

Акрифлавин (рис 4.3) получается метилированием профлавина (рис 4), который всегда присутствует в виде примеси в образцах акрифлавина.

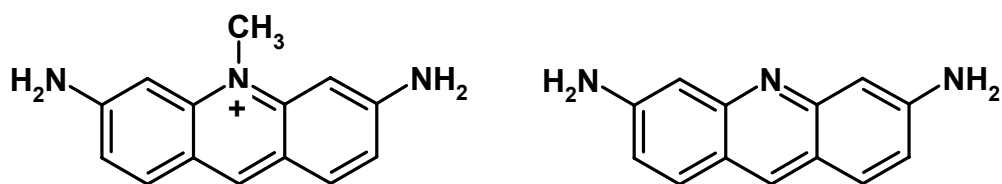


Рис. 4.3. Молекулярная структура акрифлавина (слева) и профлавина (справа).

Флуоресцеин может существовать в 3 формах – хиноидной, цвиттерионной и лактонной.

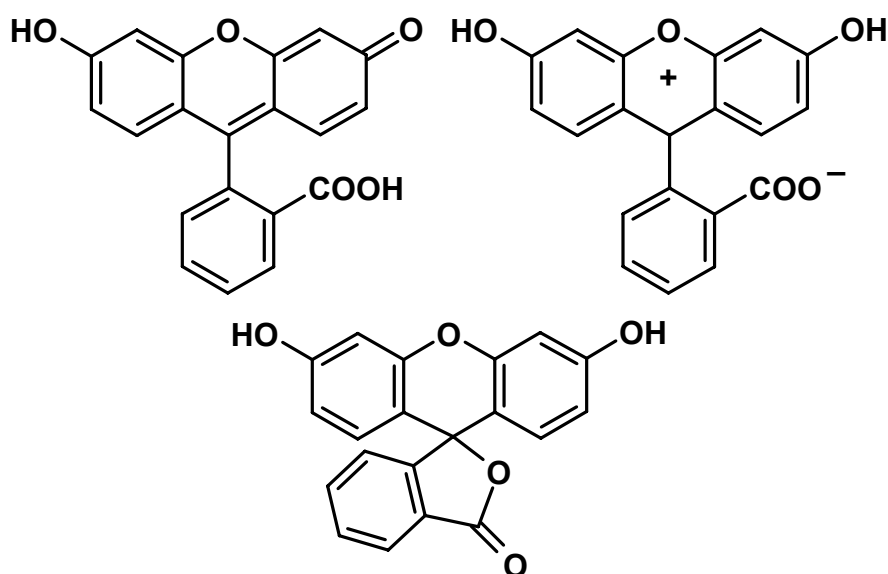


Рис. 4.4. Молекулярная структура Флуоресцеина (сверху слева – хиноидная, справа – цвиттерионная, внизу – лактонная формы).

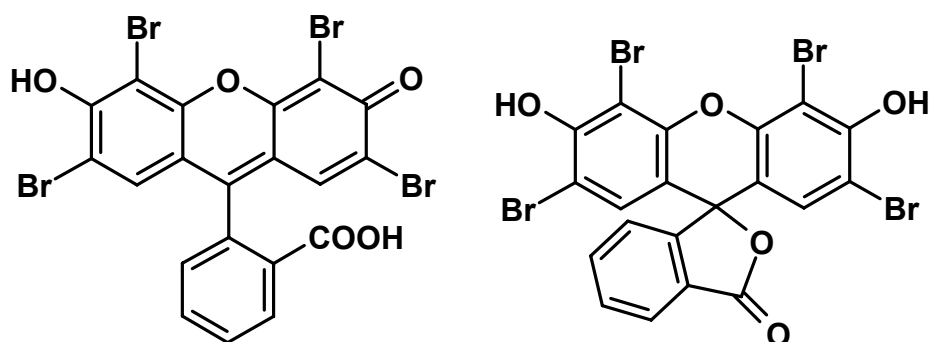


Рис. 4.5. Молекулярная структура Эозина (справа – лактонная форма)

Родамины Б и 6Ж отличаются от Флуоресцеина тем, что ОН-группы заменены на аминогруппы. Согласно литературным данным, геометрические

размеры Родамина 6Ж составляют примерно $8 \times 16 \text{ \AA}$ (т.е. можно считать, что, в среднем, все перечисленные выше молекулы имеют длину и ширину около 1 нм).

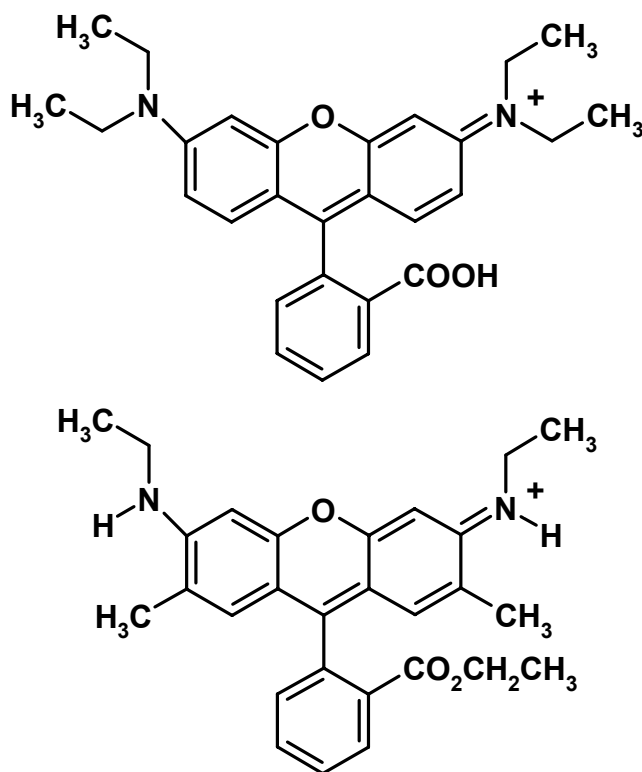


Рис. 4.6. Молекулярная структура (вверху) Родамина Б ((Rhodamine B) и (внизу) Родамина 6Ж (Rhodamine 6G).

4.2. Иммобилизация красителей на микрочастицах. Перечисленные выше красители вводили в полимерные слои и изучали флуоресцентные отклики на присутствие в воздухе паров аналитов. Однако скорость диффузии аналитов внутрь полимерных пленок сравнительно невелика. Кроме того, в пленки не всегда удается ввести достаточно большую концентрацию красителей. Поэтому, чтобы увеличить интенсивность флуоресцентного сигнала и уменьшить время отклика образцов, сенсорные слои изготавливались, как правило, на основе микрочастиц (размером 6–10 микрон) с иммобилизованными на их поверхности или в объеме красителями. Использовали полистирольные микрочастицы, микрочастицы немодифицированного силикагеля C0 (Диафер-SIL, Диафер-C0) диаметром 10 мкм и порами порядка 100 Å или аналогичные модифицированные микрочастицы C1, C8, C18 (Диафер-C1, -C8, C-18), на поверхности которых часть OH-групп замещена на метильные группы (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 Немодифицированные и модифицированные силикагельные микрочастицы.

№	Матрица	
	Название	Функциональная группа
1	Диасфер-C0, -SIL	—OH
2	Диасфер-C1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3	Диасфер-C8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4	Диасфер-C18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—(CH}_2\text{)}_{17}\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Иммобилизация достигалась путем помещения микрочастиц в растворы красителей и выдерживания их в течение определенного времени до достижения нужной концентрации. На рис. 4.7 приведены типичные изображения окрашенных полимерных микрочастиц, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа.

