

УДК 535.372: 541.183:5

Флуоресценция замещенных стильбенов на поверхности титанокремнезема

А. М. Еременко, О. Д. Русина, Н. П. Смирнова, О. П. Линник, В. М. Огенко, А. А. Чуйко, К. Рехтхалер*, Г. Келер

Институт химии поверхности НАН Украины.

ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

*Институт теоретической и радиационной химии, Университет, Вена, Альтанштрассе 14, А-1090 Вена, Австрия

Методами стационарной и импульсной флуориметрии исследованы спектральные характеристики донорно-акцепторных замещенных стильбенов на поверхности силикагеля и титанокремнезема. Показано, что изменения положения максимумов флуоресценции стильбенов и их времен жизни коррелируют с изменением полярности окружения при конкурентной адсорбции воды вследствие смещения молекул стильбена на места с меньшей полярностью. Эффективное тушение флуоресценции стильбенов в титанокремнеземах объясняется инжекцией электрона от возбужденных молекул стильбена к Ti-содержащим центрам поверхности.

Полупроводниковые материалы в виде коллоидов, порошков и пленок широко используются как фотокатализаторы для фоторазложения органических загрязнений [1, 2]. Существенным недостатком таких материалов является то, что их фотоактивность ограничена УФ областью спектра. Сенсибилизация стабильных широкозонных полупроводников с использованием органических красителей – удобный метод расширения фоточувствительности к облучению в ближней УФ и видимой области – применяется во многих практически важных случаях [3]. В частности, большой интерес представляют материалы, приготовленные на основе TiO_2 , из-за их высокого индекса рефракции, химической стабильности, высокого электрического сопротивления, интересных каталитических свойств. Представляют технологический интерес и смешанные TiO_2 - SiO_2 композиты. Силикатные стекла с небольшим содержанием диоксида титана используются как катализаторы или носители для катализаторов. Очень перспективны для модифицирования редокс-парами и сенсибилизаторами ультрамалые частицы. В фотокаталитических процессах перенос электрона между адсорбатом и поверхностью приводит к окислению или восстановлению

органического соединения. Скорость инжекции зарядов от возбужденного синглетного состояния органического красителя должна быть высокой, и перенос заряда осуществляется за 1–2 нс [4].

Органические красители – оксазины, эритрозин В, зозин, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и его производные – используются для сенсибилизации таких широкозонных полупроводников, как TiO_2 вследствие их сильного поглощения в видимой области и способности взаимодействовать с поверхностью полупроводника [5–7]. Менее известно применение для этих целей пуш-пул стильбенов, имеющих весьма интересные фотофизические свойства. Некоторые производные стильбенов применяются как оптические просветлители и лазерные красители.

Цис-транс-изомеризация исходных транс-стильбенов при возбуждении – хорошо изученная адиабатическая фотореакция, которая протекает через так называемый фантом-синглет. Эта конформация соответствует максимуму потенциальной поверхности основного состояния. Этот путь представляет собой эффективный канал дезактивации [8, 9]. Для донорно-акцепторных замещенных стильбенов (пуш-пул стильбенов) можно ожидать разде-

ления заряда в возбужденном состоянии при возрастании дипольного момента. Авторы [10] предположили, что основным процессом дезактивации является вращение вокруг двойной связи. Кроме того, вращение вокруг одинарной связи, как показывают экспериментальные данные, формирует состояния с внутримолекулярным переносом заряда (ГИСТ), что приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции, в то время как для стильбенов с затрудненным внутренним вращением такого тушения не наблюдалось [11–15]. Однако было показано, что это не всегда является необходимым условием для получения эффективно флуоресцирующих соединений [16].

