

УДК 535.016:539.233

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК

© 2022 г. Е. В. Китушина^{1, 2, *}, Е. П. Кожина^{1, 3}, А. А. Пирязев^{4, 5},
С. А. Бедин^{1, 3}, А. В. Лобанов^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”, Москва, Россия

⁴Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
“Научно-технологический университет “Сириус”, Научный центр генетики и наук о жизни,
федеральная территория “Сириус”, Сочи, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт проблем химической физики Российской академии наук”, Черноголовка, Россия

*E-mail: ekat_kit@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Фталоцианин алюминия, иммобилизованный на поверхности серебряных нанопроволок, исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. При воздействии лазерным излучением малой и большой мощности, происходит перераспределение интенсивностей, свидетельствующем о возбуждении разных колебательных мод. Показана перспективность изучения спектральных свойств гибридных структур на основе фталоцианинов.

DOI: 10.31857/S036767652212016X

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины и их металлокомплексы, а также их различные замещенные соединения исследуются с начала XX в. в основном в качестве красителей и пигментов, но интерес к ним до сих пор только возрастает. Это связано с широкими перспективами применения их в полупроводниковых приборах, солнечных элементах, газовых сенсорах и биосенсорах, в качестве лекарственных средств [1]. В настоящее время предложено использовать фталоцианины в устройствах для хранения и отображения информации, в жидкокристаллических композициях, нелинейной оптике.

Фталоцианины представляют собой класс макроциклических соединений, состоящий из четырех изоиндольных фрагментов. Уникальные свойства фталоцианинов обусловлены особенностями электронного строения ароматической системы их молекул. Ароматический макрогетероцикл имеет плоскую форму и средний размер ~ 1 нм [2].

Доступность, высокая стабильность и способность преобразовывать свет видимого диапазона по механизмам переноса энергии или электрона делают фталоцианины подходящими на роль фотосенсибилизаторов. Фталоцианины широко применяются при фотосенсибилизированном окислении органических веществ активными формами кислорода, образующимися в присутствии молекул фотосенсибилизаторов при облучении реакционной смеси видимым светом [3]. Процессы, происходящие с участием реакционноспособных радикальных частиц, играют колоссальную роль в катализе [4] и биомиметике [5], а также в синтезах, основанных на “зеленой химии” [6].

Фотосенсибилизирующие свойства фталоцианинов находят применение в современной медицине при фотодинамической терапии онкологических новообразований [7–10]. Фотодинамическое воздействие — неинвазивный метод элиминации клеток, в основе которого лежит взаимодействие фотосенсибилизатора и света с длиной волны, со-

ответствующей максимуму поглощения. При данном взаимодействии происходит образование высокотоксичных активных форм кислорода, что приводит к гибели клеток, накопивших краситель. Селективность фотосенсибилизаторов в раковых клетках-мишенях достигается за счет их значительно более высокой метаболической активности и рецепторной специфичности по сравнению со стандартными клетками. Важно отметить, что фталоцианины используются не только для проведения фотодинамического воздействия на опухолевые клетки, но и для диагностики онкологических патологий [11–13].

Физико-химические свойства макроциклических соединений существенно зависят от их агрегационной формы и межмолекулярных взаимодействий [14–17]. Наиболее значимыми свойствами обладают соединения, макроциклы которых упаковываются в стопки или структуры типа “кирпичной кладки”. В этом отношении большие перспективы открывает разработка супрамолекулярных ансамблей фталоцианинов, а также гибридных структур на основе фталоцианинов и различных наноразмерных поверхностей, например, на основе серебра [18].

Наличие дополнительных атомов азота в молекулах фталоцианинов усиливает взаимодействие между ближайшими макроциклами в надмолекулярных стопках, следствием чего является большая жесткость последних [19]. Кроме того, фталоцианины – перспективные материалы для современной техники и технологии, соединения проявляют жидкокристаллические свойства, которые были открыты недавно. При переходе к замещенным фталоцианинам проявляется возможность расширения делокализованной π -электронной системы макроцикла, что, в свою очередь, дает возможность получать еще более структурированные супрамолекулярные ансамбли. В итоге образуются мезогены на основе фталоцианина, которые обладают достаточной термостойкостью. Переход из мезофазы в изотропную фазу в них происходит при высоких температурах приблизительно 300–400°C, что является преимуществом данного класса перед другими жидкокристаллическими материалами [20].