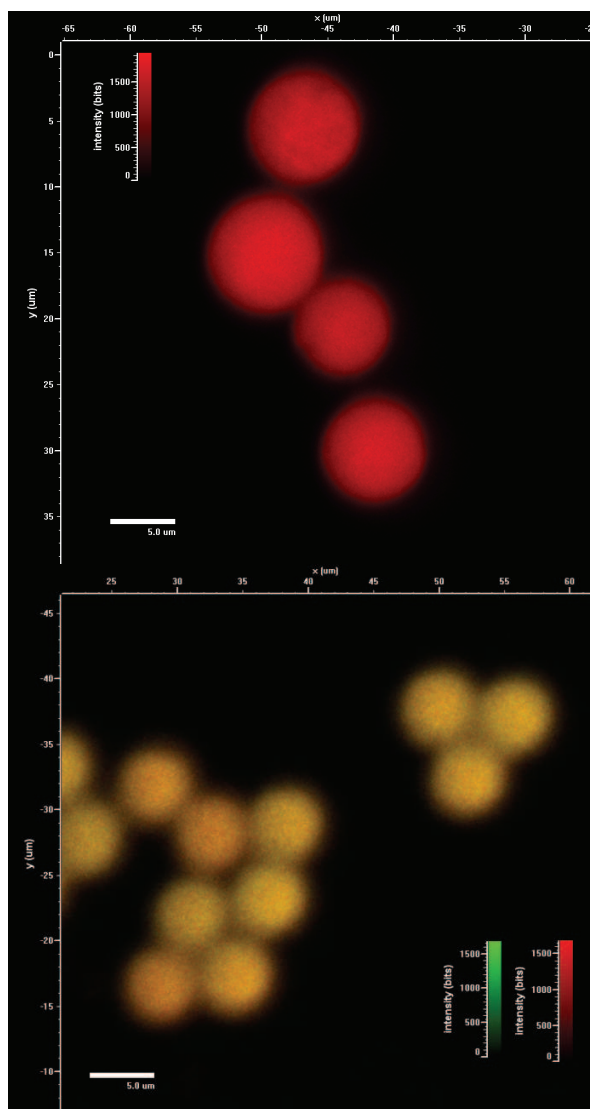


Рис. 4.7. Изображения флуоресцирующих микрочастиц, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа.

4.3. Общая схема взаимодействий в системе матрица/индикатор/аналит. Флуоресценция адсорбированных красителей зависит от взаимодействия красителя с присутствующими на поверхности микрочастиц функциональными группами. На рис. 4.8 приведены спектры флуоресценции Нильского красного в нейтральном гексане и на поверхности силикатных частиц С0, С1 и С18. Видно, что взаимодействие НК с ОН-группами С0 (образование водородных связей) приводит к сильному гипсохромному сдвигу его спектра флуоресценции. С другой стороны, взаимодействие НК с нейтральными метильными группами С1 и С18 почти никак не сказывается на его спектре флуоресценции.

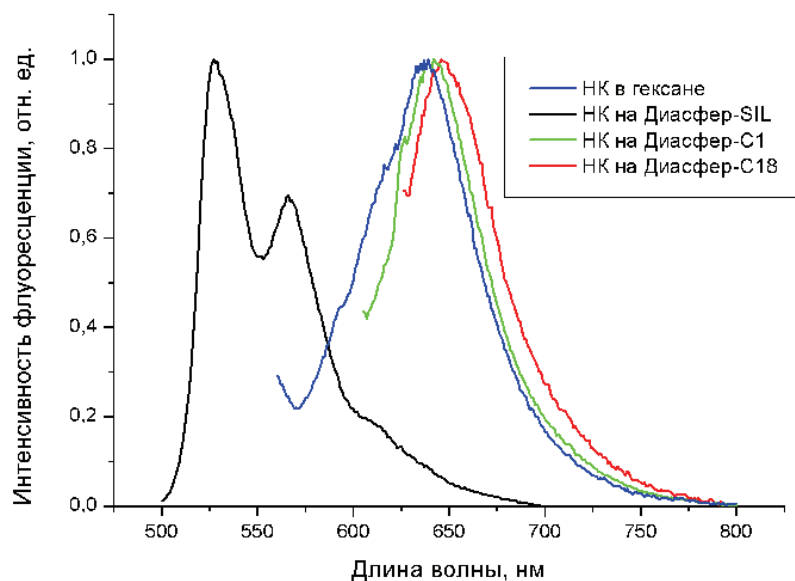


Рисунок 4.8. Вид спектра флуоресценции красителя Нильский красный в гексане и в адсорбированном состоянии на микрочастицах силикагелей C0, C1 и C18.

Очевидно, молекулы аналитов также будут взаимодействовать с поверхностными функциональными группами матриц (например, этанол или ацетон будут образовывать водородные связи с силанольными группами). В общем случае схема взаимодействий включает все возможные варианты взаимодействий между компонентами систем матрица/индикатор/аналит (рис. 4.9)

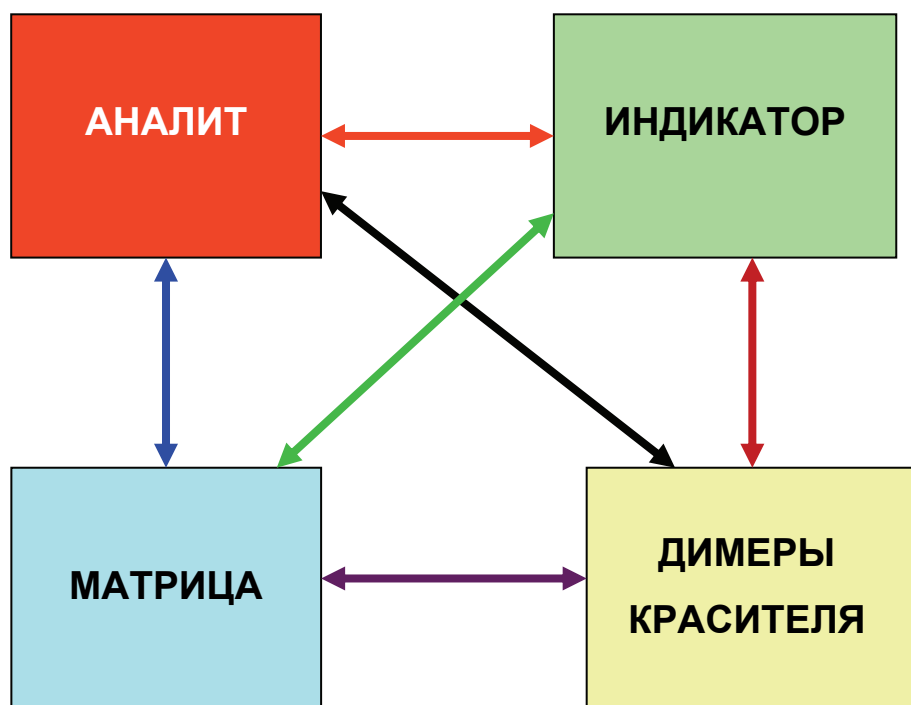


Рис. 4.9. Общая схема взаимодействий в системе матрица/флуорофор/аналит.

Возможность образования димеров красителей проиллюстрирована на рис. 4.10, на котором показана зависимость спектра возбуждения адсорбированного на С0 Родамина 6Ж от концентрации на поверхности. Видно, что по мере увеличения концентрации спектр возбуждения сдвигается в длинноволновую область, что связано с образованием димеров.

