион и анион с последующей десорбцией  $[M+H]^+$ :



При этом, в случае АО соотношение интенсивностей пиков  $M^{+\bullet}$ , ( $m/z$  265) и  $[M+H]^+$ , ( $m/z$  266) свидетельствует о преобладании первого процесса над вторым. Соотношение

пиков  $[M+H]^+$ , ( $m/z$  238) и  $M^{++}$ , ( $m/z$  237) для АЖ говорит об обратном соотношении вероятности протекания этих процессов.

Распределение пиков в масс-спектрах ЛДИ красителей, адсорбированных на воздушно-сухих мезопористых оксидных пленках, заметно варьирует от образца к образцу, что, в первом приближении, может быть обусловлено значительной гетерогенностью образцов и крайне высокой чувствительностью метода к вариации параметров взаимодействия красителей с поверхностью. Последнее является основой методологии, используемой нами при масс-спектрометрическом изучении взаимодействия красителей с наноматериалами. На рис. 3 представлены экстремальные варианты распределения интенсивностей в группах пиков молекулярного иона красителей АЖ и АО. В полученном наборе масс-спектров для серии из нескольких десятков образцов распределение варьирует от абсолютного доминирования пика катиона  $[M+H]^+$  (рис. 3б, 3г) до более сложных соотношений, в которых, наряду с преобладающим пиком  $[M+1]^+$ , заметную интенсивность приобретают пики  $M^{++}$ ,  $[M+2]^+$ , а также  $[2M+3]^{2+}$ . В масс-спектрах АО появляется достаточно экзотичный пик  $[M-1]^+$ .

Следует отметить, что при анализе всего полученного набора масс-спектров ЛДИ красителей, адсорбированных на мезопористых пленках  $TiO_2$  и  $SiO_2$ , на данном этапе нам не удалось установить статистически значимую зависимость таких отличий от состава или каких-либо параметров подготовки образцов. Проведение таких корреляций требует дальнейших более тонких исследований.

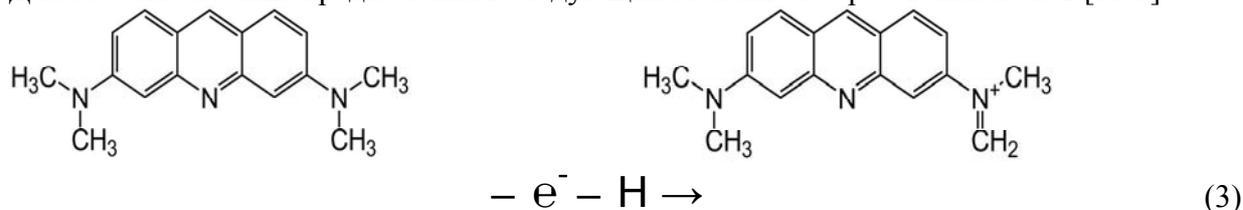
В ББА масс-спектрах красителей АЖ и АО (рис. 4) основной пик соответствует катиону  $[M+H]^+$ , пик катион-радикала  $M^{++}$  отличается крайне малой интенсивностью. Данное распределение хорошо согласуется с известными закономерностями формирования ББА масс-спектров: при бомбардировке высокоэнергетическими частицами из жидкой матрицы выбиваются так называемые «готовые» заряженные частицы – катионы, образующиеся при диссоциации соли в растворе. Вклад термических процессов (1), приводящих к декватернизации с последующим образованием  $M^{++}$  при данном мягком способе ионизации незначителен.

