
**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

УДК 544.2; 544.7

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. И. В. Клименко^{1*}, А. В. Лобанов^{1, 2, 3}, Е. А. Трусова⁴, А. Н. Щеголихин¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

³Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

⁴Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия
*E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.06.2019;
после доработки 03.06.2019;
принята в печать 20.06.2019

Синтезированы новые гибридные структуры на основе графена, полученного сонохимическим методом в N,N-диметилформамиде, и фталоцианина алюминия. Физико-химические свойства данных гибридных систем были исследованы с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и оптической спектроскопии. Доказано, что присутствие графена в системе предотвращает агрегацию фталоцианина алюминия и способствует стабилизации его в виде мономеров. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых материалов для различных областей науки и техники.

Ключевые слова: графен, N,N-диметилформамид, фталоцианин алюминия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, оптическая спектроскопия.

DOI: 10.1134/S0207401X19120094

ВВЕДЕНИЕ

Исследования физико-химических свойств новых гибридных структур и супрамолекулярных систем на основе фталоцианинов представляет значительный практический интерес, так как данные системы могут применяться в различных областях науки и техники, в том числе в качестве оптических хемосенсоров, полупроводников, электро- и фотокатализаторов различных химических реакций, электролюминесцентных материалов, фотосенсибилизаторов при фотодинамической терапии онкологических заболеваний и других. В случае металлокомплексов фталоцианинов возможен межмолекулярный перенос заряда (или инжекция электрона), например, в органический материал. С целью дальнейшего расширения практического применения фталоцианинов и придания им новых свойств интересным является создание и изучение гибридных структур графен–фталоцианин, как в объемной системе, так и в виде тонкой пленки. Синтез таких структур стал возможен благодаря перспективности и доступности в последнее время использования графена в сочетании с органическими

хромофорами [1–3]. Более того, данные гибридные структуры являются удачным примером симбиоза органических и неорганических молекул.

Будучи одним из самых исследуемых наноразмерных углеродных материалов в настоящее время, графен демонстрирует уникальные физико-химические свойства (высокие электро- и теплопроводность, хорошие механические характеристики, большая удельная поверхность), которые объясняются его однослойной двумерной структурой, сформированной из атомов углерода в sp^2 -гибридизации, связанных ковалентными связями в гексагоны со стороной 0.142 нм [4, 5]. Введение графена в системы приводит к значительному повышению электропроводности, механической прочности и биосовместимости материалов [6, 7]. Графен является хорошим компонентом при сборке объемных металлоорганических молекул и важной структурообразующей платформой при формировании упорядоченной сетки из металлических атомов, входящих в состав данных молекул, что является, например, необходимым условием при разработке спиновых кубитов [8]. Фундаментальной проблемой является

получение чистого, бескислородного графена, который, в отличие от оксида графена, где углерод переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние, обладает хорошими электрическими свойствами. Как известно, переход графена в окисленный графен является необратимым процессом, и последующее восстановление окисленного графена не приводит к восстановлению электронных свойств графена [5]. Однако оксид графена имеет поверхностные дефекты решетки, которые обеспечивают более высокую каталитическую активность по сравнению с бездефектным графеном [9].

Существуют различные способы получения графена; среди них, например, так называемый “скотч-метод” (механическое отслоение графеновых слоев с помощью скотча от кристаллического графита), эпитаксиальный способ выращивания графена, преобразование графита в оксид графита с последующим расслоением его в водном растворе на отдельные графеновые листы под действием ультразвука [10] и т.д. В данной работе для получения суспензии графена использован сонохимический метод, заключающийся в ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в среде N,N-диметилформамида (ДМФА), в основу которого был положен опубликованный ранее способ получения бескислородного графена [5]. При этом стояла задача охарактеризовать спектральные свойства полученных гибридных систем. Особое внимание было уделено агрегационным свойствам фталоцианина алюминия при изменении концентрации графена в данных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение суспензии графена

Суспензию графена получали путем ультразвуковой эксфолиации листов с поверхности синтетического графита в среде ДМФА (АО “Реахим”, Россия), дважды перегнанного. Исходный графит (НПО “УНИХИМТЕК”) представлял собой порошок с размером частиц 600–800 мкм и имел следующий состав: углерод – 99.99 вес.%, сера – < 10 ppm, ионы Cl^- – 10 ppm. Навеску графита массой 0.5 г смешивали с 40 мл ДМФА и обрабатывали в ультразвуковой ванне с режимом нагрева SW1H мощностью 200 Вт в течение 30 мин при 60°C. Полученную взвесь после одночасовой седиментации декантировали, после чего использовали в синтезах. Содержание графена в полученной взвеси составляло 1.3 вес.%.

