

ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ВОДЕ

А. В. Лобанов^{1}, Г. А. Громова², Ю. Г. Горбунова^{3,4}, А. Ю. Цивадзе^{3,4}*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: avlobanov@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Методом электронной спектроскопии определены свойства лантанидных комплексов фталоцианина LnPh_2 ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в хлороформе, диметилформамиде, в полимерных матрицах и водных растворах наноразмерных частиц кремнезема. Обнаружены окислительно-восстановительные процессы, определяемые концентрацией наночастиц. В результате исследований предложены прототипы сенсорных систем для определения наноразмерного кремнезема в растворах. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие LuPh_2 и YbPh_2 , для которых также установлен сенсорный отклик на наноразмерный кремнезем. В целом результаты показывают перспективность разработки сенсорных устройств на основе изученных систем.

Ключевые слова: фталоцианины, лантаниды, сенсоры, наноразмерный кремнезем.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что особенностью координационной химии лантанидов является возможность образования с фталоцианиновыми лигандами наряду с монофталоцианинами также сэндвичевых комплексов [1]. Такие комплексы за счет наличия нескольких макроциклических колец, способных к обратимым редокс-превращениям, перспективны в качестве электрохромных соединений, сенсоров, проводниковых материалов [2-4]. Редокс-превращения, обусловленные взаимодействием с веществами-аналитами, представляют особый интерес.

В России ведется разработка законов, регулирующих оборот наноматериалов на территории страны. В 2007 году было зарегистрировано постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации «Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов». Таким образом, становится очевидной

перспектива использования фталоцианиновых комплексов лантанидов в области мониторинга наноразмерных материалов. Целью настоящей работы является определение спектральных и редокс-свойств сэндвичевых фталоцианиновых комплексов лантанидов (LnPh_2 , $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в зависимости от присутствия наноразмерных частиц кремнезема, а также выявление возможностей применения полученных данных для разработки сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы фталоцианиновые комплексы гольмия, эрбия, иттербия и лютеция. Все соединения были синтезированы и очищены по описанным ранее методикам [5]. Для приготовления растворов LnPh_2 использовали перегнанные диметилформамид (ДМФА) и хлороформ. Воду очищали с помощью бидистилляции. Наноразмерный кремнезем с диаметром частиц 60 нм использовали в виде 1%-ного коллоидного раствора в воде, полученного в ИСПМ РАН.

Для формирования пленок использовали кварцевые пластины размером $30 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм. Непосредственно перед проведением эксперимента пластины последовательно отмывали ацетоном, хлороформом и дистиллированной водой. Растворы поливинилпирролидона-26500 (ПВП) и поливинилового спирта (ПВС), содержащие LnPh_2 , наносили по каплям на поверхность подложки и оставляли до полного высыхания при 20°C . Слои были изучены под бинокулярным оптическим микроскопом BS-702B при увеличении 20 и 200 мкм.

Спектры поглощения LnPh_2 регистрировали в растворах и пленках на спектрофотометре HACH DR-4000V (США). В кварцевую кювету шириной 1 см помещали 2 мл раствора полимера или наноразмерного кремнезема в воде и 0,02 мл раствора LnPh_2 в ДМФА до итоговой концентрации металлокомплекса $1 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-3}$ моль/л). При превышении оптической плотности растворов величины $D = 1,0$, регистрацию электронных спектров проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0,1 см. Для окисления и восстановления растворов LnPh_2 использовали 1% HNO_3 и $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно. Записанные для таких растворов спектры далее использовали для определения относительного содержания редокс-форм LnPh_2 при их совместном нахождении. Удаление растворенного кислорода из растворов LnPh_2 осуществляли путем их продува аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры поглощения растворов HoPh_2 , ErPh_2 , YbPh_2 , LuPh_2 в хлороформе и ДМФА. Вид спектров растворов LnPh_2 в хлороформе (рисунок 1а) свидетельствует о нейтральной монарадикальной форме $[(\text{Ph}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Ph}^{\bullet})]^0$ металлокомплексов и характеризуется Q-полосой с $\lambda_{\text{max}} = 660-664 \text{ нм}$ с наличием поглощения меньшей интенсивности с $\lambda_{\text{max}} = 458-466 \text{ нм}$. Полоса поглощения в этой области свидетельствует о наличии неспаренного электрона в молекуле и отвечает за электронный переход с

