

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 537.311.33: 535.217

НАНОФОТОРЕАКТОРЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕД

© 2008 г. **В. В. Данилов**, доктор физ.-мат. наук

НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: vdanilov@mail.solaris.ru

Рассмотрена возможность создания фотоактивных систем на основе жидких организованных сред. Такие системы могут найти достаточно широкое применение, например, в устройствах молекулярной фотоники и в информационных технологиях для интенсификации процессов фотопереключения. Рассмотрены примеры таких систем на основе углеродных многослойных наноструктур и фуллерен-циклодекстриновых комплексов включения.

Коды OCIS: 190.4710, 170.6280.

Поступила в редакцию 02.07.2007.

Введение

Фотоактивные системы на основе жидких организованных сред могут найти широкое применение в устройствах молекулярной фотоники и в информационных технологиях для интенсификации процессов фотопереключения. В рассматриваемых ниже случаях жидкие организованные среды представляют собой оптически прозрачные как изотропные, так и анизотропные растворы (жидкие кристаллы), в которых супрамолекулярные системы образуют в растворителе собственную нанопсевдофазу, физико-химические характеристики которой (локальная диэлектрическая проницаемость, микрополярность, микрокислотность, микровязкость) отличаются от основного растворителя. Таким образом, они однофазны и гомогенны в целом, но двухфазны и микрогетерогенны на наноуровне. Если фотохимическая реакция (процесс) протекает не в основной массе раствора, а в такой нанопазе, то эту фазу можно рассматривать как своеобразный нанофотореактор. *В основе механизма образования рассматриваемых нанофотореакторов лежат процессы сольюбилизации и образования комплексов включения, способствующие повышению локальной концентрации и сближению компонентов фотореакции.* В свою очередь это ведет к росту эффективности многих физико-химических процессов и, в частности, процессов переноса электрона и энергии электронного возбуждения.

Образование нанофотореакторов через сольюбилизацию

Авторами [1] показано, что сольюбилизация углеродных нанотрубок, имеющая нековалентный характер, приводит к избирательному воздействию на смесь, переводя в раствор (суспензию) лишь полупроводниковые нанотрубки. Разумно предположить существование подобного разнообразия электронных структур у астраленов, которые можно рассматривать как вариант многослойных нанотрубок (подробнее об астраленах в [2–5]). Более того, у астраленов в силу большей дефектности их поверхности возможно существование зон или кластеров, имеющих разное электронное строение. В предпринятом нами исследовании суспензии астраленов получались при использовании добавок сульфопроизводных пирена. Сольюбилизирующее действие этих веществ во многом определяется дисперсионным взаимодействием полициклических ядер добавок с полициклической поверхностью астраленов. Действительно, нами были обнаружены особенности в спектральных характеристиках жидкокристаллических суспензий, приготовленных на базе углеродных наночастиц, в частности, астраленов и нанотрубок [3, 5]. Эти особенности (проявление в электронных спектрах сингулярностей ван Хофа в электронной плотности состояний) связаны с электронным строением углеродных нанобразований. Спектральное проявление сингулярностей

в спектрах поглощения астраленов позволило идентифицировать процесс разделения наночастиц при приготовлении их неводных суспензий (в частности, их суспензий в спиртах и толуоле), выявить преимущественно полупроводниковую природу солубилизированных фракций. В свою очередь выполненные нами исследования показывают наличие у суспензий углеродных наночастиц повышенной фотохимической активности. В частности, мы связываем с этим наблюдаемый батохромный сдвиг спектров флуоресценции солубилизатора (пирена) по сравнению со спектрами в чистом растворителе, а также с результатами экспериментов по оптическому ограничению в системах с астраленами [5], которые дают основание предполагать, что механизм ограничения для этих частиц связан не только с рассеянием на центрах перегрева [4], но и с участием фотохимических реакций переноса электрона между молекулами донора электрона и астраленами с образованием состояния, аналогичного ион-радикалу [5–8]. Повышенная эффективность сенсibilизации реакции синглетного кислорода астраленами, отмеченная в [4], тоже говорит в пользу этого вывода. Обнаруженное нами существование сингулярностей – возможный ключ к пониманию природы такой фотоактивности. Конкретным достоинством такой солубилизированной углеродной наночастицы как своеобразного фотохимического нанореактора являются наличие развитой поверхности и отсутствие избирательности по длине волны возбуждения.