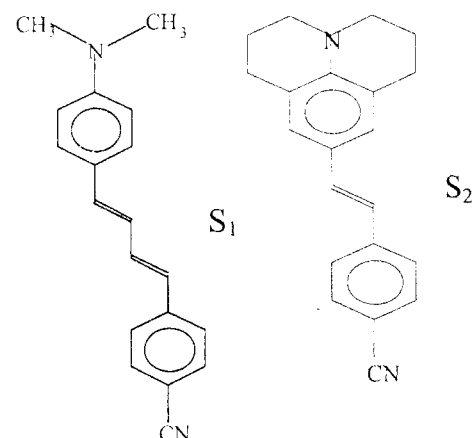
Применение донорно-акцепторнозамещенных стильбенов на поверхности Ti-содержащих композитов должно привести к сенсбилизации гетерогенных фотокатализаторов к ближнему ультрафиолету и видимому свету. Представляет интерес исследование фотофизических свойств пуш-пул стильбенов в гетерогенной среде: особенностей протекания процессов внутримолекулярного переноса заряда в жестких средах, влияющих на подвижность и реакционную способность фотоактивной молекулы, влияния типа и концентрации активных адсорбционных центров, полярности поверхности.

Введение пуш-пул-стильбенов в гетерогенную среду осуществлялось двумя методами: 1) адсорбцией из растворов на пористые оксиды, 2) введением на стадии золь-гель перехода, когда формирующаяся оксидная матрица защищает стильбены от контакта с окружающей средой.

В настоящей работе исследовано влияние поверхности SiO_2 и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ композитов (порошков) на люминесценцию и времена жизни в возбужденном состоянии пуш-пул стильбенов, *E,E*-1-(4-цианопенил)-4-(4-*N,N*-диметиламинофенил)-1,3-бутадиена, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (S_1) и *E*-9-(4-цианостирил)-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*,5*H*-пиридо[3,2,1-*i,j*]хинолина, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$, (S_2), адсорбированных на поверхности серии силикагелей, модифицированных 0,1, 0,3 и 1% мас. TiO_2 .

Экспериментальная часть

Стильбены S_1 , $M = 274,37$ г-моль⁻¹, $t_{\text{пл}} 259,5\text{--}262,5$ °C и S_2 , $M = 300,40$ г-моль⁻¹, $t_{\text{пл}} 150,5\text{--}152,0$ °C были приготовлены, как описано ранее [8, 16]. Структурные формулы имеют вид:



Стильбены адсорбировали на поверхности пористого силикагеля Merk 100, модифицированного 0,1; 0,3 и 1 % TiO_2 . Для приготовления образцов раствор изопропоксида титана в циклогексане добавляли к силикагелю, предварительно прокаленному при 500 °C, затем медленно добавляли каталитическое количество воды [17]. Образцы перемешивали при комнатной температуре, после чего добавляли избыток воды, чтобы убедиться, что алкоксид прореагировал полностью. Полученные $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ композиты после нагревания при 500 °C содержат аморфную фазу TiO_2 , что подтверждается данными дифракции рентгеновских лучей.

Перед адсорбцией S_1 и S_2 , SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ активировались при 300 °C. Адсорбция проводилась на воздухе из растворов в бутиловом эфире и составляла $a = 10^{-7}\text{--}10^{-6}$ моль · г⁻¹. Растворитель удаляли при 150 °C на воздухе и в вакууме. Образцы обозначены S_1 , SiO_2 и S_2 , SiO_2 , в случае, когда силикагель модифицирован 0,1; 0,3 и 1 % мас. TiO_2 – S_1 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и S_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Были зарегистрированы спектры люминесценции и ее возбуждения для вакуумированных и открытых на воздух образцов с целью изучения влияния тушения кислородом и парами воды на интенсивность и время жизни адсорбированных молекул. Спектры адсорбированных S_1 и S_2 регистрировались в температурном интервале от 20 до 80 °C с помощью флуориметра Perkin Elmer LS 50 B. Измерены времена жизни в возбужденном состоянии. Установка и процедура свертки, основанная на методе счета единичных фотонов, описаны в [18, 19].

Результаты и обсуждение

Адсорбционная емкость SiO_2 и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ по отношению к стильбенам достаточно велика. Вы-

сокополярные пуш-пул стильбены легко адсорбируются ОН-группами поверхности чистого и модифицированного диоксидом титана силикагеля с помощью водородных связей и прочно удерживаются. Обработка растворителями (пентаном и бутиловым эфиром) при комнатной температуре не приводит к вымыванию стильбенов.