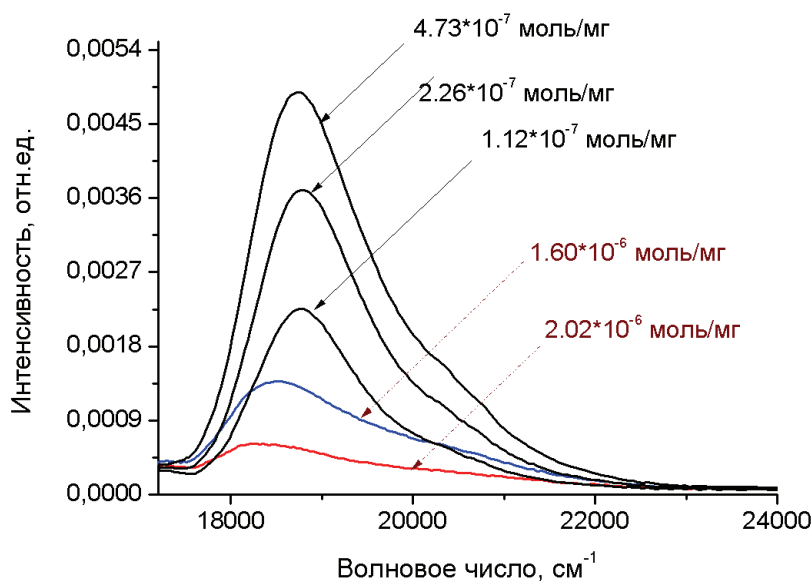


Рис. 4.10. Зависимость спектра возбуждения флуоресценции Родамина 6Ж от его концентрации на поверхности кремнеземных частиц С0 (флуоресценция наблюдалась на 18000 см^{-1}).

Таким образом, в общем случае из адсорбированной (или ковалентно-связанной) молекулы флуорофора-индикатора и некоторого количества молекул функциональных групп за счет межмолекулярных взаимодействий на поверхности микрочастиц формируется наноразмерный супрамолекулярный рецепторный центр. Поверхностные функциональные группы (например, силанольные группы Si-OH) обеспечивают затем адсорбцию молекул аналитов и их диффузию к рецепторам.

В таблице 4.2 приведены результаты квантово-химического расчета энергий взаимодействия типичных ЛОС с молекулами, моделирующими матрицы и индикаторы. В качестве молекулы, имитирующей полистирол, была выбрана молекула этилбензола, взаимодействие с поверхностью силикатных частиц оценивалось на основе взаимодействия с молекулой силанола $\text{H}_3\text{Si-OH}$, а в качестве фрагмента типичного индикатора был выбран акридин, имеющий атом азота с неподеленной парой электронов и способный поэтому образовывать водородные связи с аналитами.

Таблица 4.2. Энергии взаимодействия (ккал/моль) аналитов с молекулами, моделирующими матрицы и индикаторы, рассчитанные в приближении DFT-D (с учетом вклада дисперсионных взаимодействий).

Аналит	Этилбензол	Силанол	Акридин
Формальдегид	4.2	6.9	4.7
Ацетальдегид	4.0	7.8	4.4
Аммиак	2.8	10.9	6.2
Метиламин	3.8	12.0	6.5
Метанол	6.6	8.6	11.1
Этанол	6.3	9.6	10.9
Ацетон	6.3	9.6	4.8
Бензол	4.2	4.5	5.5
Ацетонитрил	5.5	6.9	5.2
Этилацетат	6.9	6.7	9.0
Хлороформ	3.2	3.1	8.1
Тетрагидрофуран	5.0	10.6	6.2

Результаты модельных расчетов строения и энергий образования комплексов показывают, в частности, что для акридина в качестве индикатора полистирольные матрицы в целом предпочтительнее с точки зрения сенсорных свойств, чем кремнеземные, что для детектирования метанола, этанола и хлороформа подходят обе матрицы, а для ацетона и ацетонитрила обе матрицы оказываются не самым лучшим вариантом и т.п.

4.4. Формирование сенсорного слоя из микрочастиц. Чтобы сформировать сенсорный слой, микрочастицы должны быть закреплены на твердой подложке. Один из вариантов включал использование клейкой композиции на основе акрилового латекса А-70 с анионным ПАВ на поверхности (Findisp, Финляндия). Композиция представляла собой дисперсию латексных частиц (диаметром около 300 нм) в дистиллированной воде. Дисперсию наносили на поверхность гибких лавсановых подложек методом спин-коатинга с помощью установки SCS 6720 D.

На слой клея наносили микрочастицы, которые образовывали прочные монослои. На рис. 4.11 и 4.12 представлены фотографии слоев полимерных и силикатных микрочастиц, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (РЕМ), (англ. Scanning Electron Microscope, SEM).



Рис. 4.11. SEM-фотография монослоя силикагельных частиц, иммобилизованных на клейкой основе из акрилового латекса.

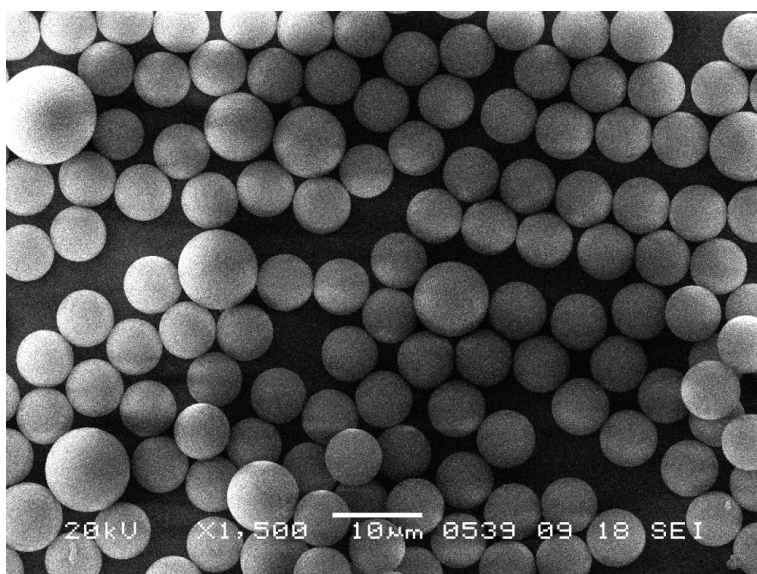


Рис. 4.12. Изображение сенсорного слоя с полистирольными микрочастицами на поверхности стекла, полученное с помощью растрового электронного микроскопа.

4.5. Общая характеристика наблюдаемых изменений флуоресценции сенсорных элементов при экспонировании парами аналитов. При выдерживании сенсорных элементов в насыщенных или ненасыщенных парах аналитов наблюдается изменение интенсивности флуоресценции. Вследствие того, что в разных матрицах на поверхности расположены разные функциональные группы, взаимодействие одного и того же флуорофора-индикатора с такими группами может привести как к тушению, так и к разгоранию флуоресценции. В таблице 4.3. просуммированы данные, полученные для трех матриц (полистирол, C0 и C1) и

семи красителей (Флуоресцеин, Акрифлавин, 9-ДТАА, Нильский красный, Эозин, Родамин Б и Родамин 6Ж).