уровня, находящегося ниже ВЗМО, на однократно заполненную π -связывающую орбиталь [1, 2]. Широкая малоинтенсивная полоса вблизи 920 нм соответствует обменному донорно-акцепторному взаимодействию между анионом Фц^{2-} и анион-радикалом $\text{Фц}^{\bullet-}$ [2, 6, 7]. Полосы в областях 500 и 900 нм, связанные с наличием неспаренного электрона, являются надежными реперами нейтральной формы $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{\bullet-})]^0$ и могут быть использованы для оценки ее содержания в многокомпонентных системах. При переходе от лютеция к гольмию для растворов фталоцианиновых комплексов в хлороформе наблюдается небольшой батохромный сдвиг Q-полосы в соответствии с увеличением радиуса металла-комплексобразователя.

В отличие от растворов CHCl_3 , в растворах ДМФА комплексы существуют в анионной форме $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{2-})]^-$ (рисунок 1б). В электронных спектрах поглощения растворов металлокомплексов наблюдается ряд полос: полоса Core (332 нм), Q_x -полоса при 616-620 нм и Q_y -полоса при 671-693 нм. Как видно из рисунка 1б, с увеличением ионного радиуса металла-комплексобразователя происходит сдвиг Q_x -полосы в длинноволновую область, в то время как Q_y -полоса смещается гипсохромно.

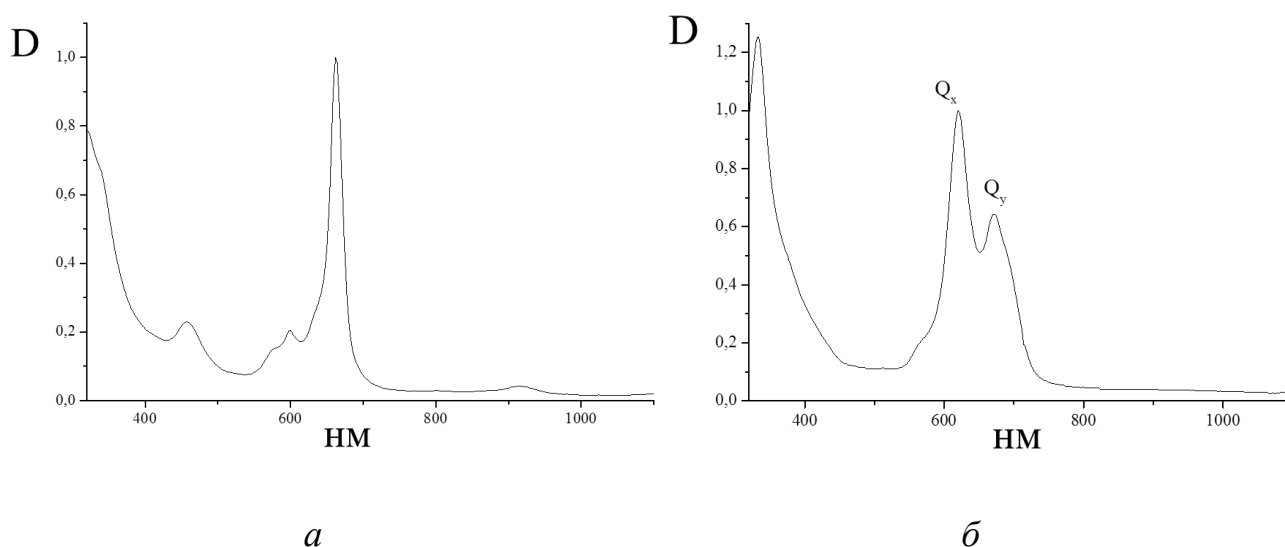


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ErФц_2 в CHCl_3 (а) и HoФц_2 в DMF (б)

Наноразмерный кремнезем широко применяется в микроэлектронике и оптоэлектронике. Он входит в состав средств огнезащиты, лакокрасочных покрытий, высокотемпературных клеев, красок, различных строительных смесей. Медицинское и биотехнологическое применение наночастиц диоксида кремния включает получение сорбентов и молекулярных сит, средств доставки ДНК, белков, противораковых препаратов [8]. К настоящему времени накоплены данные по токсичности наночастиц кремнезёмов — как кристаллического, так и аморфного [9]. Большинство результатов по изучению токсичности *in vitro* сводится к анализу зависимой от размера цитотоксичности, увеличению активных форм кислорода и провоспалительной стимуляции. Данные, полученные в исследованиях *in vivo*, демонстрируют индуцируемые наночастицами воспаления и фиброзы легких, формирование гранулем и

эмфизем. В связи с этим контроль за содержанием наноразмерного кремнезема в окружающей среде и в организме является весьма актуальной задачей.