Возможность получать из фталоцианинов материалы с управляемой структурой открывает перспективы использования фталоцианинов при создании солнечных батарей. Заместить традиционные источники на дешевую, экологически чистую и практически неисчерпаемую солнечную энергию является одной из важных задач в области энергетики. Фотовольтаика – сектор технологий, направленный на преобразование солнечной энергии в электрическую, бурно развивается на протяжении последних лет. Производные фталоцианина становятся перспективными для при-

менения в фотовольтаике, так как для них возможна тонкая настройка физических и физико-химических свойств при различных вариантах природы металла-комплексобразователя и заместителей. Ранее было обнаружено, что использование стеклюющих мезогенных производных фталоцианина A₃B-типа, где А – донорная группа, В – акцепторная группа, замещены в периферических позициях алкоксигруппами в качестве доноров электронов и атомами хлора, может создать условия для повышения эффективности органических фотовольтаических ячеек вследствие их одномерной проводимости в колончатой фазе наряду с наличием максимума поглощения в ближней ИК-области [21, 22].

В направлении модификации общей структуры фотовольтаических ячеек для солнечных батарей, одним из перспективных методов является применение каскадных донорно-акцепторных структур [23, 24]. При этом диффузия и транспорт зарядов повышаются при строгом взаимодействии комплементарных компонентов, сформировавшихся в виде многослойной системы. Органические фотовольтаические устройства приобретают также все большее распространение и в качестве химических сенсоров.

Таким образом, разработка различных гибридных материалов на основе фталоцианинов и исследование их характеристик является весьма актуальным научным направлением. В наибольшей мере к изменению структурных особенностей такого рода материалов чувствительны их спектральные свойства. В данной работе представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света (КР) и усиленного поверхностью комбинационного рассеяния света (SERS) нового гибридного материала, формирующегося при иммобилизации сульфированного фталоцианина алюминия на поверхности нанопроволок из серебра.

ОСОБЕННОСТИ КР- И SERS-СПЕКТРОВ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК

В результате иммобилизации молекул фталоцианина на наноструктурированную поверхность и последующей молекулярной агрегации возможно создание новых гибридных материалов с новыми и необычными спектральными свойствами. Спектральные характеристики отдельных молекул хромофоров и их цепочек, образованных в результате агрегации, различны [3, 15]. Особенности формирования агрегатов можно проследить с помощью спектральных методик, в частности, спектроскопии комбинационного рассеяния света и усиленного поверхностью комбинационного рассеяния света.