Сходство одного из граничных распределений в масс-спектрах ЛДИ акридиновых красителей с мезопористых пленок (рис. 3 б, г) с распределением пиков в масс-спектрах ББА (рис. 4) указывает на реализацию в первом случае условий, способствующих мягкой диссоциации солей. Более низкий относительный вклад ионов  $M^{++}$  в масс-спектрах ЛДИ красителей с мезопористых пленок (рис. 3а, в) по сравнению с масс-спектрами ЛДИ с гладкой металлической поверхности (рис. 2) указывает на меньший вклад термически-индуцированного процесса (1) при десорбции с поверхности наноструктурированных пленок. Можно предположить, что термически-индуцированные процессы в системе «кристаллы красителя на макроскопической металлической поверхности» при лазерном возбуждении более эффективны, чем в системе «молекулы и небольшие агрегаты красителей, адсорбированные на развитой поверхности диэлектрика».

С другой стороны, ряд новых пиков, отсутствующих в масс-спектрах ББА и ЛДИ с металла и появляющихся в масс-спектрах ЛДИ красителей с мезопористых пленок, является указателем на влияние специфических взаимодействий красителей с наноструктурированными материалами на механизмы образования ионов при ЛДИ.

Рассмотрим возможные механизмы образования таких ионов и начнем с иона  $[M-1]^+$ , регистрируемого при ЛДИ АО с мезопористых пленок (рис. 3 в). Попутно заметим, что более высокая относительная интенсивность пика иона  $M^{++}$  в масс-спектре ЛДИ на металле красителя АО (рис. 2 б) по сравнению с таковой для АЖ (рис. 2 а) указывает на большую чувствительность АО к термическому воздействию. Поскольку элимини-

рование атомов водорода является одним из характерных процессов при термической (поверхностной) ионизации азотсодержащих соединений [17, 18], можно предположить определенный вклад механизма термоионизации в образование иона  $[M-1]^+$  при ЛДИ АО с мезопористых пленок. По мнению авторов [19], которые также наблюдали сходную картину в экспериментах с применением метода МАЛДИ, появление ионов  $[M-1]^+$  обусловлено образованием электрон-дефицитных производных красителей при потере электрона гетероатомом в боковой цепи и, как следствие, локализацией в этом месте положительного заряда и формированием двойной связи с потерей водорода. В случае молекул исследованных акридиновых красителей наиболее вероятным звеном, за счет которого происходит потеря электрона, являются атомы экзоциклического азота. Для АО мы склонны предположить следующий механизм образования ионов  $[M-1]^+$ :



Отрыв электрона от аминогруппы АЖ, по-видимому, не вызывает такого рода перестроек, а оказавшийся неспаренным электрон акцептируется ароматической системой колец.

Различия в наборе масс-спектров ЛДИ могут быть обусловлены также различиями в форме иммобилизации исследуемых веществ на разных субстратах. Высушивание капли раствора красителя на поверхности металлической подложки приводит к формированию мелкодисперсной поликристаллической структуры, и при воздействии лазерного облучения существенную роль играют взаимодействия возбужденных молекул красителя в микрокристаллах вещества и образующейся плотной газовой фазе. Способ адсорбции красителей на мезопористых пленках из водных растворов обеспечивает мономолекулярную адсорбцию или формирование димеров и небольших агрегатов (кластеров). Существование квази-монослоя необходимо для реализации упоминавшегося выше механизма поверхностной ионизации. Мономолекулярная адсорбция благоприятствует десорбции отдельных катионов  $[M+H]^+$  в условиях ЛДИ (рис. 3 б, г). «Диспергирование» образца до отдельных молекул или ионов на мезопористых пленках и в жидкой матрице определяет уже отмечавшуюся схожесть данных спектров ЛДИ со спектрами БА.

