

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ DEC

Т. В. Волошина, И. Г. Гревцева, А. О. Дедикова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.09.2013 г.

Аннотация: Работа посвящена исследованию спектральных проявлений агрегации молекул красителя DEC в твердофазном состоянии, а также изучению изомерии молекул красителя в зависимости от фактора среды по ИК спектру поглощения. Спектры люминесценции показывают, что J-агрегаты образуются в твердофазном состоянии красителя DEC. Подтверждением изомерии молекул красителя в твердофазном состоянии является ИК спектр поглощения возгонки порошка исследуемого красителя.

Ключевые слова: твердофазное состояние, J-агрегаты, *цис*- и *транс*-изомерия, возгонка.

Abstract: In the paper we investigated spectral manifestation of DEC molecules aggregation insolid-state. Also the dye molecules isomerism depending on the environmental factor was study using the FTIR spectrum. The luminescence spectra show that the J-aggregates are formed in a solid state of DEC dye. The confirmation of isomerism of the dye molecules in the solid state is an infrared absorption spectrum of this dye sublimation.

Keywords: solid-phase state, J-aggregates, *cis*-and *trans*-isomers, sublimation.

ВВЕДЕНИЕ

Как показали исследования последних лет, особенный интерес для практического применения представляют одномерные функциональные наноматериалы на основе органических молекул. Отдельное место среди широкого круга органических наноматериалов занимают надмолекулярные структуры, известные как J-агрегаты полиметиновых (цианиновых) красителей. Первоначально данный класс органических красителей применяли в основном в молекулярной (М) форме. Однако в дальнейшем предпочтение было отдано красителям в агрегированном состоянии [1].

В настоящее время эти соединения подробно исследуются с целью создания на их основе люминесцентных меток, спектральных сенсibilизаторов, фото- и электролюминофоров, компонентов лазерных и нелинейно-оптических сред и т. п. [2-4]. Обладая упорядоченным строением, эффективной люминесценцией, электронно-дырочной проводимостью, J-агрегаты являются перспективными объектами для применения в органической оптоэлектронике [4]. Им присуща морфологическая и структурная изменчивость, способность образовывать структуры, обладающие различными свойствами [5]. Таким образом, появляется возможность создания на основе J-агрегатов микро- и наноразмерных устройств, например оптоэлектронных датчиков, дисплеев с цветовой настройкой, химических сенсоров, оптических волноводов и т.д.

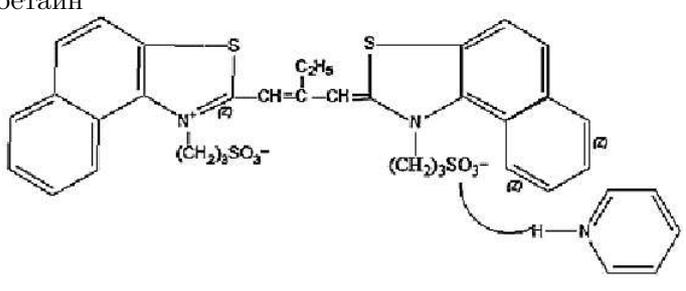
Полиметиновые красители в растворах могут находиться в виде *цис*-, *транс*- пространственных изомеров [5]. Равновесие между *цис*- и *транс*-изомерами цианинов существенно зависит как от строения красителя, так и от факторов среды - полярности растворителя, температуры и т.д. [6]. Красители, склонные к изомерии нашли свое применение в качестве спектрально-флуоресцентных зондов для биомакромолекул при анализе биологических систем. Краситель DEC применяется в качестве зонда на альбумин и коллаген при исследовании внеклеточных сред организма (глаз человека) [6].

Однако, несмотря на уже длительное использование J-агрегатов DEC, их структура и оптические свойства изучены недостаточно. Известно, что изучаемый в данной работе полиметиновый краситель в растворах может находиться в виде различных пространственных (*цис-транс*) изомеров, число которых возрастает с удлинением полиметиновой цепи и с введением заместителей в цепь [5–8]. Следует отметить, что в литературе отсутствуют детальные исследования, четко доказывающие возникновение *цис*-J-агрегатов и *транс*-J-агрегатов. Об агрегатах смешанного строения данные практически полностью отсутствуют. Существенное внимание в литературе уделено J-агрегации DEC в растворах и желатине [5, 6, 9, 10]. Сведения о структуре кристаллического состояния в литературе отсутствуют. Вместе с тем, кристаллическое состояние интересно, поскольку указывает на наиболее энергетически выгодное строение и упаковку молекул в твердофазном состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованный в работе тиатриметинцианиновый краситель DEC был синтезирован в ГОСНИИХИМПРОЕКТе (г. Москва). Он был охарактеризован элементным анализом и спектрами ЯМР. В работах [1, 5, 7] были исследованы электронные спектры поглощения красителя DEC в водной и спиртовой среде. Структура и спектральные данные исследуемого красителя приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структура и спектральные свойства тиатриметинцианинового красителя DEC.