$S1, SiO_2$ и $S2, SiO_2$. Спектры люминесценции и возбуждения систем в вакуумных условиях подобны спектрам в полярных растворителях (максимум флуоресценции при 540–560 нм, возбуждения – 390 нм) (рис. 1–2). С ростом температуры интенсивность люминесценции падает. Времена жизни $S1$ и $S2$, рассчитанные в биэкспоненциальном приближении, содержат коротко- и долгоживущую компоненты. После контакта образцов с воздухом флуоресцентные свойства адсорбированных стильбенов меня-

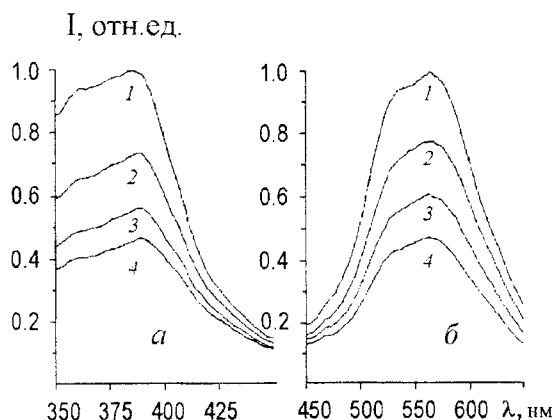


Рис. 1. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $S1, SiO_2$ в вакуумных условиях при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) °C.

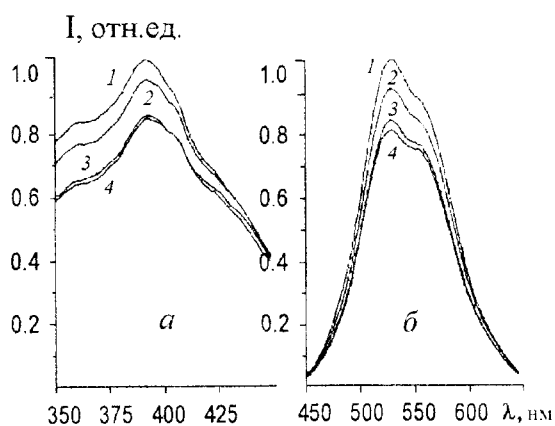


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $S2, SiO_2$ в вакуумных условиях при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) °C.

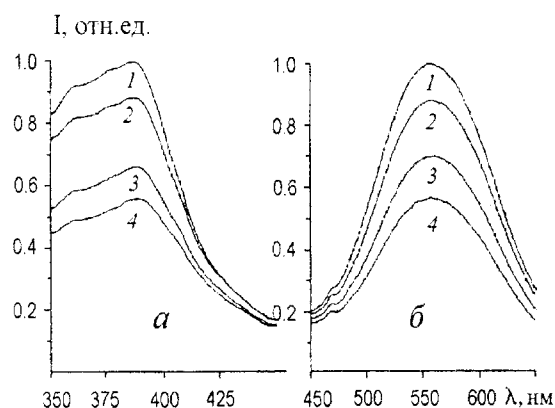


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $S1, SiO_2$ на воздухе при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) °C.

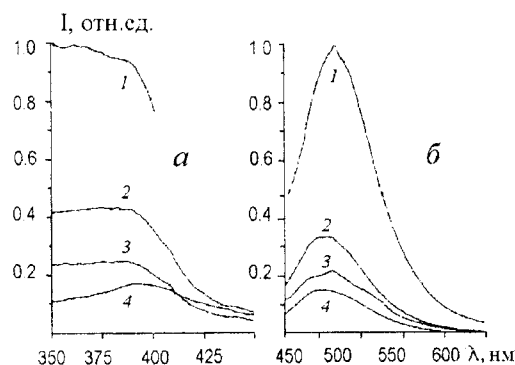


Рис. 4. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $S2, SiO_2$ на воздухе при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) °C.