Адсорбция красителей в форме димеров или кластеров, как было показано нами ранее [11, 20], также находит свое отражение в масс-спектрах ЛДИ, в первую очередь, в форме появления двухзарядных ионов. Необходимо отметить особенности выявления двухзарядных димеров катионов в масс-спектрах. Пик со значением  $m/z = (2M + 2H)/2e$  перекрывается с пиком мономера  $(M + H)/1e$ , однако пик первого изотопомера  $(2M + 1 + 2H)$ , имеющий нечетную массу, попадает на нецелочисленное значение массы, и ион  $(2M + 3)/2e$  регистрируется как  $(M + 1,5)$ . Именно такие пики присутствуют в ЛДИ масс-спектрах, показанных на рис. 3 а, в, для обоих красителей, адсорбированных на пленке  $\text{TiO}_2$ . Согласно расчетам вклад двухзарядных ионов может быть на уровне 50% от суммарной интенсивности пика, регистрируемого на значении  $m/z [M+1]^+$ . Можно заключить, что для соответствующих образцов была характерна димерная (кластерная) форма адсорбции красителей.

Отсутствие сигналов двухзарядных ионов в масс-спектрах образцов, приведенных на рис. 3 б, г, подтверждает наше начальное предположение о мономерной адсорбции красителей в данных образцах. Соответственно, ионы, отсутствующие в спектрах этих образцов, и появляющиеся в спектрах образцов, приведенных на рис. 3 а,

в, можно с уверенностью отнести к ионам, образующимся при ЛДИ за счет взаимодействия в димерах.

Согласно электронным спектрам поглощения АО сорбируется на оксидных пленках преимущественно в виде димеров, стабилизированных стэкинг-взаимодействием ароматических систем его молекул. Об этом свидетельствует сдвиг максимума полосы поглощения в коротковолновую область с 490 нм в растворе до 470 нм для красителя АО, адсорбированного на пленках  $TiO_2$  и  $SiO_2$ . Смещение максимума поглощения от 440 нм до 430 нм указывает на сходную ситуацию для АЖ в случае его адсорбции на пленке  $SiO_2$ . На пленке же  $TiO_2$  адсорбция этого красителя сопровождается смещением положения максимума в длинноволновую область с 440 нм до 450 нм, что является показателем образования димерных ассоциатов иного пространственного строения, где основную роль играют, по-видимому, водородные связи между протонодонорными центрами красителя, а не дисперсионное взаимодействие хромофоров АЖ.

Склонность акридиновых производных к самоассоциации известна и исследовалась различными методами [4, 22, 23]. Информация о структуре димеров и силах, участвующих в их формировании, активно обсуждается и сопоставляется [24, 22, 25]. Данные, полученные в ходе наших экспериментов, согласуются с выводами, сделанными в работах [4, 26], где при помощи методики подсчета одиночных фотонов, анализа спектров поглощения и флуоресценции показано, что димеризации подвержены именно катионы  $[M+H]^+$  с образованием двухзарядных  $[2M+2H]^{2+}$ . Благодаря использованию методики импульсного фотолиза установлен механизм распада катиона красителя АО, возбужденного в триплетное состояние, а именно образование полувосстановленного и полуокисленного радикалов АО в результате переноса электрона между двумя триплетными молекулами [27]. Отметим, что ион  $M^{++}$  формально относится к полуокисленной форме красителя, в то время как полувосстановленная форма  $[M + 2H]^{++}$  вносит вклад в интенсивность пика  $[M+2]^+$  для АО (рис. 3 в). Отмеченное выше отличие в пространственной организации димеров АЖ может уменьшать выход продуктов восстановления АЖ (рис. 3 в) по сравнению с АО в условиях ЛДИ.

Для сравнения отметим, что в наших предыдущих исследованиях адсорбции катионного красителя метиленового голубого (МГ) на мезопористых пленках  $SiO_2$  и  $TiO_2$  [11] пики, соответствующие димерам и полувосстановленной форме МГ наблюдались при ЛДИ только лишь с пленок  $TiO_2$ , для пленок  $SiO_2$  они были практически подавлены. Поскольку приведенные выше спектроскопические данные указывают на возможность адсорбции красителей в димерной форме на обоих типах пленок, можно высказать предположение о влиянии на вид спектров не только димерной формы адсорбции, но и электронных донорно-акцепторных свойств материала  $TiO_2$ . Реакции фотовозбуждения и переноса заряда более активно реализуются в системе «краситель– $TiO_2$ », чем в системе «краситель– $SiO_2$ ».