Исследование морфологии полученного графена с помощью ПЭМ и дифракции электронов

Морфологию частиц полученной суспензии графена в ДМФА определяли методом просвечи-

вающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO-912 AB OMEGA (“LEO Carl Zeiss”), работающем при 100 кВ, на котором также была получена дифракция электронов на C-содержащих частицах.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света в суспензии графена в ДМФА

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали с помощью КР-спектрометра RamanStation 400 (Perkin-Elmer Corp., USA), оснащенного лазером с длиной волны $\lambda = 785$ нм, термоэлектрически охлаждаемым (–53°C) ПЗС-детектором iDus (Andor Technology, Сев. Ирландия), дисперсионным эшелле-спектрографом и трехкоординатным (XYZ) моторизованным предметным столиком для фокусировки лазерного возбуждения на образце.

Образцы для измерений готовили нанесением 50 мкл водного раствора пробы на поверхность пластин кристаллического Si (10×10 мм, толщина 0.5 мм). После высушивания при комнатной температуре получали на поверхности Si-пластины пятно сухого материала пробы диаметром 4–6 мм и толщиной несколько мкм. Обзорный спектр записывали в интервале 100–3200 cm^{-1} сдвигов КР с разрешением 1, 2, 4, 8 или 16 cm^{-1} . Спектры регистрировали в оптической геометрии 180° , используя для возбуждения КР и сбора КР-фотонов 30-кратный объектив микроскопа, 25 мВт лазерной мощности и время накопления сигнала 20–60 с. Управление прибором, а также обработку спектров КРС (коррекция базовой линии, вычитание спектров и т.п.) осуществляли с помощью пакета ПО “OPUS” v.6.0 (“Bruker”).

Получение гибридных систем AlClPc–ДМФА–графен

Базовый раствор металлокомплекса фталоцианина (AlClPc, “Acros Organics”, США) с концентрацией $1.18 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения сухой навески AlClPc (масса 0.0152 г) в 20 мл ДМФА. Металлокомплекс AlClPc хорошо растворим в ДМФА и имеет высокий квантовый выход синглетного кислорода в органических средах. Чистоту и индивидуальность кристаллического AlClPc подтверждали методом MALDI масс-спектрометрии на приборе Thermo DSQ II (США). Полученную концентрацию уточняли по электронным спектрам поглощения. Раствор хранили в темноте при +4°C и при необходимости разбавляли перед проведением эксперимента (на 8 мл ДМФА брали 0.02 мл базового раствора AlClPc). Для проведения спектrophотометрических исследований систем с разной концентрацией графена в стандартную кварцевую кювету К10 с длиной оптического пути 1 см помещали 2 мл раствора AlClPc в