При связывании с наноразмерным кремнеземом происходит восстановление LnФц_2 из нейтральной монадиальной формы до анионной (рисунок 2). Добавление металлокомплексов в этом случае проводили из хлороформа. Вполне возможно, что в восстановлении LnФц_2 принимают участие электронные вакансии, локализованные на поверхности наночастиц кремнезема, детектируемые методом ЭПР [10]. Склонность к редокс-отклику для металлокомплексов убывает в ряду $\text{LuФц}_2 > \text{YbФц}_2 > \text{ErФц}_2 > \text{HoФц}_2$.

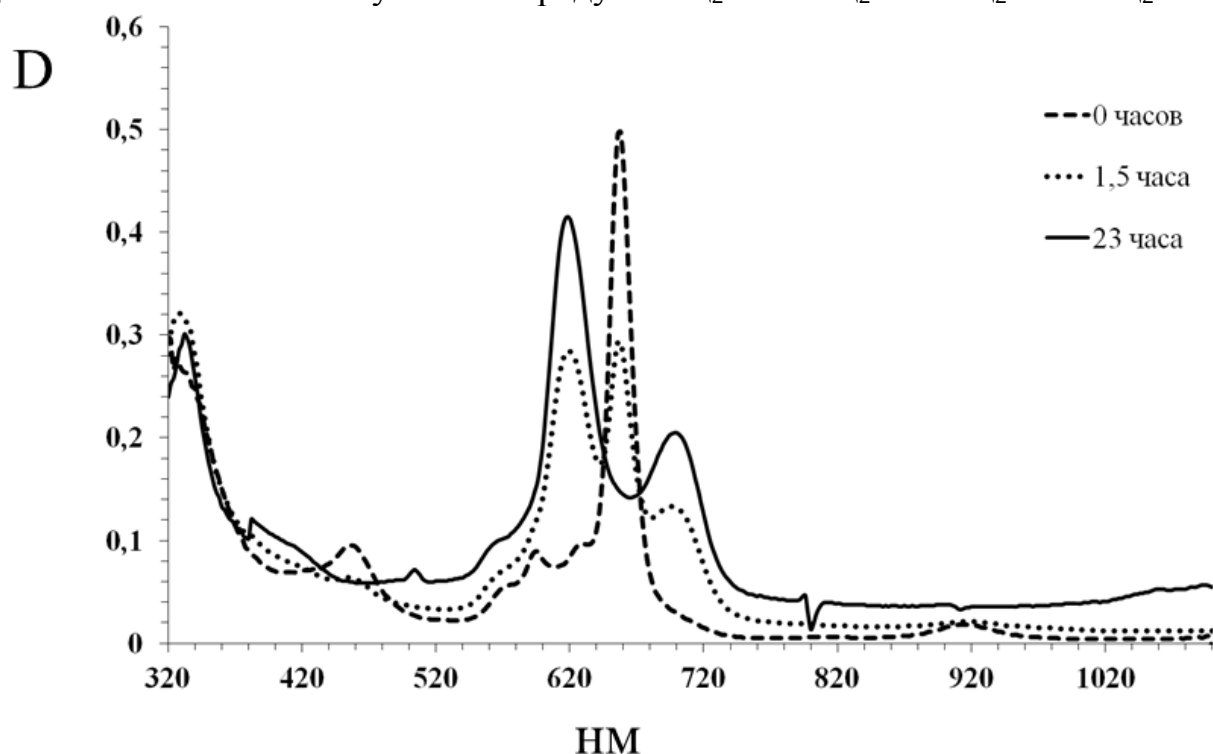


Рис. 2. Изменение формы электронных спектров поглощения дифталоцианинового комплекса иттербия в растворе наноразмерного кремнезема во времени.