Название и формула красителя	λ_{\max} в воде, нм	λ_{\max} в этаноле, нм
DEC - пиридиниевая соль 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианин бетаин	581 (M) 536 (D) 526 (H) 638 (J _{цис}) 658 (J _{транс})	579 (M _{цис}) 605 (M _{транс}) 542 (D) 615–660 (J _{цис} -J _{транс})
		

В нашей работе также были получены электронные спектры поглощения красителя в водном и спиртовом растворах. Полученные результаты совпадают с литературными данными [1, 5, 7].

Спектры фотолюминесценции исследуемого кристаллогидрата получены на автоматическом спектральном комплексе. Люминесценция исследуемого вещества возбуждалась УФ из-

лучением с помощью диодного модуля HPL-H77GV1BT-V1 ($\lambda_{max} = 380$ нм) плотностью потока 10^{15} квант/см²·сек. Длинноволновое ($\lambda_{max} = 635$ нм) возбуждение люминесценции молекул DEC осуществлялось излучением лазерного модуля KLM-G-635-6-5. Люминесценция образца регистрировалась с помощью ФЭУ (R928P Hamamatsu, Япония, с источником энергии C4900-51), работающим в режиме счета фотонов, и дифракционного монохроматора МДР-23. Управление световыми потоками возбуждения и регистрация импульсов ФЭУ осуществлялись автоматически РС Celeron-433 через блок сопряжения.

Измерения ИК спектра возгонки кристаллогидрата проводились на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker Optik GmbH) с приставкой ТГА, совмещенном с оборудованием для синхронного термоанализа STA 449 фирмы NETZSCH. Детектор: LN-МСТ (Кадмий-ртуть-теллур, охлаждаемый жидким азотом). Диапазон температур нагрева образца: 30–400 °С. В эксперименте порошкообразные образцы нагревались в печи термогравиметрического анализатора в области температур 30–400 °С, а исходящие из образца газы улавливались и анализировались обогреваемой газовой кюветой приставки ТГА спектрометра Tensor 27. Управление спектрометром, запись и обработка спектров производилась в программном обеспечении OPUS 7.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Люминесцентные свойства молекул DEC исследованы при использовании возбуждения двумя длинами волн $\lambda_{1в} = 578$ нм и $\lambda_{2в} = 380$ нм (рис. 1). Первый источник приходится на область поглощения мономера DEC, второй источник попадает в полосу второго возбужденного состояния.

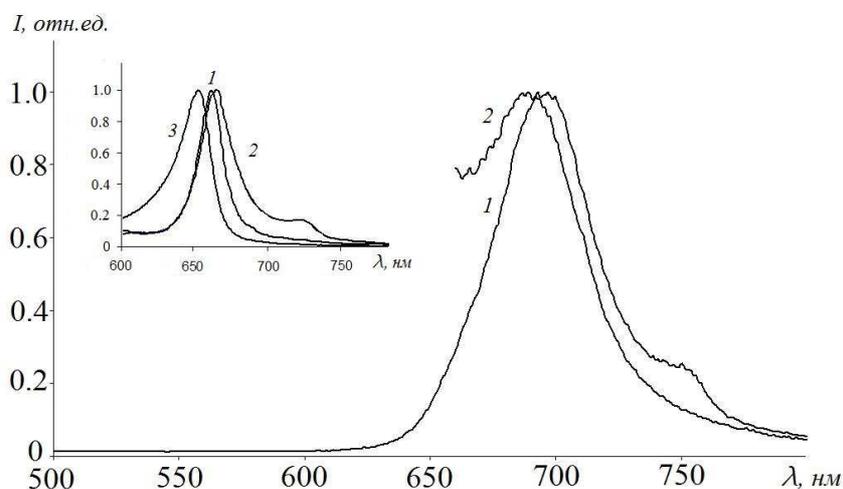


Рис. 1. Спектр люминесценции кристаллогидрата DEC при возбуждении: $\lambda_{в1} = 578$ нм – 1; $\lambda_{в2} = 380$ нм – 2. На врезке: спектры люминесценции DEC в желатиновой матрице при возбуждении $\lambda_{в1} = 578$ нм – 1; $\lambda_{в2} = 380$ нм – 2, спектр его поглощения – 3.