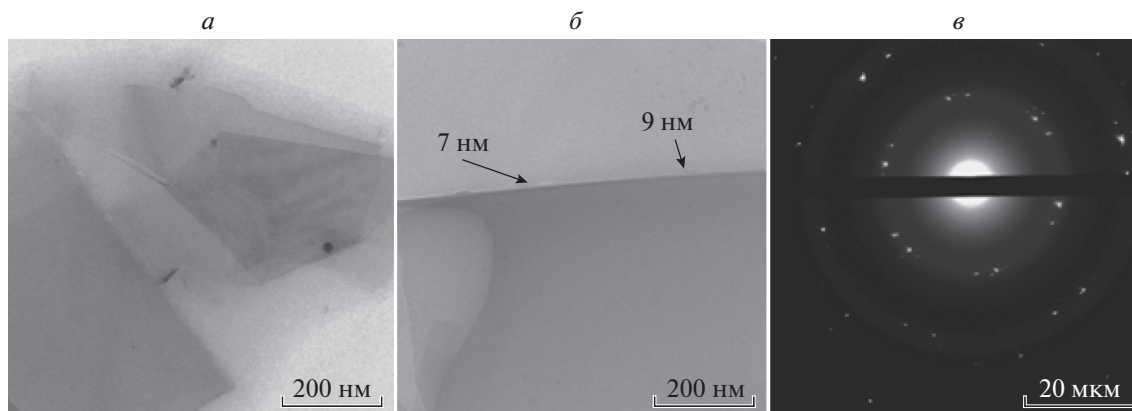


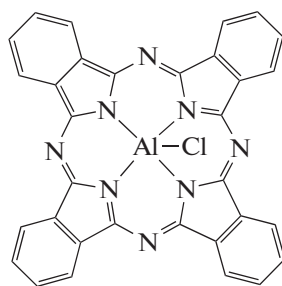
Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, частиц графена (а и б) в ДМФА и дифракция электронов на них (в).

ДМФА, полученного после разбавления базового раствора металлокомплекса фталоцианина. Затем последовательно, методом титрования, добавляли в кювету от 0.1 до 1 мл суспензии графена в ДМФА с интервалом в 0.1 мл. Для регистрации электронных спектров поглощения использовали UV-VIS спектрофотометр TU-1901 фирмы “Beijing Purkinje General Instrument Co. Ltd.”. Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения их на гауссовы составляющие. Все полученные после добавления суспензий графена спектрофотометрические данные были приведены к исходному объему ($V_1 = 2$ мл) раствора AlClPc–ДМФА путем пересчета по формуле

$$D = D_0 / K, \quad (1)$$

где $K = V_1 / (V_1 + V_{gr})$.

В формуле D и D_0 – приведенное и экспериментальное значения оптической плотности раствора соответственно, $V_1 = 2$ мл – исходный объем раствора AlClPc в ДМФА, V_{gr} – объем суспензий графен–ДМФА, последовательно добавляемый в кювету (от 0.1 до 1 мл).



AlClPc

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) подтвердили наличие графена в суспензии. На рис. 1а и 1б представлены микрофотографии графена, полученного в виде суспензии в ДМФА. Как видно, взвесь представлена 3D-слоистыми частицами с линейными размерами до 1 мкм. Листы, сформированные из слоев разной формы и конфигурации, имеют переменную толщину, которая на изгибах составляет 7–9 нм. Дифракция электронов подтверждает многослойность частиц графена, а также свидетельствует о том, что его слои смещены друг относительно друга на разные углы (рис. 1в).

Наличие графена в суспензии с ДМФА было подтверждено также методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 2 представлен типичный спектр КРС графена в диапазоне частот $100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. В области $1500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются два пика: G -пик при 1580 см^{-1} , связанный с валентными колебаниями связи С–С в углеродном материале, и симметричный низкочастотный $2D$ -пик в области $\sim 2652\text{ см}^{-1}$ с плечом при 2730 см^{-1} . Известно [11–13], что соотношение интенсивностей $R = I_{2D}/I_G$ показывает степень sp^2 -гибридизации углерод-углеродных связей в структуре графена. В нашем случае $R = 0.98$, что свидетельствует о сохранности кристаллической структуры графена во время мягкой ультразвуковой обработки [14]. Наблюдаемая D -полоса с максимумом при 1310 см^{-1} свидетельствует о неупорядоченности, присутствующей в графеновых листах [14, 15].

На рис. 3 представлены электронные спектры оптического поглощения AlClPc в ДМФА. В красной области видимого спектра ($600\text{--}800\text{ нм}$) AlClPc в ДМФА наблюдается интенсивная Q -полоса с максимумом поглощения $\lambda_Q = 672\text{ нм}$, характерная для всех фталоцианинов, ответственная за цвет соединения и приписываемая переходу $a_{1u}(\pi) \rightarrow (\pi^*)$, а также ее колебательный спутник