В связи с привлекательностью применения лантанидных комплексов фталоцианинов для оптического и люминесцентного [5] анализа в целях химической и биологической безопасности мы изучили вопрос о принципиальной возможности использования полимерных пленок на основе LnФц_2 для твердофазного анализа.

Тонкие пленки для исследования были получены из растворов смеси фталоцианиновых комплексов лутеция или иттербия с полимерами ПВП или ПВС на кварцевых подложках. Как показало микроскопическое исследование, образующиеся после высыхания пленки неоднородны (рисунок 3). Кристаллы металлокомплексов внутри полимерной матрицы формируются нерегулярно, образуя сложные вытянутые микроструктуры [11]. Подобная картина характерна как для ПВП-, так и для ПВС-матриц.

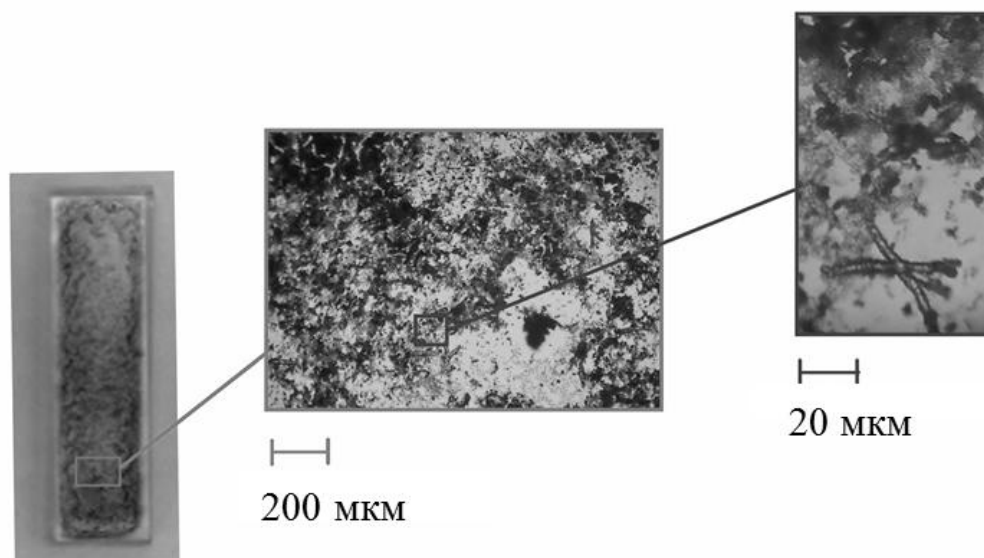


Рис. 3. Микроскопическое изображение пленки ПВП, содержащей YbPc_2 на кварцевой подложке с увеличением в 200 и 20 мкм.

При приготовлении пленок использовали растворы LuPc_2 и YbPc_2 в хлороформе. Как видно из рисунка 4, согласно данным ЭСП в пленках ПВП и ПВС сохраняется нейтральная монадиальная форма фталоцианинов. Сохранение спектральных свойств лантанидного комплекса в твердом слое очень важно для дальнейшего использования. Вид спектра не изменялся при хранении пленок на воздухе и на свету как минимум в течение месяца. Обработка пленок гидратом гидразина приводит к мгновенному восстановлению LnPc_2 до анионной формы с Q_x - и Q_y -полосами при 628-630 и 710-720 нм. Отметим, что по сравнению с растворами в органических растворителях для спектров LuPc_2 и YbPc_2 , зарегистрированных в пленках, характерно bathochromic смещение Q -полос, что вызвано нахождением металлокомплексов в составе микроструктур, и, вероятно, агрегацией LnPc_2 . Взаимодействие LnPc_2 с веществами-аналитами в растворах и в пленках может, таким образом, существенно отличаться.

Мы рассмотрели влияние растворов наноразмерного кремнезема на поведение пленок двухпалубных фталоцианинов лютеция и иттербия с полимерными матрицами ПВП и ПВС. Как показано на рисунке 4 на примере LuPc_2 в полимерной матрице ПВП, полоса в спектре поглощения фталоцианина в сформированном слое характеризуется $\lambda_{\text{max}} = 662$ нм. Это свидетельствует о том, что и в этом случае металлокомплекс находится в нейтральной форме. После обработки пленки раствором наноразмерного кремнезема происходит процесс восстановления LuPc_2 , о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы при 662 нм, увеличение поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 618$ нм и появление плеча при 708 нм. Процесс восстановления фталоцианинов из нейтральной формы в присутствии наночастиц кремнезема также можно рассматривать как прототип чувствительного элемента для сенсора на наноразмерный кремнезем.