ются, интенсивности уменьшаются в обоих случаях. Спектры флуоресценции и возбуждения сглаживаются по сравнению с вакуумными условиями. Положение максимума люминесценции $S1, SiO_2$ остается почти неизменным в диапазоне температур 20–80 °C (рис. 3). В противоположность $S1, SiO_2$, спектры флуоресценции $S2, SiO_2$ резко изменяются. Все спектры смещены в коротковолновую сторону после контакта с воздухом и подобны спектрам в гексане (рис. 4): максимум флуоресценции расположен около 460–470 нм. Следует отметить, что в течение первых 5 мин после контакта с воздухом максимум люминесценции $S2, SiO_2$ остается на том же месте, что и для вакуумированного образца даже после нагревания при 80 °C. После охлаждения образца в спектре наблюдается голубой сдвиг, не изменяющийся при последующем нагревании. Термообработка удаляет воду, связанную водородными

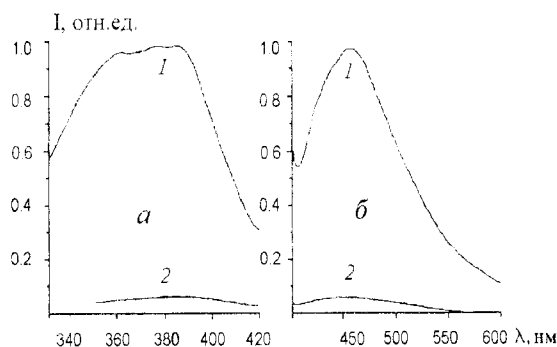


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и испускания (б) S1 на $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с 0,1 (1) и 1 (2) TiO_2 мас.% при температуре 20 °С.

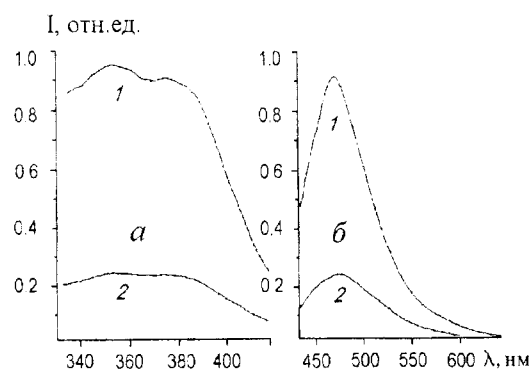


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и испускания (б) S2 на $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с 0,1 (1) и 1 (2) TiO_2 мас.% при температуре 20 °С.

связями с поверхностью, вызывая таким образом миграцию молекул стильбена по поверхности на другие центры адсорбции. Возможно, небольшое количество растворителя остается в порах силикагеля даже после вакуумной термообработки. Повторное нагревание удаляет остаточный растворитель, чем можно объяснить коротковолновый сдвиг спектра флуоресценции. Результаты спектральных исследований и времена жизни возбужденных состояний приведены в таблице.

Спектры флуоресценции обоих стильбенов на поверхности Ti-содержащих образцов в вакуумной кювете и спектры на чистом SiO_2 подобны (см. рис. 1, 2). Интенсивность люминесценции уменьшается и становится очень низкой для образца с 1% TiO_2 . Максимумы флуоресценции сдвигаются в коротковолновую область после контакта с воздухом и подобны спектрам в неполярном растворителе – гексане (рис. 5, 6). Интенсивность флуоресценции существенно зависит от количества титана.

Результаты измерений времен жизни очень важны для понимания процессов фотосенсибилизации. Как показано в таблице, для флуоресценции стильбенов как на силикагеле, так и на титаносиликатах характерны биэкспоненциальные кривые затухания с одной долгоживущей компонентой и другой – короткоживущей, с временем жизни τ , близким к наблюдаемому в растворе. Например, время жизни S2 $\tau = 0,46$ нс в гексане и 0,96 нс – в этаноле [16] (сравн. с 0,43 нс на силикагеле и 1,18 на поверхности $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). Различия в положении максимума спектров флуоресценции указывают на распределение стильбенов по адсорбционным центрам разной силы. Концентрационную зависимость распределения адсорбированных стильбенов можно проследить, рассматривая време-