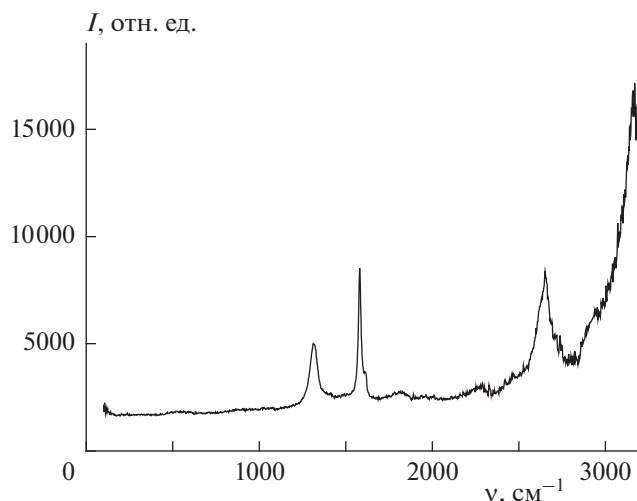


Рис. 2. Спектр КРС суспензии графен–ДМФА.

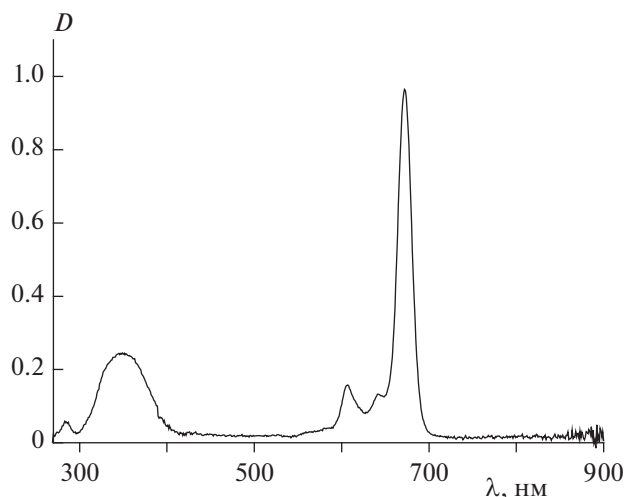


Рис. 3. Спектр оптического поглощения AlClPc в ДМФА (1) и водном растворе ДМФА (2).

низкой интенсивности с максимумом поглощения при ~ 607 нм. В ближнем ультрафиолете имеется характерная для всех металлофталочианинов *B*-полоса (полоса Core, Soret band), с максимумом при ~ 345 нм, приписываемая переходу $a_{2u}(\pi) \rightarrow (\pi^*)$ [16]. Известно, что фталочианины способны самопроизвольно образовывать димеры или агрегаты Н-типа, в которых молекулы расположены параллельно друг другу (face-to-face), а при специфических условиях J-агрегаты, сформированные мономерными молекулами красителя, расположенными в одной плоскости с углом сдвига не более 30° (edge-to-edge). Одним из факторов, влияющих на способность к агрегации, является природа растворителя. В разбавленном растворе AlClPc в ДМФА присутствует мономерная форма красителя. В нашем случае максимум спектра поглощения при $\lambda_Q = 672$ нм соответствует именно ей. При увеличении концентрации красителя в растворе образуются Н-агрегаты. Их образование сопровождается гипсохромным смещением полосы поглощения, ее уширением в длинноволновой области спектра, а также уменьшением интенсивности поглощения [17, 18]. Наличие плеча в коротковолновой области спектра при ~ 640 нм свидетельствует о присутствии Н-агрегатов AlClPc в растворе с ДМФА [19, 20]. Полоса поглощения J-агрегатов фталочианинов, представляющих собой упорядоченные супрамолекулярные структуры, которые формируются в полярных средах при достижении некоей критической концентрации мономера, bathochромно смещена относительно полосы поглощения мономера и обычно наблюдается в диапазоне длин волн $740\text{--}750$ нм [21, 22]. На основании данных на рис. 3 можно утверждать, что J-агрегаты AlClPc в ДМФА в нашем случае не образуются.

Электронные спектры оптического поглощения гибридных систем на основе фталочианина алюминия и графена, полученных при титровании раствора AlClPc в ДМФА суспензиями графена, представлены на рис. 4.