Синтез фуллерен-циклодекстриновых конъюгатов

Более подробно рассмотрим несколько другой тип нанофотореактора. В синтезе функционализированных фуллеренов весьма актуально направление по созданию их водорастворимых производных. Одно из возможных решений – синтез конъюгатов на основе, например, циклодекстрин-фуллеренов. Поскольку циклодекстрины (CD) не токсичны, эти молекулы могут быть использованы в биологических применениях, что делает их сочетание с фуллеренами весьма привлекательным, особенно с учетом фотофизических и фотохимических свойств фуллеренов. Такая наноструктура может быть использована также для решения задач молекулярной фотоники, например, оптического переключения. Известно, что декстриновая гидрофобная полость способна к захвату молекул, геометрически совместимых с ее внутривнутренними размерами [9, 10]. Последние различны для α -, β -, и γ -циклодекстринов. Улавливая в декстриновую ловушку, ковалентно связанную с C_{60} , надлежащий донор или акцеп-

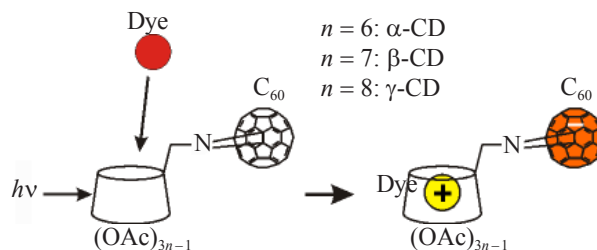


Рис. 1. Схема условной фотореакции в циклодекстриновом конъюгате.

тор электронов, можно добиться взаимодействия связанного субстрата с электронным состоянием фуллерена, что способствует протеканию реакций переноса электрона через этот канал, тем самым резко увеличивая скорость реакции. Рисунок 1 иллюстрирует схему такого взаимодействия. Для α -циклодекстринов из-за небольших размеров полости такой синтез затруднен. Впервые синтез β -циклодекстрин-фуллереновых конъюгатов был осуществлен Gekskeler с соавторами [9], которые использовали реакцию C_{60} с аминами циклодекстрина. В настоящем исследовании нами использован вариант синтеза β -циклодекстрин-фуллерена (β -CDF) на основе его азидов [9]. Ниже приводится описание синтеза.

Описание синтеза

Ацилирование

К 100 мг готового гептакис-6-азидо-6-деокси-бета-циклодекстрина (комплекс с диметилформамидом 1:1, молекулярный вес 1310, фирма Merck) добавлялись 1,5 мл сухого пиридина и 1,0 мл уксусного ангидрида; смесь перемешивалась 8 ч на магнитной мешалке при температуре 50 °С. Летучая фракция отгонялась в вакууме (3 мм рт. ст) при нагревании до 50 °С. Остаток растворялся в 20 мл бензола, промывался в растворе 10%-ной соляной кислоты, затем водой, после чего сушился сульфатом магния. После сушки бензол упаривался в вакууме (3 мм рт. ст). Продукт синтеза – белый порошок гептакис-6-азидо-6-деокси-бета-циклодекстрина перацетат (молекулярный вес 1898). Масса около 100 мг (0,05 ммоль).

Сочетание с фуллереном

Гептакис-6-азидо-6-деокси-бета-циклодекстрина перацетата 100 мг (–0,05 моля) растворялся в 20 мл хлорбензола. К раствору в атмосфере аргона добавлялось 23,8 мг (0,033 ммоль) фуллерена C_{60} . Смесь

кипятилась с обратным холодильником 10 ч (за два дня). Растворитель упаривался в вакууме до объема 1 мл, остаток элюировался смесью толуол-хлороформ 2:1 (50 мл, черный раствор). Фракцию упаривали в вакууме при нагревании до 50 °С. Полученный остаток имеет вид черной замазки. Максимальная концентрация конъюгата в 96%-ном этаноле составила в нашем случае 5×10^{-4} М (примерно 1 г/л), что, по-видимому, соответствует предельной растворимости конъюгата. Раствор имеет коричневую окраску.