Рассматривая процесс адсорбции означенных красителей на мезопористом оксидном материале, необходимо учитывать сумму разнонаправленных реакций. Результатом их протекания может оказаться стабилизация определенной таутомерной формы красителя, а следовательно сдвиг равновесия сосуществования amino- и имино-форм в ту или другую сторону, стереоизомеризация, димеризация молекул, протонирование или депротонирование, миграция атомов водорода между экзо- и эндоциклическими атомами азота [21], между молекулой адсорбата и поверхностными группами –ОН, –Н и др. Нельзя оставить без внимания возможное влияние на характер взаимодействия красителя и подложки количества и состояния сорбированных мезопористой пленкой компонентов воздуха. Вода, кислород являются активнейшими

участниками первичных фотореакций [28]. С химической точки зрения адсорбированная в процессе подготовки образцов вода может считаться эффективным центром рекомбинации электронно-дырочных пар, тогда как адсорбированный кислород – эффективной электронной ловушкой, предотвращающей этот процесс. Описаны также экспериментальные данные о негативном влиянии ионов хлора на каталитические свойства оксида титана [28].

Известна зависимость положения равновесия между таутомерными amino- и иминоформами производных акрихина от степени электроотрицательности заместителей при экзоциклическом атоме азота [29] и в целом от локального окружения молекул [30]. Учитывая данные о различиях механизмов преобразования энергии возбуждения amino- и иминотаутомерами [31], есть все основания предполагать прямое влияние всех перечисленных факторов на процессы десорбции/ионизации в масс-спектрометрическом эксперименте, а следовательно и возможность их изучения при анализе результатов. Взаимодействие исследуемых молекул с поверхностными группами пленок вызывает реакции с переносом заряда от адсорбата к адсорбенту, приводит к сдвигу в соотношениях таутомерных форм акридиновых красителей [24].

В этой связи интересны данные работы [32], где методами SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) и FTIR показана возможность двух механизмов адсорбции аминокридина и акрихина дигидрохлорида на поверхности коллоидного серебра, а именно, описаны особенности связывания этих соединений с металлической поверхностью посредством эндо- и экзоциклического атомов азота адсорбата. Авторами прослежена корреляция между появлением интенсивных линий SERS-спектров, указывающих на присутствие однократно и двукратно протонированных форм молекул производного акрихина, и протеканием адсорбции в соответствии с одним из предложенных механизмов.

Многофакторность процесса адсорбции красителей, разнообразие активных центров поверхности, наложение влияния макроэффектов, локального окружения на процессы поглощения и преобразования энергии как самими красителями, так и мезопористой полупроводниковой подложкой усложняют интерпретацию данных и требуют дальнейшего подключения других исследовательских методов с целью учета как можно большего количества параметров.

## Выводы

С помощью лазерной десорбционно-ионизационной масс-спектрометрии изучены системы, содержащие красители акридиновый желтый и акридиновый оранжевый, адсорбированные на поверхности мезопористых пленок диоксидов титана  $TiO_2$  и кремния  $SiO_2$ . Показано, что использование мезопористых пленок  $TiO_2$  и  $SiO_2$  в качестве носителей исследуемого вещества (подложек) позволяет получать интенсивные информативные масс-спектры акридиновых красителей в условиях ЛДИ. Обнаружено, что распределение пиков в масс-спектрах ЛДИ с мезопористых пленок качественно отличается от полученного при ЛДИ с гладкой металлической поверхности и при ББА жидкой матрицы.