Таблица 4.3. Комбинации матрица/краситель, флуоресценция которых изменяется при экспонировании в парах аналита

Матрица	Флуорофор	Изменение интенсивности
Аммиак		
Полистирол	Акрифлавин	Увеличение
Полистирол	9-ДТАА	Увеличение
Полистирол	Родамин Б	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин 6Ж	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин Б	Уменьшение
Силикагель-С0	Эозин	Уменьшение
Силикагель-С0	9-ДТАА	Увеличение
Силикагель-С1	Флуоресцеин	Увеличение
Ацетон		
Полистирол	Акрифлавин	Увеличение
Полистирол	9-ДТАА	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин 6Ж	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин Б	Уменьшение
Силикагель-С0	Эозин	Увеличение
Силикагель-С0	Акрифлавин	Уменьшение
Силикагель-С1	Флуоресцеин	Уменьшение
Этанол		
Полистирол	Акрифлавин	Увеличение
Полистирол	9-ДТАА	Уменьшение
Полистирол	Нильский красный	Увеличение
Силикагель-С0	Акрифлавин	Уменьшение
Силикагель-С1	9-ДТАА	Увеличение
Силикагель-С1	Нильский красный	Уменьшение
Силикагель-С1	Флуоресцеин	Увеличение

Очевидно, что данные такого рода могут быть очень полезными для формирования матриц из сенсорных элементов. Например, на основе силикатных микрочастиц были сформированы матрицы из четырех сенсорных элементов, каждый из которых содержал один из 4 красителей (Флуоресцеин, Эозин, Акрифлавин и 9-ДТАА). Затем эти матрицы подвергались действию паров аммиака и других аналитов. Анализ суммарных флуоресцентных откликов позволял идентифицировать каждый из аналитов. Очевидно, что такой подход может быть использован в дальнейшем для создания высокоселективных флуоресцентных сенсорных материалов.

С помощью контрольно-измерительного стенда была изучена возможность регистрации флуоресцентных откликов сенсорных материалов на низкие концентрации ЛОС. В качестве примера на рис. 4.13 представлены результаты для сенсорного элемента на основе Родамина 6Ж (аналогичные результаты были получены с помощью элементов на основе НК.). Было показано, что с помощью КИС легко могут быть созданы и измерены концентрации аналитов в диапазоне от 100 до 1 ppm, а в некоторых случаях до долей ppm.

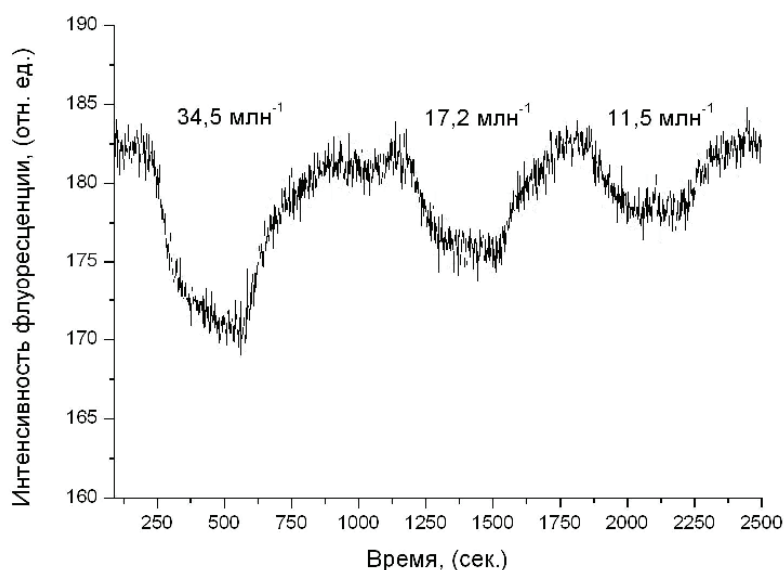


Рис. 4.13 Флуоресцентный отклик ($\lambda_{\text{возб}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{набл}} = 550 \text{ nm}$) на пары ацетона сенсорного элемента на основе силикатных частиц, модифицированных красителем Родамин 6Ж.

5. Дибензоилметанат дифторида бора и его производные в качестве молекулярных флуоресцентных хемосенсоров.

В третью группу изученных флуоресцентных индикаторов входит дибензоилметанат дифторида бора (ДБМВF₂) и его производные. Интерес к этому классу флуорофоров был вызван тем, что согласно литературным данным он образует в растворах с бензолом и его метилпроизводными так называемые эксиплексы, т.е. комплексы в возбужденном состоянии (от англ. *excited complex*).

5.1. Структура молекулы ДБМВF₂. Структурная формула красителя приведена на рис. 5.1. В литературе существует несколько типов изображения структуры, что связано с тем, что он является хелатным комплексом BF₂ и дибензоилметана. Стрелка в структуре справа обозначает, что неподеленная пара электронов атома кислорода ориентирована на трехвалентный атом В, который выступает в качестве электронного акцептора.

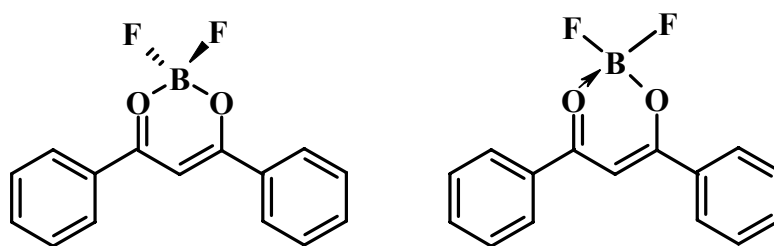


Рис. 5.1. Структурные формулы ДБМВF₂.

На рис. 5.2 приведены литературные данные о структуре молекулы согласно результатам рентгеноструктурного анализа. Видно, что обе связи O–B и O–C имеют почти равные длины около 1.48 Å и 1.29 Å соответственно.

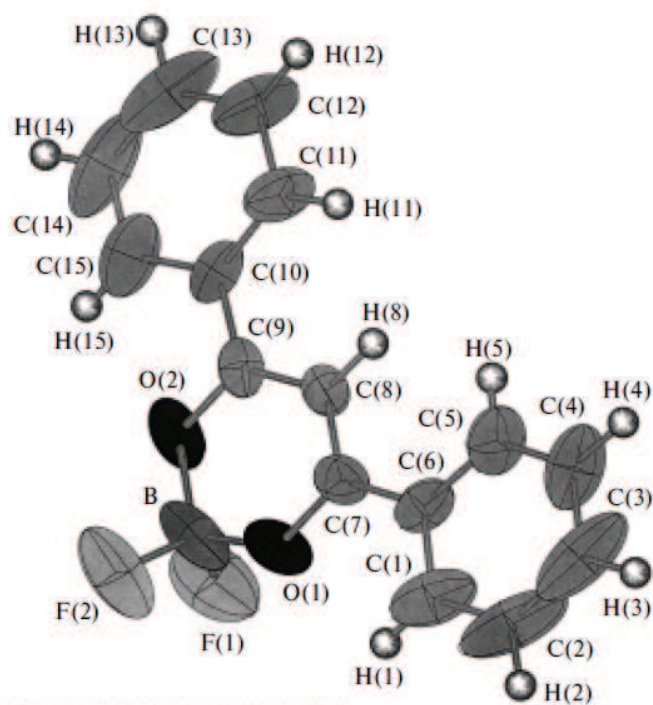


Fig. 1. Molecular structure of **1**.