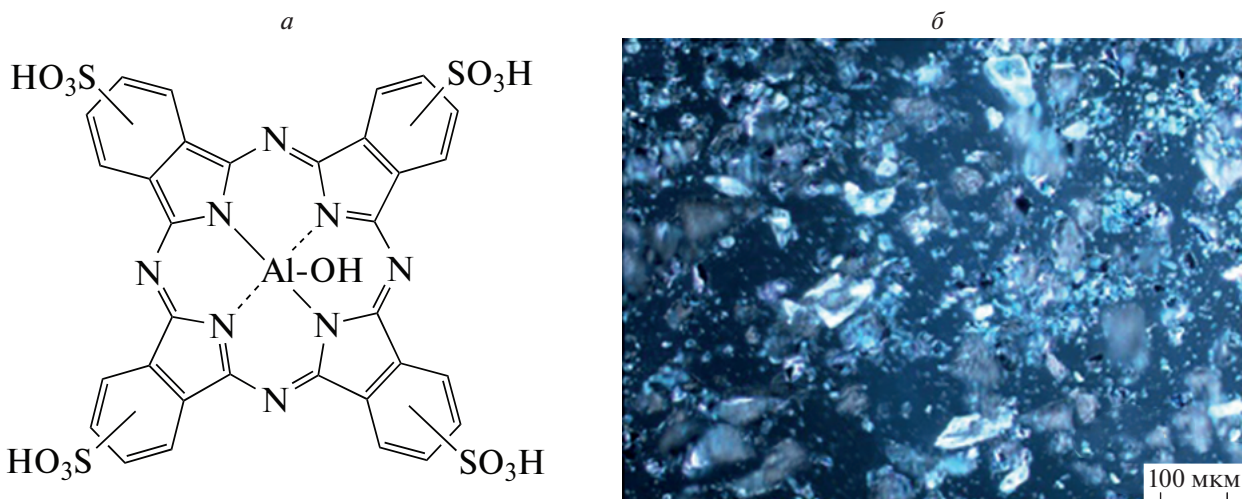


Рис. 1. Структурная формула алюминиевого комплекса фталоцианин-тетрасульфокислоты $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ (а) и микрофотография кристаллов $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ (б).

В настоящей работе получен и охарактеризован новый материал на основе алюминиевого комплекса сульфированного фталоцианина $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ и серебряных нанопроволок. Строение молекулы алюминиевого комплекса фталоцианина ($\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$) представлено на рис. 1а. Чистоту и индивидуальность $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ подтверждали методом MALDI-масс-спектрометрии на приборе Thermo DSQ II (США). Структуру кристаллов $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ исследовали методом оптической микроскопии с использованием оптического инспекционного микроскопа Nikon LV100 (Япония) (рис. 1б).

ИК-спектральный анализ $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ проводили на спектрофотометре Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR (США) с использованием ме-

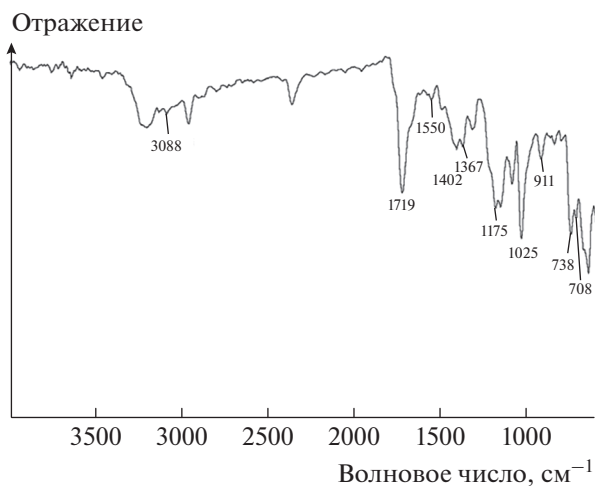


Рис. 2. ИК-спектры $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$.

тода отражения. В ИК-спектре $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ представлен набор характерных валентных и деформационных колебаний. Спектр исследуемого соединения предоставил большой набор валентных и деформационных колебаний. Валентные колебания С–Н-связей отражены в области 3088 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания С–Н-связей проявляются вблизи 738 см^{-1} . Плоскостные деформационные колебания связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{—H}$ наблюдаются в диапазоне $1175\text{—}1025\text{ см}^{-1}$. Интенсивные колебания в области 911 см^{-1} относятся к полносимметричным валентным колебаниям С–С-связи ароматического кольца. Интенсивная полоса в области 1719 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям С=C-группы в алициклической составляющей. Колебания группировки —C=C—N= (пиррольный фрагмент и мезоатомы азота) проявляются в полосе при 1402 см^{-1} . Также ИК-спектр $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ содержит характерную для всех фталоцианинов полосу в области 1367 см^{-1} . Колебания, проявляющиеся вблизи 1550 см^{-1} , относятся к деформационным колебаниям N–H-группе. Сульфогруппы молекулы $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ дают сигналы в двух областях, — при 1025 см^{-1} , что отвечает валентным колебаниям в SO_2 -группе, и вблизи 708 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям S–O-связи (рис. 2) [25].