Выделен набор ионов, формирование которых обусловлено специфическими взаимодействиями красителей с наноструктурированными диоксидами в условиях ЛДИ. Показано, что преимущественная десорбция катионной формы красителей  $[M+H]^+$  осуществляется при ЛДИ с пленок с мономерной формой адсорбции красителей. Адсорбция красителей в форме димеров и кластеров обнаруживается в появлении в ЛДИ масс-спектрах двухзарядных ионов димеров  $[2M+3]^{2+}$ , а также продуктов термоионизации и окислительно-восстановительных процессов  $M^{++}$ ,  $[M-H]^+$  и  $[M+2H]^+$ , стимулированных в агрегатах красителей лазерным облучением в УФ-диапазоне.

Фотоэлектронные свойства пленок  $\text{TiO}_2$  способствуют более активному протеканию фотостимулированных процессов в адсорбированных красителях по сравнению с  $\text{SiO}_2$ .

Полученные данные являются основой для дальнейшего масс-спектрометрического изучения процесса и продуктов фотодеградации красителей на мезопористых оксидных пленках.

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта # 4918 фонда УНТЦ.

### Литература

1. Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. – М.: Наука, 1975. – 616 с.
2. Борисова О.Ф., Туммерман Л.А. Применение люминесценции красителя акридинового оранжевого для изучения вторичной структуры нуклеиновых кислот // Биофизика. – 1965. – Т. 10. – № 1. – С. 32–36.
3. Карнаухов В.Н. Люминесцентный анализ клеток. – Пушино: Аналитическая микроскопия, 2004. – 131 с.
4. Acid-base and aggregation processes of acridine orange base in n-heptane/AOT/water reverse micelles/ R.D.Falcone, N.M.Correa., M.A.Biasutti et al. // Langmuir, – 2002.—18. – №6. – С.2039 – 2047.
5. Synthesis and study of 4-hydroxymethyl-3-(alkylamino)acridines as models of a new class of DNA-intercalating-alkylating agents/ F.Charmantray, A.Duflos, J.Lhomme et al. // J. Chem. Soc. – Perkin Trans. – 2001. – 1. – С.2962–2968.
6. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств / Т.А.Юрре, Л.И.Рудая, Н.В.Климова и др. // Физика и техника полупроводников – 2003. – Т.37. – №7. – С.835–847.
7. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии. – 2006. – Т.75. – С.460–483.
8. Gao X., Wachs I.E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties // Catal. Today. – 1999. – V. 51. – P. 233–254.
9. Pratt A.C. Photoreactions of compounds containing heteroatoms other than oxygen // Photochemistry. – 1999. – 30. – P. 230 – 306.
10. Guha S.N., Mittal J.P. Kinetics of one-electron reduction of acridine orange and characterization of its semireduced species in aqueous solutions by pulse radiolysis // J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – V. 92. №3. – P. 181–188.
11. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией красителя метиленового голубого с поверхности мезопористых тонких пленок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  / Т.В.Фесенко, М.В.Косевич, Н.И.Суровцева и др. // Масс-спектрометрия. – 2007. – Т.4. №4. – С. 289–296.
12. Sensitivity of redox reactions of dyes to variations of conditions created in mass spectrometric experiments / M.V.Kosevich, V.V.Chagovets, I.V.Shmigol et al.// J. Mass Spectrom. – 2008. – V. 43, № 10. – P. 1402 – 1412.
13. Синтез та оптичні характеристики нанорозмірних пористих  $\text{TiO}_2$  плівок, одержаних золь-гель методом / І.С.Петрик, Н.П.Смірнова, О.К.Фролова та ін. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – №10. – С. 90–94.
14. Фотохимическое получение наночастиц Ag в водно-спиртовых растворах и на поверхности мезопористого кремнезема / Г.В.Крылова, А.М.Еременко, Н.П.Смирнова. и др.// Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т.41. – С. 100–104.
15. Крылова Г.В., Еременко А.М., Смирнова Н.П. Фотохімічна генерація нанорозмірних частинок срібла в мезопористих  $\text{SiO}_2$  плівках // Хімія і фізика твердого тіла. – 2006. – 1. – С. 50–55.