Table 2. Main bond lengths (d) and bond angles (φ) in molecule **1**

Bond	$\varphi/\text{\AA}$	Angle	φ/deg
F(1)—B	1.362(7)	O(2)—B—O(1)	111.0(4)
F(2)—B	1.348(6)	C(3)—C(2)—C(1)	119.1(7)
O(1)—B	1.486(7)	C(3)—C(4)—C(5)	120.4(6)
O(2)—B	1.478(7)	C(4)—C(3)—C(2)	121.7(8)
C(1)—C(2)	1.399(8)	C(5)—C(6)—C(1)	118.8(4)
C(2)—C(3)	1.343(9)	C(6)—C(5)—C(4)	120.1(5)
C(3)—C(4)	1.339(8)	C(6)—C(1)—C(2)	119.9(6)
C(5)—C(4)	1.376(6)	C(1)—C(6)—C(7)	119.8(5)
C(6)—C(1)	1.383(6)	C(5)—C(6)—C(7)	121.4(4)
C(6)—C(5)	1.371(6)	O(1)—C(7)—C(6)	115.6(4)
C(6)—C(7)	1.469(5)	O(1)—C(7)—C(8)	119.6(4)
C(7)—C(8)	1.377(5)	C(7)—O(1)—B	122.1(4)
C(9)—C(8)	1.382(5)	C(8)—C(7)—C(6)	124.7(5)
O(1)—C(7)	1.298(4)	C(8)—C(9)—C(10)	124.0(4)
O(2)—C(9)	1.290(4)	O(2)—C(9)—C(10)	116.3(4)
C(9)—C(10)	1.457(6)	C(9)—O(2)—B	122.5(4)
C(10)—C(11)	1.388(6)	O(2)—C(9)—C(8)	119.7(4)
C(10)—C(15)	1.374(6)	C(7)—C(8)—C(9)	121.9(4)
C(11)—C(12)	1.372(7)	C(11)—C(10)—C(9)	121.9(4)
C(12)—C(13)	1.359(8)	C(15)—C(10)—C(9)	120.0(5)
C(15)—C(14)	1.379(8)	C(10)—C(15)—C(14)	120.8(6)
Angle	φ/deg	C(13)—C(14)—C(15)	119.4(7)
F(2)—B—F(1)	111.9(5)	C(12)—C(11)—C(10)	121.0(5)
F(1)—B—O(2)	108.7(6)	C(13)—C(12)—C(11)	119.2(6)
F(1)—B—O(1)	108.9(6)	C(14)—C(13)—C(12)	121.4(7)
F(2)—B—O(2)	108.5(6)	C(15)—C(10)—C(11)	118.2(5)
F(2)—B—O(1)	107.8(5)		

Рис. 5.2. Литературные рентгенографические данные о структуре молекулы ДБМВF₂.

Таким образом, наиболее правильный вид имеет структурная формула, приведенная на рис. 5.3 для метильного замещенного, в которой обе связи O—B эквивалентны.

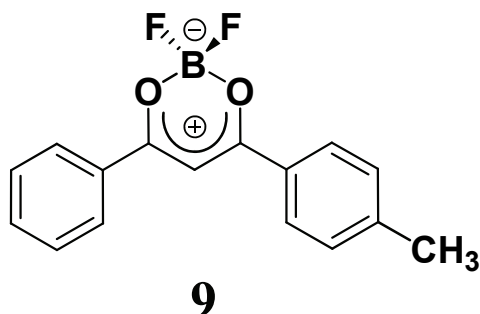


Рис. 5.3. Структура метилпроизводного ДБМВF₂.

5.2. Моделирование структуры ДБМВF₂. Расчеты структуры ДБМВF₂ в основном состоянии (в вакууме), проведенные по методу функционала матрицы плотности

DFT дали очень хорошее соответствие с экспериментальными данными. Результаты расчетов отражены на рис. 5.4 и 5.5.

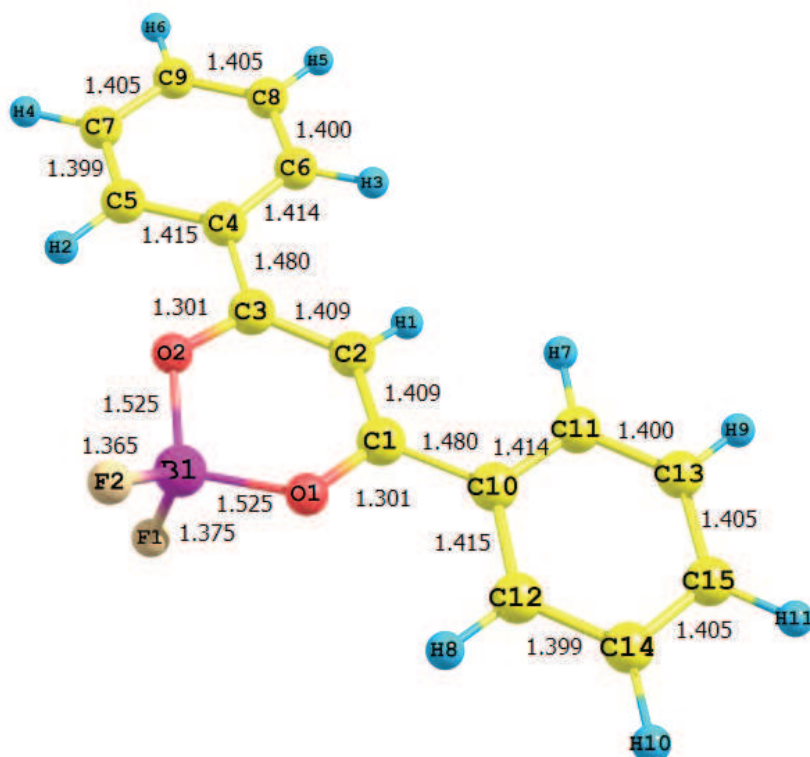


Рис. 5. 4. Расчетные длины связей молекулы ДБМВF₂.

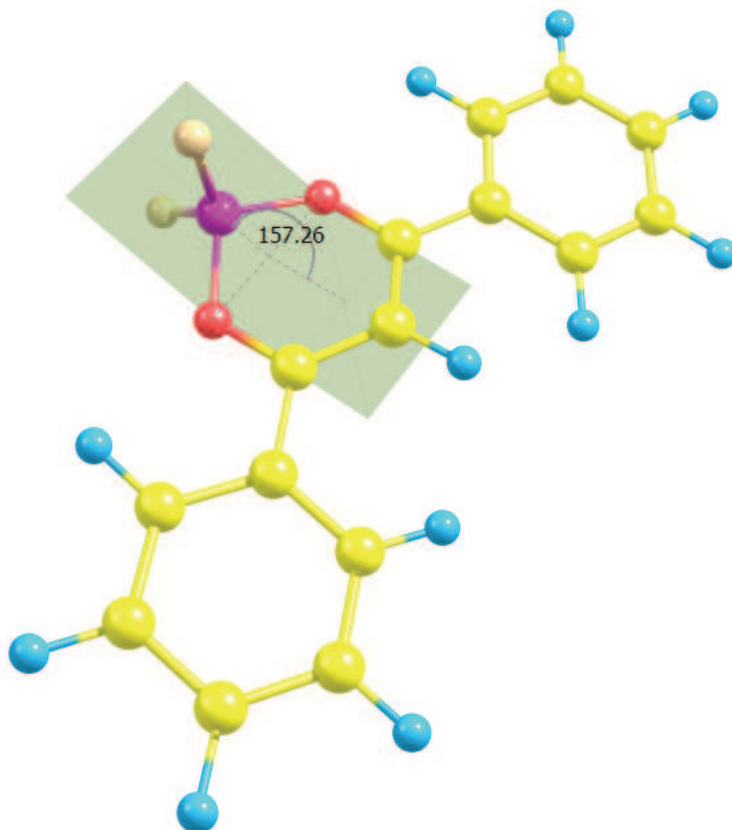


Рис. 5. 5. Расчетный угол выхода атома В из плоскости центрального цикла.