В спектре люминесценции DEC в желатиновой матрице при возбуждении $\lambda_{1в} = 578$ нм наблюдается полоса с максимумом $\lambda_1 = 665$ нм, соответствующая свечению *транс*-J-агрегата DEC (рис. 1, врезка). При возбуждении источником $\lambda_{2в} = 380$ нм в спектре люминесценции помимо полосы свечения J-агрегата появляется другая полоса с максимумом $\lambda_2 = 730$ нм, которая, согласно [9], соответствует излучению из триплетного возбужденного состояния

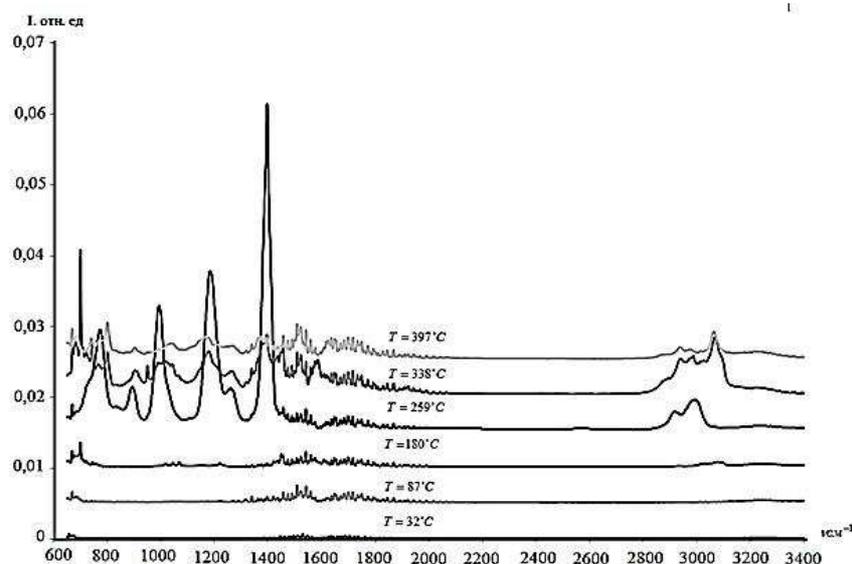


Рис. 2. Колебательные ИК спектры возгонки порошка красителя DEC, полученные при различной температуре.

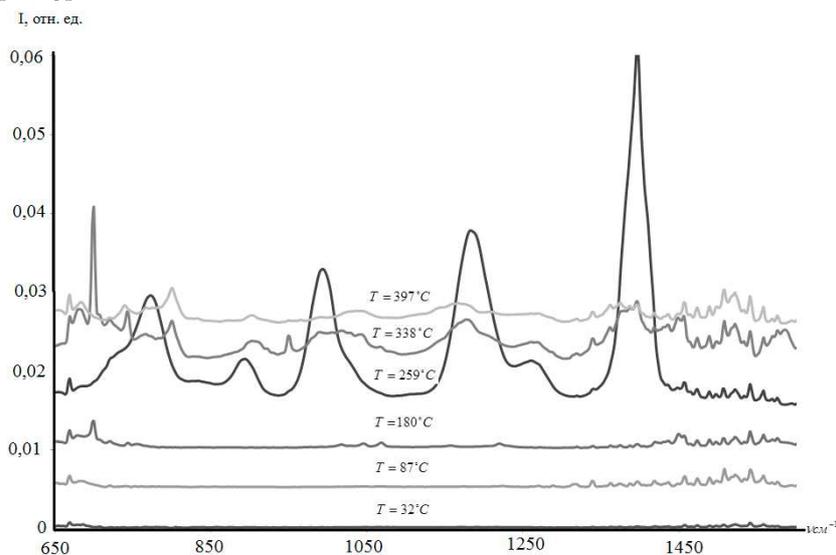


Рис. 3. Колебательные ИК спектры возгонки порошка красителя DEC в области частот 650 см^{-1} – 1650 см^{-1} .

$(T_2 \rightarrow T_1)$ транс-мономера. По литературным данным квантовый выход этого процесса составляет $\Phi = 0.12$. Однако флуоресценция из синглетного возбужденного состояния ($S_1^* \rightarrow S_0$) транс-мономера не наблюдается. Сопоставление данных о квантовом выходе этого процесса ($\Phi = 0.003$) [9] с интенсивностью и квантовым выходом процесса $T_2 \rightarrow T_1$ объясняет это явление. Аналогичное поведение полос наблюдается в спектре люминесценции кристаллогидрата DEC. Таким образом, наличие полосы люминесценции транс-J-агрегата при длинноволновом возбуждении и полосы, относящейся к свечению транс-мономера, при коротковолновом возбуждении свидетельствует о том, что в твердофазном состоянии красителя DEC присутствуют транс-мономеры и транс-J-агрегаты DEC. Следует отметить, что

эта методика не дает ответа на вопрос о существовании в твердой фазе *цис*-форм DEC, что связано с их низким квантовым выходом люминесценции.