16. Veith H.J. Mass spectrometry of ammonium and iminium salts // *Mass Spectrom. Rev.* – 1983. – V. 2. – № 4. – P. 419–446.
17. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. – М.: Наука. - 1969. – 438 с.
18. Rasulev U.Kh., Zndberg E.Ya. Surface ionization of organic compounds and its applications // *Progr. Surf. Sci.* – 1988. – V. 28. – P. 181–412.
19. Double cation adduction in matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of electron deficient anthraquinone derivatives /L.Xianwen, R.W.Sinkeldam, W.Houts // *J. Mass Spectrom.* – 2007. – 42. – C. 293–303.
20. Chemically modified porous silicon for laser desorption/ionization mass spectrometry of ionic dyes / I.V.Shmigol, S.A.Alekseev, O.Yu.Lavrynenko et al. // *J. Mass Spectrom.* – 2009. – V. 44. – № 8. – P. 1234–1240.
21. Chiang C.C., Cheng J.Y., Chang T.C. Satellite hole spectral method and its applications to dye-DNA complexes // *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A).* – 1999. – V.23. - №6. – P. 679-694.
22. Yao H., Shogo K., Keisaku K. Self-assembly of acridine orange dye at a mica/solution interface: Formation of nanostripe supramolecular architectures // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2007. - V.307 №1 – P. 272–279.
23. Emission of acridine and its aggregates isolated in the neon matrix / J.Prochorow, B.Kozankiewicz, B.D.Gemi et al// *Acta Phys. Polon. A.* – 1998. – 94. – №5/6.
24. Murza A., Sánchez-Cortés S., García-Ramos J.V. Fluorescence and surface-enhanced Raman study of 9-aminoacridine in relation to its aggregation and excimer emission in aqueous solution and on silver surface // *Biospectroscopy.* – 1998. – 4(5). – P. 327–339.
25. Kuban R.-J., Kulpe S., Schulz B. Structure of monoclinic acridine orange hydrochloride monohydrate,  $C_{17}H_{19}N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$  // *Cryst. Research and Technology.* – 1985. – 20(8). – P. 1073–1077.
26. Ferguson J., Mau A.W. Spontaneous and stimulated emission from dyes. Spectroscopy of the neutral molecules of acridine orange, proflavine, and rhodamine B // *Austral. J. Chem.* – 1973. – 26(8). – P. 1617–1624.
27. Kellmann A. Primary photochemical processes of cationic acridine orange in aqueous solution studied by flash photolysis // *Photochem. and Photobiol.* – 1974. – 20(2). – P. 103-108.
28. Linsebigler A.L., Guangquan L., Yates J.T. Photocatalysis on  $TiO_2$  surfaces: principles mechanisms and selected results // *Chem.Rev.* – 1995. – V.95. - № 3. – P. 735–758.
29. Tautomerism of 9-acridinamines substituted at the exocyclic nitrogen atom in view of computational predictions and experimental findings / A.Wróblewska, J.Meszko, K.Krzyszowski et al // *Chemical Physics.* – V. 303. № 3. – P. 301–308.
30. Rak J., Blazejowski J., Zauhar R.J. Studies on nitroacrine and its nitro isomers devoted to tautomeric phenomena structural and physicochemical features as well as surrounding electrostatic potential // *Can.J.Chem.* – 1993. – 71. – P. 1106-1122.
31. Tautomerism of acridin-9-amines substituted at the exocyclic nitrogen atom: Spectroscopic investigations and theoretical studies / Y.Ebead, A.D.Roshal, A.Wróblewska et al // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2007. – V. 66. - № 4-5. – P. 1016–1023.
32. Adsorption of acridine drugs on silver: surface-enhanced resonance Raman evidence of the existence of different adsorption sites / L.Rivas, A.Murza, S.C.Sancher // *Vibrational Spectroscopy.* – 2001. – 25. – P. 19–28.