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния света и SERS-спектров молекул $\text{AlONPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$, иммобилизованных на подложке с массивом серебряных нанопроволок, осуществляли на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution (Франция) (рис. 3). Длина серебряных нанопроволок составляла $\sim 1.6\text{ мкм}$,

диаметр — ~ 100 нм. Пленки были выращены в матрице полиэтилентерефталата с поверхностной пористостью $1.2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ по методике [26]. Объем наносимой капли водного раствора фталоцианина (10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$) составлял 10 мкл. Спектры КР возбуждали лазером с длиной волны 532 нм и мощности 17 мВт. SERS-спектры снимали при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм при мощностях 17, 1.7, 0.17 и 0.017 мВт. Размер лазерного пятна засветки для всех измерений составлял 1 мкм при использовании объектива с увеличением $50\times$. Время экспозиции составляло 120 с для регистрации спектров КР и 5 с при записи SERS-спектров.

Заметного влияния флуоресценции $\text{AlOHPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ как на спектры КР, так и SERS-спектры не было обнаружено, несмотря на выбор лазера с длиной волны 532 нм в качестве источника возбуждающего излучения. Так как спектр КР слабоинтенсивный, он требует значительно большего времени интегрирования, по сравнению со спектрами SERS. Были соотнесены SERS-спектры молекул фталоцианина, снятые при разной мощности источника, и спектр КР. Стоит отметить, что спектры КР и SERS, снятые при малой мощности, равной 0.017 мВт, идентичны (рис. 3а). Обратная ситуация наблюдалась при снятии SERS-спектра при большей мощности лазера, равной 1.7 и 17 мВт (рис. 3б). Несмотря на то, что все характерные пики $\text{AlOHPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$, присутствующие в спектрах КР, сохраняются и в спектрах SERS (рис. 3в), происходит незначительное перераспределение интенсивностей пиков, характерных для колебаний бензольного кольца в области 1600 см^{-1} (рис. 3б). Кроме того, наблюдаются интенсивные пики в районе 1340 см^{-1} , что соответствует колебаниям пиррольного кольца.

Таким образом, эффект перераспределения интенсивностей спектральных линий фталоцианина в зависимости от мощности лазерного излучения открывает перспективы не только для обнаружения молекул фталоцианина в сложных растворах и повышения предела детектирования, но также и для изучения структуры сложных молекул с большим количеством колебательных мод. Данный эффект требует дальнейшего изучения, в частности, на различных длинах волн возбуждающего излучения.

Результаты исследования показывают перспективность изучения спектральных свойств данного гибридного материала, что позволит в дальнейшем оптимизировать методику разработки композитов на основе фталоцианинов и дополнительных компонентов, таких как, например, массив серебряных нанопроволок на подложке. Чувствительность спектральных характеристик