Наибольшее внимание в работе уделено анализу ИК-спектров поглощения возгонки порошка красителя DEC (рис. 2).

Преимущества процесса возгонки заключаются в чистоте и высокой точности эксперимента, а также в минимальных потерях вещества. Газофазное состояние исследуемых молекул предполагает минимизацию влияния на ИК спектр процессов межмолекулярного взаимодействия, имеющих место в кристаллогидратах и в растворах.

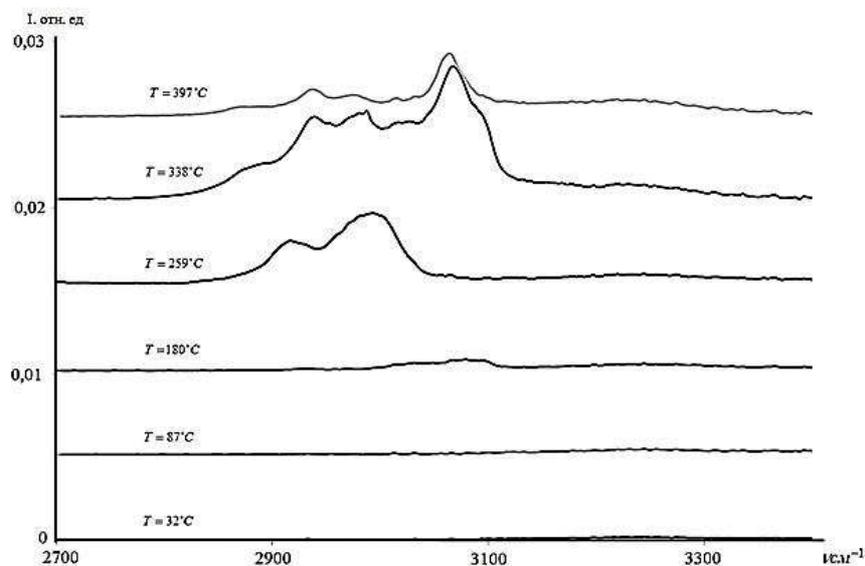


Рис. 4. Колебательные ИК спектры возгонки порошка красителя DEC в области частот 2700 см^{-1} – 3400 см^{-1} .

Данный ИК спектр возгонки порошка DEC (рис. 2) отражает происходящие изменения в молекуле под действием температуры. При $T = 32\text{ °C}$ и $T = 87\text{ °C}$ в ИК спектре поглощения проявляются колебания наиболее характеристичных групп. Преимущественно присутствуют скелетные колебания фенильной группы ($1600\text{--}1585\text{ см}^{-1}$ и $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), а также колебания соответствующие группе C-S (рис. 3). С повышением температуры $T = 180\text{ °C}$ наряду с выше перечисленными колебаниями в спектре появляются плоскостные деформационные колебания C-H алкеновой группы ($1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) (рис. 3). Важной особенностью описанных выше колебательных спектров поглощения при различных температурах является наличие полосы в области 700 см^{-1} , принадлежащей колебаниям C-H алкеновой группы в *цис*-изомерной форме (рис. 3). При температуре $T = 259\text{ °C}$ в спектре появляются две интенсивные и широкие полосы 897 см^{-1} и 997 см^{-1} (относительно полосы в области 700 см^{-1}), принадлежащие внеплоскостным деформационным колебаниям C-H алкеновой группы в *транс*-изомерной форме. Температура $T = 259\text{ °C}$ является температурой плавления данного красителя, возможно поэтому спектр при этой температуре отличается структурой полос и большей интенсивностью по сравнению со спектрами, полученными при других температурах. Предполагая, что при данной температуре краситель существует как в *цис*-, так и в *транс*- изомерной форме, причем *транс*-форма преобладает, считаем, что полосы, соответствующие *транс*-изомерной форме, могут принадлежать *транс*-J-агрегатам. Также при данной температуре в спектре появляются колебания алкильной группы. Данная группа ко-