# LASER DESORPTION/IONIZATION MASS-SPECTROMETRY OF ACRIDINE DYES ADSORBED ON THE SURFACE OF TiO<sub>2</sub> AND SiO<sub>2</sub> FILMS

T.V.Fesenko<sup>\*1</sup>, V.A.Pokrovskiy<sup>1</sup>, N.I. Surovtseva<sup>1</sup>, A.M.Eremenko<sup>1</sup>,  
N.P.Smirnova<sup>1</sup>, O.A.Boryak<sup>2</sup>, V.S.Shelkovsky<sup>2</sup>, M.V. Kosevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> O. Chujko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov str., 17, Kiev, 03164, Ukraine. e-mail :t.fesenko@gmail.com

<sup>2</sup> B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, 47, Lenin Avenue, 61103, Kharkov, Ukraine

*The systems containing acridine yellow and acridine orange dyes adsorbed on the surface of mesoporous TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films have been studied by laser desorption/ionization (LDI) mass-spectrometry. The set of ions which formation is caused by specific interaction of dyes with nanostructured dioxides under LDI conditions was identified on the basis of comparison with mass spectra of polycrystalline dyes on metallic surface and dissolved in liquid matrix. It has been shown that preferred desorption of cationic form of dyes  $[M+H]^+$  occurs under LDI from the films with a monomeric form of dye adsorption. Dye adsorption in dimeric and clustered forms reverberates is reflected in appearance in the LDI mass spectra of dimeric doubly charged ions  $[2M+3]^{2+}$  as well as products of thermoionization and redox process  $M^+$ ,  $[M-H]^+$ , and  $[M+2H]^{++}$ , which are stimulated in dye aggregates by laser irradiation over the UV-range. Photoelectronic properties of TiO<sub>2</sub> films promote more active behavior of light etching processes in adsorbed dyes in comparison with the SiO<sub>2</sub> ones.*

## ЛАЗЕРНА ДЕСОРБЦІЙНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ АКРИДИНОВИХ БАРВНИКІВ, АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ ПЛІВОК TiO<sub>2</sub> ТА SiO<sub>2</sub>

Т.В. Фесенко<sup>\*1</sup>, В.О. Покровський<sup>1</sup>, Н.І. Суровцева<sup>1</sup>, Г.М. Єременко<sup>1</sup>,  
Н.П. Смірнова<sup>1</sup>, О.А. Боряк<sup>2</sup>, В.С. Шелковський<sup>2</sup>, М.В. Косевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: t.fesenko@gmail.com

<sup>2</sup> Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, проспект Леніна, 47, Харків, 61103, Україна

*Системи, що містять барвники акридинової жовтої та акридинової оранжевої, адсорбовані на поверхні мезопористих плівок діоксидів титану TiO<sub>2</sub> та кремнію SiO<sub>2</sub>, вивчені за допомогою лазерної десорбційно-іонізаційної (ЛДІ) мас-спектрометрії. Набір іонів, формування яких обумовлене специфічною взаємодією барвників з наноструктурованими діоксидами за умов ЛДІ, був виділений при порівнянні з мас-спектрами полікристалічних барвників на металевій поверхні та розчинених у рідкій матриці. Показано, що переважна десорбція катіонної форми барвників  $[M+H]^+$  здійснюється при ЛДІ з плівок з мономерною формою адсорбції барвників. Адсорбція барвників у формі димерів та кластерів відображається у появі у ЛДІ мас-спектрах двозарядних іонів димерів  $[2M+3]^{2+}$ , а також продуктів термоіонізації та окислювально-відновлювальних процесів  $M^+$ ,  $[M-H]^+$  та  $[M+2H]^{++}$ , стимульованих в агрегатах барвників лазерним опроміненням в УФ-діапазоні. Фотоелектронні властивості плівок TiO<sub>2</sub> сприяють більш активному протіканню фотостимульованих процесів в адсорбованих барвниках у порівнянні з SiO<sub>2</sub>.*