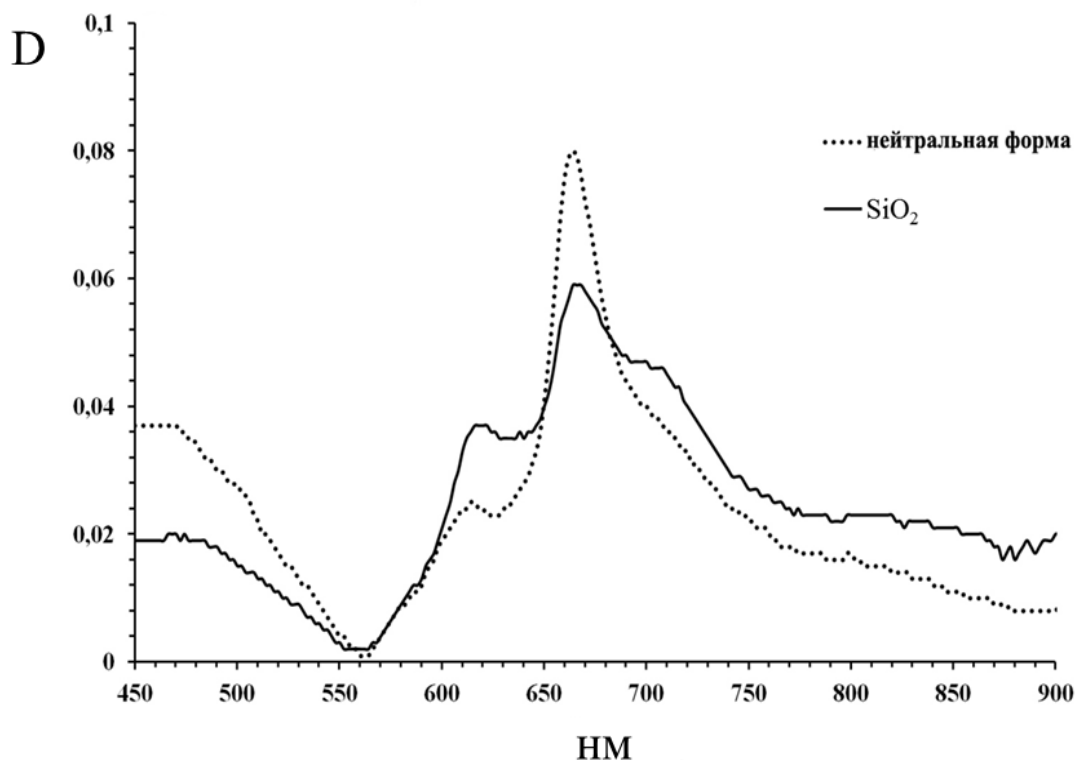


Рис. 4. Электронные спектры LuFц_2 в полимерной матрице ПВП в исходном состоянии и после обработки раствором нанокремнезема.

Для разработки сенсоров важна не только специфика распознавания, но и чувствительность к низким концентрациям вещества-аналита в растворе. Для этого были записаны спектры поглощения смесей при различном содержании наночастиц кремнезема в растворе. Процесс восстановления металлокомплекса оказался достаточно длительным. Содержание восстановленной формы лантанидного комплекса фталоцианина достигает в полимерной пленке 100% за 24 часа. По полученным данным, на примере комплекса лютеция, были построены кинетические зависимости (рис. 5).

Как видно из графика на рисунке 5, LuFц_2 проявляет чувствительность даже при низких концентрациях наноразмерного кремнезема в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что все исследованные фталоцианиновые комплексы лантанидов в растворах находятся в нейтральной монадиальной форме в хлороформе и в анионной форме в диметилформамиде. Редокс-отклик, приводящий к изменению спектральной картины, можно рассматривать в качестве прототипа сенсорных систем для определения наночастиц кремнезема. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие фталоцианиновые комплексы Lu и Yb, для которых также показаны сенсорные свойства.