При добавлении в систему AlClPc в ДМФА суспензии графена в ДМФА наблюдается значительное светорассеяние, причем с увеличением концентрации графена в системе оно увеличивается, благодаря присутствию в суспензии графен–ДМФА коллоидных частиц графена довольно крупного размера (рис. 1). При измерении оптической плотности такой системы разделить вклады поглощения и рассеяния в общий спектр достаточно сложно. Однако на основании того, что максимум поглощения *Q*-полосы при $\lambda_Q = 672$ нм данной системой незначительно смещается в длинноволновую область (до 674 нм), изменяется оптическая плотность в области *Q*-полосы и колебательного спутника, можно говорить о незначительном уменьшении количества мономеров AlClPc в растворе при титровании суспензией графена. Отсутствие максимумов поглощения в области $705\text{--}780$ нм, являющихся критерием образования J-агрегатов, свидетельствует об их отсутствии во всех представленных образцах. Что касается Н-агрегатов, то сдвиг коротковолнового плеча при ~ 643 нм максимума поглощения *Q*-полосы, соответствующего переходам $S_{0,0} \rightarrow S_{1,1}$, до 647 нм и уменьшение его интенсивности являются косвенными признаками увеличения расстояния между молекулами в Н-агрегатах. Вероятно, агрегаты, образуемые фталочианином алюминия за счет дисперсионных взаимодействий между ароматическими системами, частично разделяются в присутствии графена. Таким образом, графен способствует существованию фталочианина AlClPc в виде мономеров и играет роль зарядо-

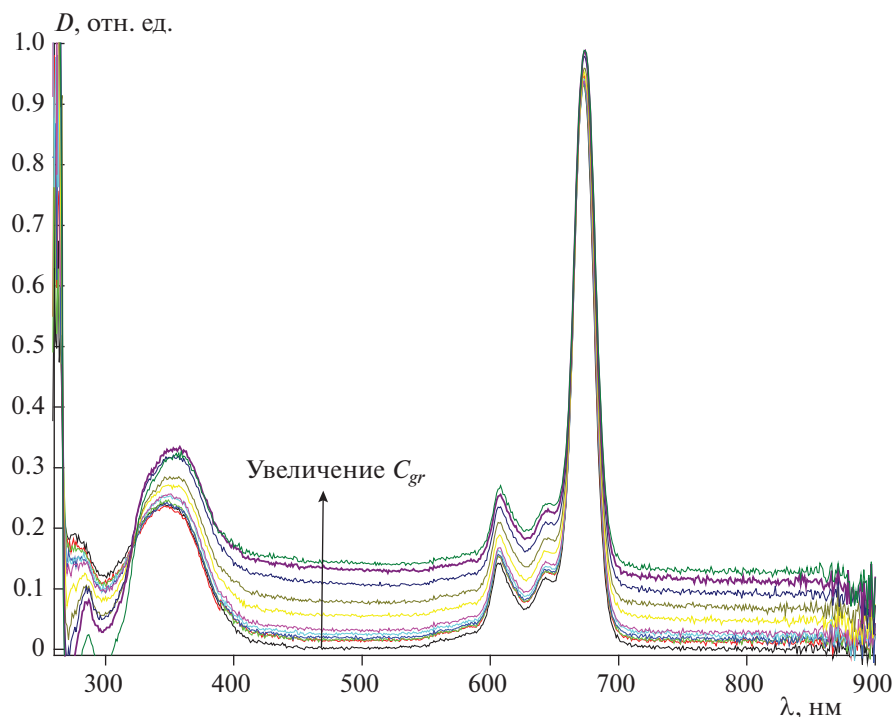


Рис. 4. Спектры оптического поглощения систем AlClPc—графен—ДМФА, полученные при титровании раствора AlClPc—ДМФА суспензией графена в ДМФА.

компенсирующего лиганда, частично разделяющего макроциклы [22].