Ультрафиолетовые спектры поглощения раствора конъюгата в этаноле показывают две полосы поглощения при $\lambda \approx 260$ и 315–320 нм и похожи на полосы фуллерена. Это говорит о том, что основа мо-

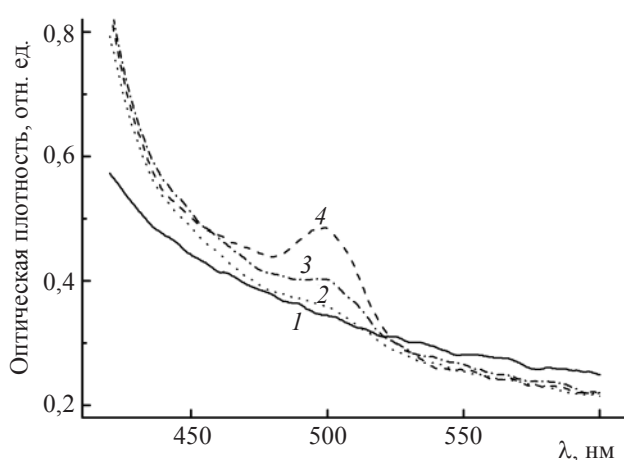


Рис. 2. Спектры поглощения 10^{-4} М- β -CDF в этаноле (1) и в присутствии незамещенного Родамина. 2 – $5,6 \times 10^{-6}$ М, 3 – $1,1 \times 10^{-5}$ М, 4 – $2,3 \times 10^{-5}$ М.

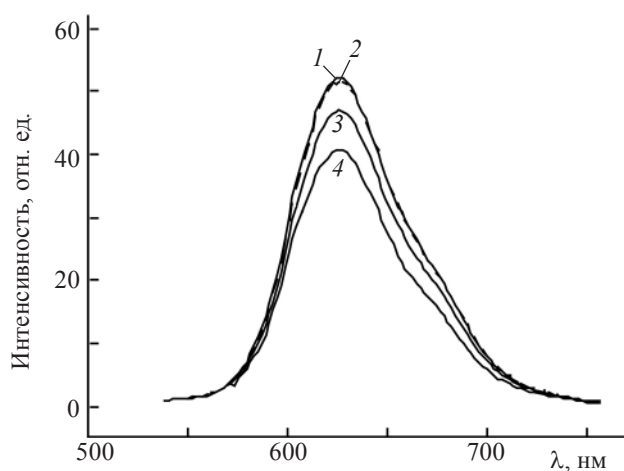


Рис. 3. Зависимости интенсивности спектров флуоресценции 10^{-6} М-раствора кетоцианина 3336 в этаноле (1) от концентрации β -CDF: 8×10^{-6} М (2), 3×10^{-5} М (3), 6×10^{-5} М (4).

лекулярной структуры фуллерена сохранена. Спектр этого раствора в видимом диапазоне представляет сплошную практически бесструктурную полосу, интенсивность которой монотонно снижается в красную сторону.

Как показано в [9], захват в ловушку β -циклодекстрин-фуллереном люминесцирующей примеси приводит к заметному тушению люминесценции последней. Мы провели предварительное тестирование полученного раствора, используя в качестве люминофоров незамещенный Родамин и кетоцианин (КТЦ-3336). Спектральные характеристики Родамина хорошо известны, а характеристики кетоцианинов подробно изучены в ряде работ, например [11]. На рис. 2 приведены спектры поглощения Родамина в растворе β -CDF в этаноле. Начиная с концентрации $0,5 \times 10^{-6}$ М, в спектре такого раствора наблюдается изобестическая точка вблизи $\lambda \approx 524$ нм, что прямо указывает на образование комплекса β -CDF с Родамином состава 1:1. Поведение спектров люминесценции Родамина сходно с описанным в [8]. На рис. 3 приведены спектры люминесценции растворов КТЦ 3336 с β -CDF. Из рис. 3 следует, что добавка β -CDF оказывает заметное тушащее действие на флуоресценцию кетоцианина, аналогично эффекту, наблюдавшемуся в [9] для Родамина. При этом концентрация тушителя остается достаточно низкой, что и в этом случае позволяет предположить образование связанного комплекса.