Основные геометрические характеристики структуры ДБМВF₂ связаны со строением центрального дикетонатного цикла, длинами связей В–О, углами между фенильными группами и дикетонатным циклом и длинами связей между ними. В таблице 5.1 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений этих параметров. Расчеты правильно воспроизводят все особенности структуры, главной из которых является неплоское строение центрального цикла (форма «лодки», “boat” type) из-за сдвига атомов В и С относительно плоскости четырех центральных атомов С–О–О–С.

Таблица 5.1. Сопоставление экспериментальных (кристалл) и рассчитанных теоретически (вакуум) параметров структуры ДБМВF₂.

Параметр	Расчет	Эксперимент
Длина связей F–В (Å)	1.365 и 1.375	1.348 и 1.362
Длина связей В–О (Å)	1.525 и 1.525	1.478 и 1.486
Угол сдвига атома В в центральном цикле относительно плоскости 4 атомов углерода	157.26°	163.85°
Угол сдвига атома С в центральном цикле относительно плоскости 4 атомов углерода	174.89°	176.25°
Длина связей между дикетонатным и фенильными циклами (Å)	1.480 и 1.480	1.457 и 1.469
Углы поворота фенильных фрагментов относительно центрального цикла	12.95° и 12.96°	3.08° и 3.54°

5.3. Спектры поглощения и флуоресценции молекулы ДБМВF₂. Общий вид спектров поглощения и флуоресценции ДБМВF₂ в растворах проиллюстрирован на рис. 5.6.

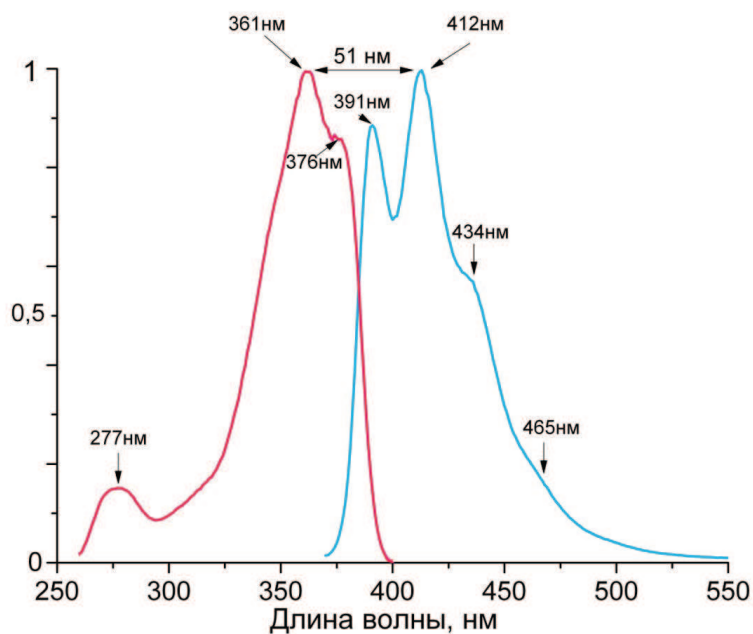


Рис. 5.6. Нормированные спектры возбуждения и флуоресценции ДБМВF₂ в тетрахлорметане CCl₄ (концентрация $c=5,16 \times 10^{-6}$ моль/л).

Вид длинноволновой полосы поглощения ДБМВF₂ в области 360–400 нм для ряда апротонных растворителей показан на рис. 5.6. В таблице 5.2 приведены положение максимумов полос и коэффициенты экстинкции в зависимости от полярности растворителей.

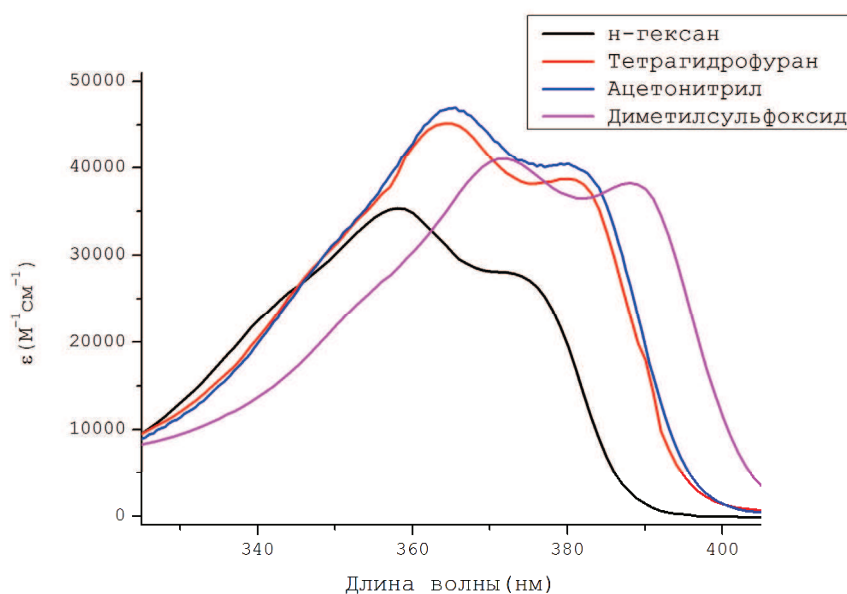


Рис. 5.6. Вид спектра поглощения ДБМВF₂ в ряде апротонных растворителей.

Таблица 5.2. Зависимость параметров спектра поглощения ДБМВF₂ от полярности растворителя.

Растворитель	E _T (ккал/моль)	λ ₁ (нм)	log ε ₁	λ ₂ (нм)	log ε ₂
н-Гексан	30.9	358	4.56	266	3.93
Циклогексан	31.2	360	4.5	268	3.86
Метилциклогексан	31.2	359	4.53	268	3.89
Тетрахлорметан	32.5	361	4.57	269	3.91
Дихлорметан	40.7	365	4.6	270	3.83
Дибромметан	39.4	369	4.42	-	-
Хлороформ	39.1	365	4.73	270	3.86
Тетрагидрофуран	37.4	364	4.65	269	3.93
Ацетон	42.2	364	4.9	-	-
Ацетонитрил	46	365	4.58	268	3.85
Диметилсульфоксид	45	372	4.6	-	-

Во всех растворителях на спектрах видны два отчетливых максимума, которые лежат в диапазоне длин волн 358-372 нм и 371-388 нм соответственно, а также неразрешенное плечо в области 340-355 нм. В н-бутаноле спектр становится практически бесструктурным, а максимум значительно сдвигается в коротковолновую область. Сольватохромные сдвиги невелики и составляют примерно 1000-1200 см⁻¹ при переходе от неполярного н-гексана к сильно полярному ДМСО. Это указывает на незначительное изменение при возбуждении в первое синглетное состояние дипольного момента молекулы ДБМВF₂, который согласно литературным данным в основном состоянии равен 6.7 Дебай.