на жизни, рассчитанные из кривых затухания на максимуме 450 нм при возбуждении 390 нм. С увеличением концентрации увеличивается вклад короткоживущей компоненты ($\tau_1 = 0,17$ нс). Анализ кривых затухания в биэкспоненциальном приближении показывает, что вклад короткоживущей компоненты близок ко вкладу долгоживущей. Число непотушенных молекул стильбена возрастает для смешанных оксидов. С ростом концентрации титана в системе флуоресценция S2 показывает триэкспоненциальный характер затухания с двумя долгоживущими компонентами. Вклад короткоживущей компоненты больше для композитов с 1% ионов Ti, что свидетельствует о наличии ограниченного числа активных центров на поверхности, которые преимущественно занимает адсорбированный стильбен, когда растворитель удален. Эти факты могут быть объяснены локализацией ионов титана и молекул стильбена на поверхности и внутри пор и их взаимной ориентацией.

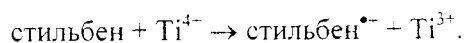
Природа активных центров SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ поверхности различна. Силикагель обычно используется как инертный носитель в большинстве фотохимических исследований, и его поверхность хорошо охарактеризована в работах [20–23]. Фотофизические исследования с помощью флуоресцентных зондов показывают, что молекулы, адсорбированные на поверхности, находятся в полярном окружении. Поверхность силикагеля характеризуется неомогенным распределением мест адсорбции, что ведет к полиэкспоненциальному затуханию возбужденных молекул флуорофора [21–23]. Так как адсорбированные молекулы стильбена на поверхности менее подвижны, чем в растворе, их адсорбция приводит к ослаблению внутренней конверсии и, соответственно, увеличению времени жизни.

Спектральные характеристики адсорбированных стильбенов

Образец	Стильбен, а, моль/г	$\lambda_f^{\max}$, нм	$\lambda_{\text{exc}}^{\max}$, нм	τ_{f1} , нс	τ_{f2} , нс
SiO ₂ , вакуум	S1, $\gg 10^{-7}$	560 (плечо 460)	390	0,17 (73 %) (450 нм)	4,04 (27 %) (450 нм)
SiO ₂ , воздух (после вакуума)	S1	560 (плечо 460)	390	0,17 (79 %) (450 нм); 0,70 (81 %) (560 нм)	3,29 (21 %) (450 нм); 2,45 (19 %) (560 нм)
SiO ₂ /TiO ₂ (1 % TiO ₂), воздух	S1	460	390	0,80 (56 %)	2,92 (44 %)
SiO ₂ , вакуум	S2, $\gg 10^{-7}$	525 (плечо 560)	395 (плечо 360 и 420)	0,43 (450 нм, 45 %)	3,80 (450 нм, 55 %)
SiO ₂ , воздух (после вакуума)	S2	Первые 5 мин на воздухе – 560, потом – 450	390, широкая	0,95 (58 %)	4,57 (42 %)
SiO ₂ /TiO ₂ (1 % TiO ₂), воздух	S2	460	350 – 390	1,18 (49 %) (450) 0,78 (47 %) (505) 0,78 (74 %) (555)	7,84 (51 %) (450) 7,18 (53 %) (505) 10,13 (26 %) (555)

$\lambda_f^{\max}$ – максимум спектра флуоресценции, $\lambda_{\text{exc}}^{\max}$ – максимум спектра возбуждения.

В [24] высказано предположение, что тушение флуоресценции молекул-сенситизаторов, адсорбированных на поверхности TiO₂, происходит вследствие инжекции электрона с возбужденного красителя в зону проводимости TiO₂. Практически на 100 % испускание S1 и S2, как мы наблюдали, тушится на поверхности чистого TiO₂ с появлением голубой окраски ионов Ti³⁺. Появление голубой окраски наблюдалось в присутствии S2 в титаносодержащих кремнеземах с высокой концентрацией TiO₂ (соотношение SiO₂:TiO₂ = 1:3). Процесс переноса электрона протекает даже в отсутствии света:



S1 более стабилен, даже при высоких концентрациях TiO₂ зрительно изменение окраски образца не наблюдается.