лебаний хорошо выражена в спектрах поглощения при $T = 338$ °С и $T = 397$ °С, в виде деформационных симметричных и антисимметричных полос метильных групп CH_3 и метиленовых групп CH_2 (рис. 4). С дальнейшим повышением температуры до $T = 338$ °С большинство молекул смещается в сторону *цис*-изомерной формы, о чем свидетельствует узкая интенсивная полоса в области 760 см^{-1} , соответствующая колебаниям С-Н в *цис*-изомерной форме. Слабые полосы с частотами 900 см^{-1} и 997 см^{-1} принадлежат колебаниям С-Н в *транс*-изомерной форме. Возможно, что при данной температуре происходит распад *транс*-J-агрегатов на *цис*-мономеры. При температуре $T = 397$ °С в спектре интенсивность полос значительно уменьшается, что говорит о завершении процесса испарения красителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные люминесцентные результаты свидетельствуют о существовании в твердофазном состоянии исследованного мезоэтилзамещенного тиакарбоцианинового красителя DEC *транс*-J-агрегатов. Полученные данные по ИК спектрам возгонки DEC отражают возможность трансформации из *транс*-J-агрегата в *цис*-мономеры при существенном повышении температуры (338 °С) кристалла. Таким образом, полиметиновый краситель DEC склонен к агрегации и может находиться в форме *цис*- и *транс*-изомеров не только в растворах, но и в твердофазном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Шапиро Б. И. “Блочное строительство” агрегатов полиметиновых красителей / Б. И. Шапиро // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3, № 3–4. — С. 72–84.
- [2] Resch-Genger U. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann // Nature Methods. — 2008. — V. 5 (9) — P. 763–775.
- [3] Zhang Y. Subcellular Localization of Thiol-Capped CdTe Quantum Dots in Living Cells / Y. Zhang, L. Mi, R. Xiong, P.N. Wang, J.-Y. Chen, W. Yang, C. Wang, Q. Peng // Nanoscale Res Lett. — 2009. — 4(7). — P. 606–612.
- [4] Choudhury K.R. Colloidal Semiconductor Nanocrystal-Enabled Organic / Inorganic Hybrid Light Emitting Devices / K.R. Choudhury, F. So, Z. Kafafi // Comprehensive Nanoscience and Techn. — 2011. — 4.07. — P. 183–214.
- [5] Шапиро Б. И., Белоножкина Е. А., Кузьмин В. А. Цис- и транс-агрегаты тиатриметинцианиновых красителей / Б. И. Шапиро, Е. А. Белоножкина, В. А. Кузьмин // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4, № 1–2. — С. 92–98.
- [6] Татиколов А. С. Мезо-замещенные полиметиновые красители – эффективные спектрально-флуоресцентные зонды для биомакромолекул / А. С. Татиколов и др. // Химия высоких энергий. — 2010. — Т. 44, № 3. — С. 252–255.
- [7] Тихонов А. С. Неравновесная кристаллизация тиакарбоцианинового красителя в тонких пленках раствора / А. С. Тихонов и др. // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 9–10. — С. 40–48.
- [8] Некрасов А. Д. Влияние многозарядных парамагнитных катионов металлов на J-агрегацию тиацианиновых красителей / А. Д. Некрасов, Б. И. Шапиро // Химия высоких энергий. — 2001. — Т. 45, № 2. — С. 162–168.
- [9] Chibisov A.K. Effects of surfactants on the aggregation behavior of thiocarbocyanine dyes / A.K. Chibisov, V.I. Prokopenko, H. Görner // Chem. Phys. — 1999. — V. 250, № 1. — P. 47–60.
- [10] Авдеева В.И. J-агрегация тиакарбоцианина в водно-желатиновых растворах / В.И.

Авдеева, Б.И. Шапиро // Химия высоких энергий. — 2005. — Т. 39, № 6. — С. 467–471.

[11] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. — М.: Иностранная литература, 1963. — 590 с.

[12] К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. — М.: Мир, 1965. — 216 с.

Волошина Т.В., к.ф.-м.н., доцент каф. оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет

E-mail: voloshina_t@mail.ru

Тел.: 89601142053

Voloshina T. V., Ph.D, associate professor Optics and spectroscopy department, Voronezh State University

E-mail: voloshina_t@mail.ru

Tel.: 89601142053

Гревцева И.Г., магистрант каф. оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет

E-mail: irina36region@mail.ru

Тел.: 89525407585

Grevtseva I. G., undergraduate student of Optics and spectroscopy department, Voronezh State University

E-mail: irina36region@mail.ru

Tel.: 89525407585

Дедикова А. О., аспирант каф. оптики и спектроскопии, физический факультет, Воронежский государственный университет

E-mail: dedikova_a_o@rambler.ru

Тел.: 89042126027

Dedikova A. O., Post-graduate student, Optics and spectroscopy department, Voronezh State University

E-mail: dedikova_a_o@rambler.ru

Tel.: 89042126027