Как видно на рис. 5.6, в спектре флуоресценции ДБМВF₂ можно выделить два максимума и достаточно разрешенное длинноволновое плечо. Практически во всех растворителях эта общая структура сохраняется, однако в более полярных структура хуже разрешена (возможно, за счет неоднородного уширения). Следует также отметить, что в зависимости от полярности растворителя несколько изменяется соотношение интенсивностей двух максимумов.

Исследование вида спектра при 77 К (рис. 5.7) показало, что структура спектра флуоресценции ДБМВF₂ в ацетонитриле при 77 К разрешена значительно лучше, нежели при комнатной температуре: в спектре хорошо видны три максимума и длинноволновое плечо. Расстояние между пиками в среднем равно 1200 см⁻¹. Спектры возбуждения люминесценции в достаточной степени совпадают со спектром поглощения ДБМВF₂.

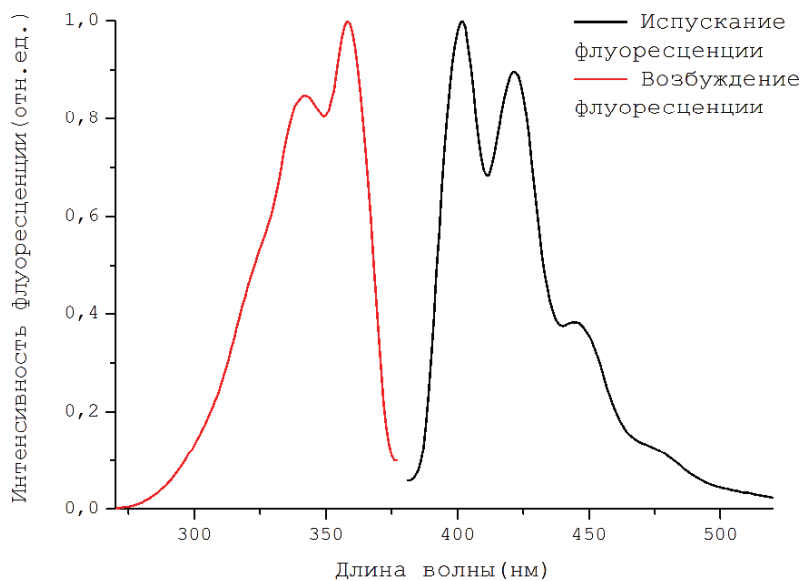


Рис. 5.7. Спектры возбуждения и испускания флуоресценции DBMBF₂ в ацетонитриле при 77 К.

5.4. Моделирование формы полос поглощения и флуоресценции ДБМВF₂.

Колебательная структура спектров поглощения и флуоресценции была смоделирована на основе простейшей модели, учитывающей один гармонический осциллятор (рис. 5.8). Путем варьирования частоты и фактора Хуанга-Риса осциллятора, а также энергии 0-0 перехода были найдены параметры осцилляторов, отвечающих спектру поглощения ($\Omega = 1205 \text{ см}^{-1}$, $S = 1.37$) и флуоресценции ($\Omega = 1310 \text{ см}^{-1}$, $S = 1.61$).

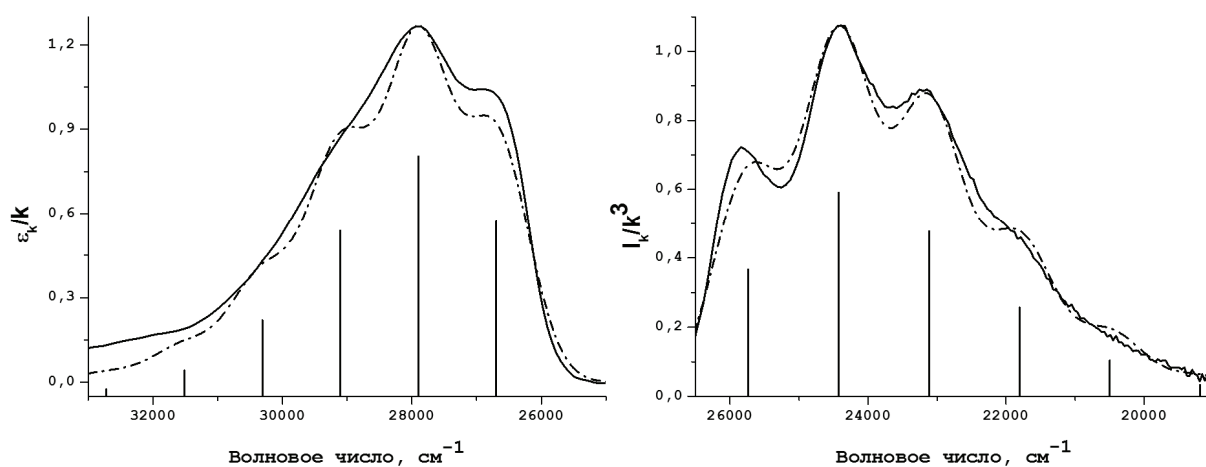


Рис. 5.8. Моделирование формы спектров поглощения (слева) и флуоресценции (справа) ДБМВF₂ в н-гексане. Сплошная линия – экспериментальный спектр,

штрихпунктирная линия – модельный спектр. Вертикальными линиями показано положение отдельных электронно-колебательных переходов (высота линий пропорциональна интенсивностям соответствующих переходов).

Полученный результат согласуется с тем, что спектры поглощения красителей обычно формируются одним-двумя колебаниями, причем найденные значения соответствуют хорошо известным валентным колебаниям углеродного скелета ароматических молекул. Некоторые расхождения расчетных спектров с экспериментальными могут быть обусловлены учетом только одного осциллятора.

5.5. Зависимость спектров флуоресценции от растворителей. Вид спектров флуоресценции ДБМВF₂ в гексане и ряде полярных растворителей приведен на рис. 5.9. Более полные данные приведены в таблице 5.3.

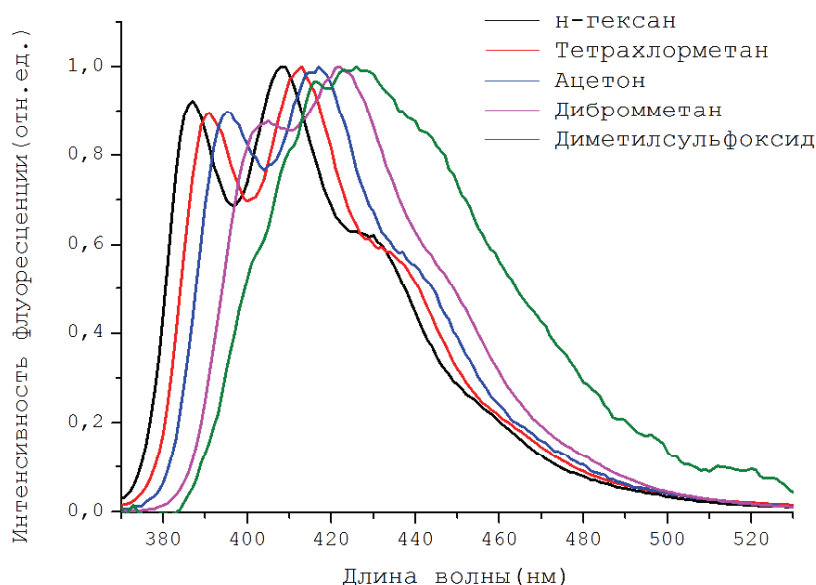


Рис. 5.9. Сдвиги максимумов полос флуоресценции при переходе к полярным растворителям.

Таблица 5.3. Зависимость параметров спектров флуоресценции (максимумов полос, Стоксовых сдвигов и квантовых выходов) DBMBF₂ от полярности растворителей.