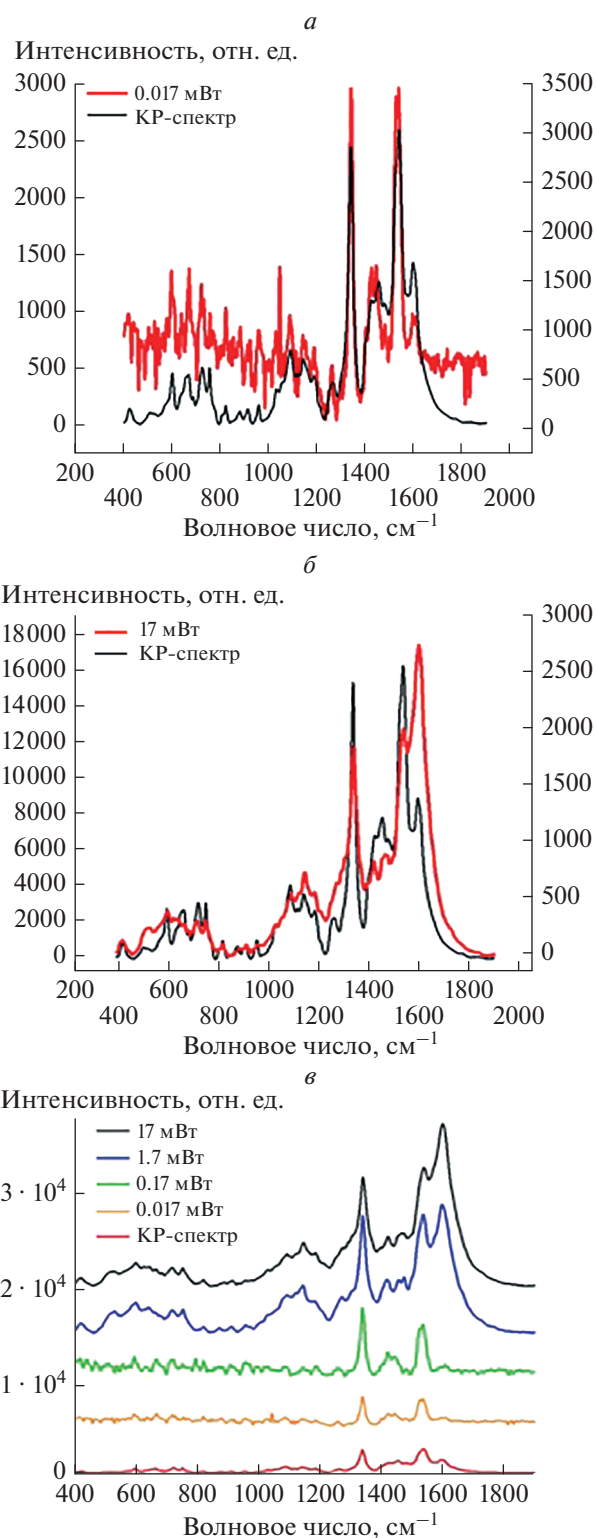


Рис. 3. Спектр КР и SERS-спектр, снятый при мощности лазера 0.017 мВт (а), спектр КР и SERS-спектр, снятый при мощности лазера 17 мВт (б), спектр КР и серия SERS-спектров, снятых при мощности лазера 0.017, 0.17, 1.7 и 17 мВт (в).