Предварительные результаты исследования возможности и эффективности оптического ограничения на растворах, содержащих фуллерен-декстриновые конъюгаты

Был приготовлен этанольный раствор, содержащий $0,3 \times 10^{-4}$ М фуллерен-декстринового конъюгата и добавку 10^{-3} М перилена (Per). Измерения оптического ограничения проводились в стандартных условиях, в параллельном пучке второй гармоники YAG-лазера. Длительность импульса составляла 10 нс.

На рис. 4 и 5 представлены результаты исследований оптического ограничения для раствора, содержащего только циклодекстриновый конъюгат (β -CDF) (рис. 4), и раствора, содержащего β -CDF и перилен (рис. 5). При этом исходное пропускание обоих растворов было одинаковым, определялось преимущественно поглощением β -CDF и составляло примерно 50%. Вклад поглощения перилена был крайне незначительным, так как сам перилен не поглощает на длине волны возбуждения. Из рис. 4 следует, что в отличие от собственно фуллерена свой-

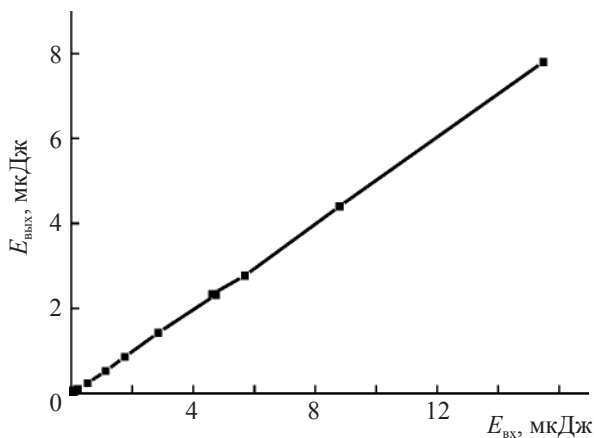


Рис. 4. Зависимость пропускания циклодекстрин-фуллерена (β -CDF) в этаноле от интенсивности входного пучка ($\lambda = 532$ нм, $\Delta t = 10$ нс).

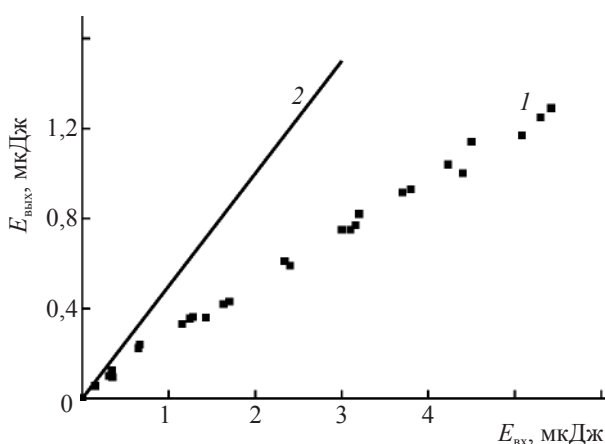
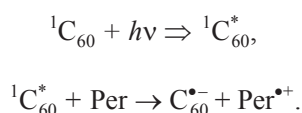


Рис. 5. Ограничение излучения с $\lambda = 532$ нм ($\Delta t = 10$ нс) в растворе β -CDF + Per в этаноле (концентрация компонентов $0,3 \times 10^{-4}$ М / 10^{-3} М) – 1, 2 – исходное пропускание раствора.

ства оптического ограничения в растворе β -CDF практически отсутствуют. Это достаточно обычная ситуация, когда прививка функционального радикала приводит к изменению структуры электронных состояний фуллерена и из-за нарушения симметрии выход интерконверсии резко падает. В то же время введение в раствор перилена приводит к появлению заметного эффекта ограничения. Поскольку сам перилен не поглощает возбуждающее излучение, то наблюдаемый эффект можно однозначно связать с поглощением его катиона-радикала, образующегося скорее всего в результате фотопереноса электрона от перилена на β -CDF, точнее, на связанный в конъюгате фуллерен. При этом достаточно правдоподобной выглядит следующая схема реакции [4]:



Однако полученные результаты не могут ответить на вопрос, результатом межмолекулярного или внутримолекулярного переноса является это ограничение. В то же время появившиеся в литературе данные [9] говорят, что эффективное образование внутримолекулярных комплексов возможно для перилена в случае γ -циклодекстринов. Диаметр циклодекстриновой корзины у этих соединений допускает даже вхождение в нее димеров перилена. Для β -циклодекстринов независимые данные отсутствуют, а простые оценки, основанные на учете геометрических размеров молекул, допускают различные трактовки.