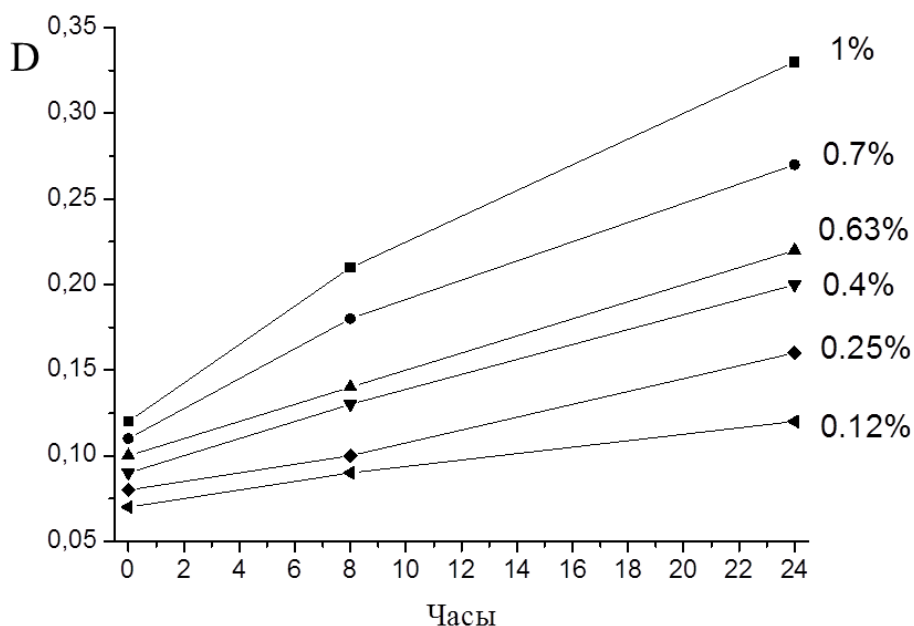


Рис. 5. Кинетические кривые изменения величины поглощения при 620 нм во времени для образцов с различным содержанием (% масс.) наноразмерного кремнезема.

Специфическое поведение лантанидных комплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах представляет интерес для мониторинга и идентификации наноразмерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-03591.

Список литературы:

1. Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г., Томилов Ю.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 10. С. 938.
2. Ng D.K.P., Jiang J. // Chem. Soc. Rev. 1997. V. 26. P. 433.
3. Lindsey J.S., Bocian D.F. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. P. 638.
4. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 465.
5. Smola S.S., Snurnikova O.V., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Yu.G., Lapkina L.A., Tsivadze A.Yu., Rusakova N.V. // Macrocyclics. 2012. V. 5. № 4-5. P. 343.
6. Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Yu.G., Sakharov S.G., Tsivadze A.Yu. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 11.
7. Vivas M.G., Fernandes E.G.R., Rodriguez-Mendez M.L., Mendonca C.R. // Chemical Physics Letters. 2012. V. 531. P. 173.
8. Basova T., Gurek A., Ahsen V., Ray A. // Optical Materials. 2013. V. 35. № 3. P. 634.
9. Гендриксон О.Д., Сафенкова И.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б., Попов В.О. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 6. С. 965.
10. Inaki Y., Yoshida H., Yoshida T., Hattori T. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 9098.
11. Bai R., Shi M., Ouyang M., Cheng Y.N., Zhou H.B., Wang M., Chen H.Z. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2099.

LANTHANIDE COMPLEXES OF PHTHALOCYANINES FOR IDENTIFICATION OF NANOSIZED SILICA IN WATER

A. V. Lobanov^{1}, G. A. Gromova², Yu. G. Gorbunova^{3,4},
and A. Yu. Tsivadze^{3,4}*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: avlobanov@mail.ru

²Moscow Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

³Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

Received April 20, 2017

Abstract – The properties of lanthanide complexes of phthalocyanine LnPc₂ (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) in chloroform, dimethylformamide, polymers matrices, and aqueous solutions of nanoscale silica particles have been determined by electron spectroscopy. Oxidation-reduction processes were detected which are determined by the concentration of nanoparticles. As a result, prototypes of sensory systems for the determination of nano-sized silica in solutions have been proposed. Films of polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol containing LuPc₂ and YbPc₂ were obtained, and a sensory response to nano-sized silica was also established. In general, the results show the promise of developing sensor devices based on the systems studied.

Keywords: phthalocyanines, lanthanides, sensors, nanoscale silica.