иммобилизованных молекул фталоцианина, относящихся к колебательным и вращательным переходам, к мощности возбуждающего света демонстрирует возможность разработки сенсорных элементов, реагирующих на различные физические и химические факторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулы фталоцианина в составе гибридно-наноматериала были изучены спектральными методами, включая анализ ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния света (в том числе и SERS). Показано, что при возбуждении SERS-спектров лазерным излучением малой и большой мощности по-разному происходит перераспределение интенсивностей, что свидетельствует о возбуждении разных колебательных мод. В дальнейшем планируется изучение спектров люминесценции данной системы, что позволит оптимизировать методику разработки спектрально-чувствительных гибридных структур на основе фталоцианинов и наноразмерных подложек.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9). Авторы являются членами ведущей научной школы Российской Федерации “Оптико-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов” (проект НШ-776.2022.1.2). Авторы благодарят Университет Сириус за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fourati N., Seydou M., Zerrouki C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. No. 24. Art. № 22378.
2. *Drain C.M., Bazzan G., Milicic C.T. et al.* // Israel J. Chem. 2005. V. 45. P. 255.
3. *Сультимова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В., Музафаров А.М.* // Хим. выс. энерг. 2013. Т. 47. № 3. С. 186; *Sul'timova N.B., Levin P.P., Lobanov A.V., Muzafarov A.M.* // High Energy Chem. 2013. V. 47. No. 3. P. 98.
4. *Lobanov A.V., Golubeva E.N., Mel'nikov M.Ya.* // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. No. 6. P. 343.
5. *Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В.* // Журн. физ. хим. 2015. Т. 89. № 8. С. 1329; *Lozinova T.A., Lobanov A.V., Lander A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. No. 8. P. 1492.
6. *Лобанов А.В., Холуйская С.Н., Комиссаров Г.Г.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 5. С. 44.
7. *Huang Z., Chen Y., Zhang J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. No. 33. Art. No. 39934.
8. *Abid S., Hassine S.B., Sun Z. et al.* // Macromolecules. 2021. V. 54. No. 14. P. 6726.
9. *Güzel E., Atmaca G.Y., Kuznetsov A.E. et al.* // ACS Appl. Bio Mater. 2022. V. 5. No. 3. P. 1139.
10. *Wang R., Kim K.-H., Yoo J. et al.* // ACS Nano. 2022. V. 16. No. 2. P. 3045.
11. *Taratula O., Schumann C., Naleway M.A. et al.* // Mol. Pharm. 2013. V. 10. No. 10. P. 3946.
12. *Madamsetty V.S., Paul M.K., Mukherjee A. et al.* // ACS Biomater. Sci. Engin. 2020. V. 6. No. 1. P. 167.
13. *Ударцева О.О., Лобанов А.В., Андреева Е.Р. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 277.
14. *Карпова С.Г., Ольхов А.А., Кривандин А.В. и др.* // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2019. Т. 61. № 1. С. 67; *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Krivandin A.V. et al.* // Polymer Sci. Ser. A. 2019. V. 61. No. 1. P. 70.
15. *Градова М.А., Жданова К.А., Брагина Н.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 4. С. 806; *Gradova M.A., Zhdanova K.A., Bragina N.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. No. 4. P. 806.
16. *Lobanov A.V., Nevrova O.V., Platovskii V.A. et al.* // Macroheterocycles. 2011. V. 4. No. 2. P. 132.
17. *Чудинов А.В., Румянцева В.Д., Лобанов А.В. и др.* // Биоорг. хим. 2004. Т. 30. № 1. С. 99.
18. *Caplins B.W., Suich D.E., Shearer A.J., Harris C.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. No. 10. P. 1679.
19. *Ichihara M., Miida M., Mohr B., Ohta K.* // J. Porphy. Phthalocyanines. 2006. V. 10. P. 1145.
20. *Цивадзе А.Ю., Носикова Л.А., Кудряшова З.А.* // Физикохим. поверх. и защита матер. 2012. Т. 48. № 2. С. 115; *Tsivadze A.Yu., Nosikova L.A., Kudryashova Z.A.* // Protect. Metals Phys. Chem. Surfaces. 2012. V. 48. No. 2. P. 135.
21. *Смирнова А.И., Гиричева Н.И., Солдатова К.М., Усольцева Н.В.* // Жид. крист. и их практ. использ. 2016. Т. 16. № 4. С. 42.
22. *Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Казак А.В. и др.* // Жид. крист. и их практ. использ. 2015. Т. 15. № 4. С. 56.
23. *Zhang X.-F., Wang J.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. No. 31. P. 8597.
24. *Lee M.H., Dunietz B.D., Geva E.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. No. 21. P. 3810.
25. *Зиминов А.В., Рамиш С.М., Спиридонов И.Г. и др.* // Вестн. СПбГУ. 2009. Т. 4. № 4. С. 95.
26. *Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L. et al.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. No. 4. P. 1375.

Spectral properties of aluminum phthalocyanine immobilized on silver nanowire substrates

E. V. Kitushina^{a, b, *}, E. P. Kozhina^{a, c}, A. A. Piryazev^{d, e}, S. A. Bedin^{a, c}, A. V. Lobanov^{a, b}

^a*Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia*

^b*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

^c*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^d*Sirius University of Science and Technology, Scientific Center for Genetics and Life Sciences, Sirius Federal Territory, Sochi, 354340 Russia*

^e*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: ekat_kit@mail.ru*

Aluminum phthalocyanine immobilized on the surface with silver nanowires was studied by Raman spectroscopy. When exposed by laser radiation of low and high power, a redistribution of intensities occurs, indicating the excitation of different vibrational modes. The study of the spectral properties of hybrid structures based on phthalocyanines is shown to be promising.