Выводы

Рассмотренные структуры с повышенной эффективностью переноса электрона и энергии электронного возбуждения могут быть использованы для создания на их основе молекулярных переключателей и наносенсоров с низким порогом срабатывания и высокой скоростью переключения. Перспективным представляется рассмотрение возможности создания фотонного стабилизатора температуры в активной молекулярной ячейке. Заметим, что для этой цели могут быть использованы не только ячейки на базе углеродных гетерогенных наноструктур с высокой концентрацией люминесцирующих центров, но и наноструктуры типа квантовых точек или стержней, обладающих хорошей люминесценцией [12] и способных реализовать сильную связь поле-среда. С помощью таких структур возможно также осуществление фотохимических реакций во второй (внешней) сфере углеродной наногетероструктуры.

Автор выражает свою искреннюю благодарность Н.В. Викторову и А.И. Хребтову за существенную помощь в проведении исследований, В.Б. Шилову и В.А. Смирнову за полезное обсуждение результатов. Настоящая работа частично выполнена в рамках проекта МНТЦ 3063 и гранта Президента РФ НШ-3426.2006.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murakami H., Nomura T., Nakashima N. Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites // Chem. Phys. Letters. 2003. V. 378. P. 481–485.
2. Polushin S., Rjuntsev E., Nikitin V., Letenko D., Ponomarev A.N. Magneto-Optic Properties of Carbon Nanoparticles in Suspensions // Intern. J. of Nanoscience. 2002. V. 1. № 3, 4. P. 269–276.
3. Belyaeva M.A., Gryaznova M.V., Danilov V.V., Ponomarev A.N., Ryl'kov V.V. New nanogeterostructures on base of Astralenes, spectral and polarization peculiarities,

- photochemical aspects of application // Proc. SPIE. 2005. V. 5990. P. 59900H-1–59900H-6.
4. Грязнова М.В., Данилов В.В., Хапова О.В., Хребтов А.И., Шахвердов Т.А. Ион-радикальный механизм оптического ограничения в фуллеренсодержащих растворах // Квант. электрон. 2004. Т. 34. С. 407–411.
 5. Белоусова И.М., Белоусов В.П., Данилов О.Б., Миронина Н.С., Муравьева Т.Д., Пономарев А.Н., Рыльков В.В., Скобелев А.С., Юрьев М.С. Нелинейно-оптические ограничители лазерного излучения на суспензиях углеродных и фуллероидных наночастиц // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 3. С. 6–12.
 6. Грязнова М.В., Данилов В.В., Хребтов А.И., Шахвердов Т.А. Использование реакции фотопереноса электрона для оптического ограничения в фуллеренсодержащих растворах // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 1. С. 32–35.
 7. Беляева М.А., Грязнова М.В., Данилов В.В., Ермолаева Г.В., Пономарев А.Н., Хапова О.В., Шахвердов Т.А. Нековалентная сольubilization наногетерогенных структур на основе астраленов. Фотохимический фактор в оптическом ограничении на углеродных суспензиях // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 24–28.
 8. Weilmunster P., Keller A., Homann K.H. Large molecules, radicals, ions and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames // Combustion and flame. 1999. V. 116. P. 62–83.
 9. Yang J., Wang Y., Passat A., Zhang Y., Sinay P. Synthesis of novel highly water soluble 2:1 cyclodextrin/fullerene conjugates involving the secondary rim of β -cyclodextrin // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 2163–2168.
 10. Pistolis G., Malliaris A. Evidence for highly selective supramolecular formation between perylene/ γ -CD and pyren/ γ -CD complexes in water // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 2830–2846.
 11. Данилов В.В., Дядюша Г.Г., Рыков А.А. Сольватохромизм кетоцианинов. Бинарные комплексы // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 67–72.
 12. Chen X., Nazzari A., Goorskey D. et al. Polarization spectroscopy of single CdSe quantum rods // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 245404.