Можно заключить, что окисление молекул приводит к возникновению окраски. Более того, продукты окисления могут быть тушителями оставшихся стильбенов на поверхности. Снижение интенсивности флуоресценции наблюдалось в наших экспериментах с S1 (S2), SiO₂/TiO₂ (1 % TiO₂) (рис. 5, 6). Можно сделать вывод, что молекулы стильбена находятся в прямом контакте с ионами титана на поверхности смешанных оксидов. Процесс фотокаталитического или темнового преобразования стильбенов не наблюдается на Ti-содержащей поверхности с низкой концентрацией TiO₂.

Эти факты, так же как полностью обратимая температурная зависимость интенсивности флюо-

ресценции адсорбированных стильбенов доказывают, что в случае низкой концентрации ионов титана в смешанной системе не происходит трансформация стильбенов. Природа активных центров титанокремнеземных систем критически зависит от концентрации титана и локализации частичек TiO₂ в пористой структуре силикагеля. В соответствии с золь-гель методом, использованным в этой работе, на поверхности силикагеля могут формироваться различные структуры (Ti–O–Si(OH), Si–O–Ti(OH), или Si–O(H)–Ti). Для поверхности титанокремнезема характерно наличие бренстедовских центров, на которых молекулы воды могут диссоциативно адсорбироваться при низких температурах [25]. Вследствие гидролитической неустойчивости связей Ti–O–Si и возможности их расщепления образуется аморфный силикат с маленькими частичками TiO₂, включенными в поры силикагеля. Поэтому активные центры титана (TiOH, TiO(H)Ti, Ti³⁺) недоступны для адсорбированных стильбенов в данной области концентраций. TiO₂ в смешанных композициях с концентрацией 1 % мас. не обнаружен как отдельная фаза.

Подтверждением этой точки зрения является неизменность спектров флуоресценции S2 во время первых минут контакта с воздухом. Затем происходит адсорбция воды, и адсорбированные стильбены вытесняются с первоначальных мест адсорбции. Необходимо принять во внимание возможность формирования межмолекулярных комплексов между адсорбированными стильбенами, молекулами воды и кислорода.

Таким образом, Д-А замещенные стильбены являются чувствительными флуоресцентными пробами для определения полярности окружения на твердых поверхностях. Поверхности диоксида кремния и титанокремнеземов содержат адсорбционные центры с ОН-группами различной полярности. Флуоресценция стильбенов эффективно тушится, когда содержание TiO_2 составляет 1 % мас. в смешанных титанокремнеземных системах. Это тушение можно отнести к инжекции электрона с возбужденной формы стильбена к TiO_2 . Стильбены химически стабильны в адсорбированном состоянии, когда количество TiO_2 не более, чем 1% мас. на поверхности кремнезема. Слабая чувствительность может объясняться специфическим положением допанта в силикатной матрице, когда агрегаты TiO_2 локализируются в порах SiO_2 и недоступны для прямого взаимодействия с адсорбированными молекулами. Стильбены вовлекаются в процессы переноса электрона, когда концентрация титана в силикатной матрице достаточно велика для того, чтобы он был равномерно распределен по поверхности. Изменение спектрального положения максимума флуоресценции адсорбированных стильбенов на воздухе может быть связано с изменением локальной полярности адсорбированных молекул вследствие конкурентной адсорбции молекул воды из воздуха и смещение адсорбированных стильбенов к местам с более низкой полярностью.