Область *B*-полосы электронных спектров поглощения монофталоцианинов характеризуется наличием максимума при ~ 345 нм с плечом в коротковолновой области [22], который соответствует $S_{0,0} \rightarrow S_{2,0}$ переходу [23]. Введение графена в систему также приводит к заметным оптическим превращениям в области *B*-полосы. Появляется интенсивное поглощение в области ~ 220 – 280 нм с максимумом при 230 нм, приписываемым переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в соединенных двойной связью атомах углерода $C=C$, оставшихся от графитовой структуры [24]. Область 280–400 нм оптического спектра поглощения (рис. 4), как уже говорилось, является комбинацией *B*-полосы электронных спектров поглощения монофталоцианинов и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в связи $C=C$ графена, однако при увеличении концентрации графена рассеяние света на частицах графена уменьшается, на спектре наблюдается появление изобестической точки при ~ 323 нм, что, возможно, является критерием образования аддукта — продукта прямого присоединения молекул AlClPc и графена друг к другу. При этом уже на начальном этапе титрования суспензий графена раствора AlClPc в ДМФА возможно образование комплекса с переносом заряда. Это предположение подтверждают данные спектров оптического поглощения в области *Q*-полосы (рис. 3), так как наблюдаемый гипсохромный эф-

фект и отсутствие максимумов поглощения в области 705–780 нм обусловлены только последовательным уменьшением концентрации AlClPc в растворе при добавлении в систему суспензии графена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены данные по получению гибридных систем на основе графена и фталоцианина алюминия в растворе ДМФА. Результаты проведенных исследований спектральных свойств подтверждают успешное проведение синтеза подобных гибридных систем. Трансформации в спектрах поглощения в области *B*- и *Q*-полос обусловлены изменениями в электронном состоянии фталоцианина алюминия, вызванными электронным взаимодействием между ним и графеном. Представленные гибридные системы требуют дальнейшего исследования, однако полученные для систем AlClPc—графен—ДМФА данные свидетельствуют об образовании в процессе титрования суспензией графена раствора AlClPc в ДМФА продукта прямого взаимодействия между AlClPc и графеном и, возможно, комплекса с переносом заряда. Кроме того, можно утверждать, что присутствие графена в системе предотвращает агрегацию фталоцианина алюминия и стабилизирует его в виде (фото)химически активных мономеров.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Das A., Pisana S., Chakraborty B. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. № 4. P. 210–15.
2. *Adam S., Hwang E.H., Galitski V.M. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. P. 18392.
3. *Mihiri Shashikala H.B., Nicolas C.I., Wang X.-Q.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 49. P. 26102.
4. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А. и др.* // Успехи физ. наук. 2011. Т. 181. № 3. С. 233.
5. *Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N. et al.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 2018. Article ID 6026437. 11 p.
6. *Mani V., Devasenathipathy R., Chen S.-M. et al.* // Renew. Energy. 2015. V. 74. P. 867.
7. *Noh S.H., Park H., Jang W. et al.* // Carbon. 2017. V. 119. P. 476.
8. *Massimi L., Lisi S., Pacilè D. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 308.
9. *Cruz R., Tanaka D.A.P., Mendes A.* // Sol. Energy. 2012. V. 86. № 2. P. 716.
10. *Булатова И.М.* // Вестн. Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 45.
11. *Gupta A., Chen G., Joshi P. et al.* // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 2667.
12. *Krauss B., Lohmann T., Chae D.H. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 165428.
13. *Yan K., Peng H.L., Zhou Y. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1106.
14. *Zhao W., Fang M., Wu F. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 5817.
15. *Tripathi P., Patel C.R.P., Shaz M.A. et al.* // Condens. Matter. Mater. Sci. 2013; arXiv:1310.7371.
16. Phthalocyanines Properties and Applications. Edited by Leznoff C.C., Lever A.B.P. V. 1. New York: VCH Publishers, Inc., 1989.
17. *Bilgili A.T., Yarasir M.N., Kandaz M. et al.* // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 2498.
18. *Arslan S., Yilmaz I.* // Ibid. 2007. V. 26. P. 2387.
19. *Lobanov A.V., Sulimova N.B., Levin P.P. et al.* // Macrocyclics. 2015. V. 8. № 3. P. 279.
20. *Zhang X.-F., Xi Q., Zhao J.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6726.
21. *Лобанов А.В., Дмитриева Г.С., Сульимова Н.Б. и др.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 15.
22. *Цивадзе А.Ю.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6.
23. *Baggio A.R., Santos M.S.C., Veiga-Souza F.H. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 34. P. 6842.