Литература

1. Rosenberg, J. R. Brock, A. Heller // J. Phys. Chem.—1992.—**96**.— P. 3423–3429.
2. Kornman C., Bahnemann D., Hoffmann M. // J. Phys. Chem.—1988.—**92**.— P. 5196–5201.
3. Kamat P. V. // Chem. Rev.—1993.—**93**.— P. 267–275.
4. Fessenden R. W., Kamat P. V. // Chem. Phys. Lett.—1986.—**123**.— P. 233–251.
5. Liu D., Kamat P. V. // J. Electrochem. Soc.—1995.—**142**.— P. 835–841.
6. Moser J., Gratzel M. // J. Am. Chem. Soc.—1984.—**106**.— P. 6557–6570.
7. Waldeck D. H. // Chem. Rev.—1991.—**91**.— P. 415–422.
8. Michl J., Bona-Koutecká V. // Electronic aspects of organic photochemistry.— New York: Wiley.—1990, 361 p. and references cited therein.
9. Gruen H., Goerner H. Z. // Naturforsch.—1983.—**38a**.— P. 928–935.
10. Letard J.-F., Lapouyade R., Rettig W. // J. Am. Chem. Soc. 1993.—**115**.— P. 2441–2460.
11. Rettig W., Lapouyade R. // Topics in fluorescence spectroscopy, vol. 4: Probe design and chemical sensing, ed. Lakowicz R., New York: Plenum Press.—1994.
12. Rettig W., Majenz W., Lapouyade R., Haucke G. // J. Photochem. Photobiol. 1992.—**A62**.— P. 415–421.
13. Rettig W., Majenz W., Herter R., Lutard J.-F., Lapouyade R. Pure Appl. Chem. 1993.—**65**.— P. 1699–1703.
14. Lapouyade R., Czeschka K., Majenz W., Rettig W., Gilibert E., Rulliere C. // J. Phys. Chem.—1992.—**96**.— P. 9643–9650.
15. Rechthaler K., Kohler G. // Chem. Phys. Lett. 1996.—**250**.— P. 152–158.
16. Kagan F., Birkenmeyer R. D., Strube R. E. // J. Am. Chem. Soc.—1959.—**81**.— P. 3030–3042.
17. S. Ruetten // PhD Dissertation, University Notre Dame.—1996.
18. Kohler G. J. Photochem.—1986.—**35**.— P. 189–194.
19. O'Connor D. V., Phillips D. Time-correlated single photon counting, New York: Academic press.—1984.—137 p.
20. Thomas J. K. // Chem. Rev. 1993.—**93**.— P. 301–307.
21. Krasnansky R., Koike K., Thomas J. K. // J. Phys. Chem.—1990.—**94**.— P. 452–461.
22. Eremenko A., Chuiko A. // Res. Chem. Intermed. 1993.—**19**.— P. 375–391.
23. Liu Y., Ware W. R. J. // Phys. Chem. 1993.—**97**.— P. 5980–5898.
24. Kamat P. V. // J. Phys. Chem. 1989.—**93**.— P. 859–870.
25. Kurtz R. L. // Surf. Sci. 1986.—**177**.— P. 526–531.

Получено 08.06.98

Флуоресценція заміщених стильбенів на поверхні титанокремнезему

Г. М. Єременко, О. Д. Русина, Н. П. Смірнова, О. П. Ліннік, В. М. Огенко, О. О. Чуйко,
К. Рехтхалер, Г. Келер

Методами стаціонарної та імпульсної флуориметрії досліджено спектральні характеристики донорно-акцепторно заміщених стильбенів на поверхні силікагелю та титанокремнеземів. Показано, що зміни в положенні максимумів флуоресценції стильбенів та їх часів життя корелюють зі зміною полярності оточення при конкурентній адсорбції води та зміщенням молекул стильбену на місця з меншою полярністю. Ефективне гасіння флуоресценції стильбенів в титанокремнеземах може бути наслідком інжекції електронів від збуджених молекул стильбену до Ti-вмісних центрів на поверхні.

Fluorescence of donor-acceptor substituted stilbenes on the surface of silica-titania composite

A. M. Eremenko, O. D. Rusina, N. P. Smirnova, O. P. Linnik, V. M. Ogenko, A. A. Chuiko,
K. Rechthaler, G. Koehler

Spectral characteristics of donor-acceptor-substituted stilbenes on the silica and silica-titania surfaces have been studied by the methods of steady-state and momentary spectrofluorimetry. Change of the spectral position of the fluorescence maxima of stilbenes and lifetimes of stilbenes correlated with the change of local polarity around the adsorbed species due to competitive adsorption of water molecules from air and removing of adsorbed stilbenes to places with lower polarity. Stilbenes fluorescence is quenched effectively and this quenching is attributed to electron injection from excited stilbene to titania.