Растворитель	E _T (ккал/моль)	λ_{max} (нм)	Δ (см ⁻¹)	$\Phi_{\text{фл}}$
н-Гексан	30.9	408	3423	0.005
Циклогексан	31.2	410	3387	0.0075
Метилциклогексан	31.2	410	3465	0.008
Тетрахлорметан	32.5	412	3429	0.15
Дихлорметан	40.7	417	3416	0.25
Дибромметан	39.4	422	3403	0.35

Хлороформ	39.1	416	3434	0.28
Тетрагидрофуран	37.4	417	3625	0.13
Ацетон	42.2	417	3567	0.15
Ацетонитрил	46	417	3416	0.16
Диметилсульфоксид	45	426	3480	< 0.01

Видно, что наблюдаемый Стоксов сдвиг находится в диапазоне 3400-3600 см^{-1} . Это означает, что увеличение дипольного момента молекулы при переходе в возбужденное состояние равно около 1.5 Дебай (т.е. составляет только около одной четверти от его величины в основном состоянии).

Квантовый выход в неполярных растворителях не превосходит 0.1, но с увеличением полярности его значение резко возрастает, и в ацетонитриле он равен 0.16. Следует отметить, что в галогенметанах (особенно в дибромметане) значения квантовых выходов еще больше.

Значения измеренных времен жизни флуоресценции в некоторых растворителях приведены в таблице 5.4 вместе с вычисленными значениями констант излучательных и безызлучательных переходов.

Таблица 5.4. Времена жизни флуоресценции и константы скорости радиационного и безызлучательного распада DBMBF₂ в некоторых растворителях.

Растворитель	τ (пс)	k_r (10^8 с^{-1})	k_{nr} (10^9 с^{-1})
н-Гексан	115	4.2	8.4
Циклогексан	180	4.2	5.2
Тетрагидрофуран	315	4.2	2.7
Ацетон	375	3.9	2.3
Ацетонитрил	345	4.6	2.4
Тетрахлорметан	370	4.0	2.3
Хлороформ	640	4.4	1.1

Видно, что во всех растворителях скорость излучательного распада и, следовательно, радиационное время жизни практически одинаковы ($\tau_{\text{изл}}$ равно 2.4 нс). Это согласуется с данными о сольватохромизме ДБМВF₂, так как небольшие эффекты в спектрах поглощения и флуоресценции свидетельствуют о том, что положение электронных уровней S_0 и S_1 изменяется незначительно в различных растворителях. Вместе с тем скорость безызлучательного распада S_1 зависит от полярности довольно существенно – она падает в 2-3 раза при переходе от неполярного гексана к полярным растворителям. Для хлороформа наблюдаемое падение еще существеннее.

5.6. Результаты теоретического расчета спектров поглощения ДБМВF₂. На рис. 5.10 приведен общий вид энергетических уровней молекулярных орбиталей ДБМВF₂, рассчитанных для равновесной конфигурации основного состояния.

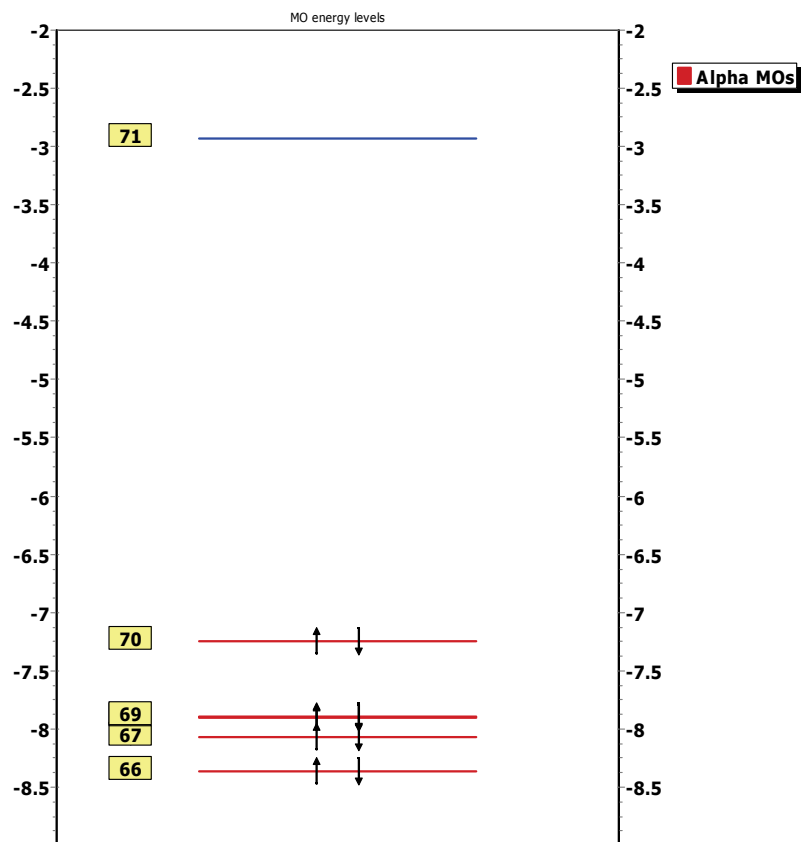


Рис. 5.10. Рассчитанные энергии заполненных и вакантных молекулярных орбиталей. Два уровня НОМО-1 (МО-68) и НОМО-2 (МО-69) совпадают по энергии, соответствующие энергии переходов также очень близки.

Данные о параметрах рассчитанного спектра поглощения ДБМВF₂ приведены на рис. 5.11 и в таблице 5.5.

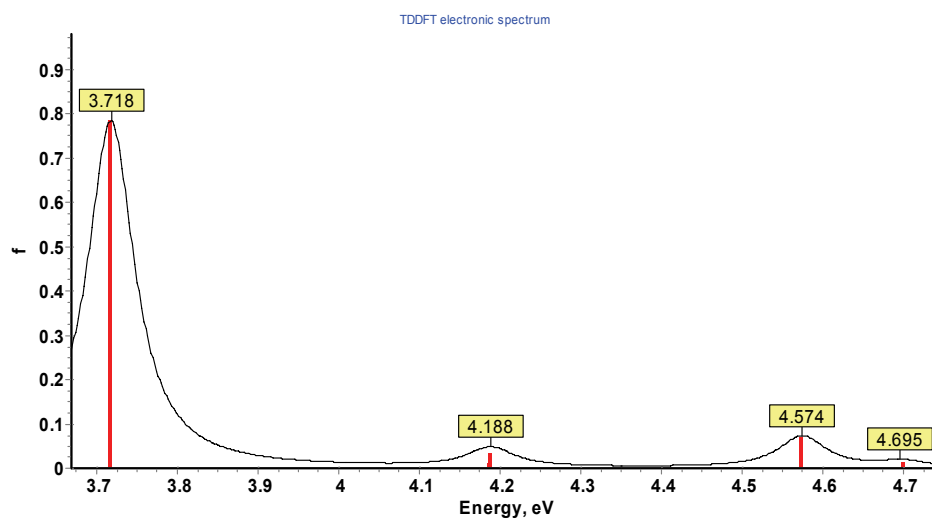


Рис. 5.11. Вид теоретически рассчитанного спектра поглощения. Цифры означают энергии переходов в эВ.

Таблица 5.5. Результаты расчета спектра поглощения

Переход	λ , нм	эВ	f	Эксперимент
НОМО - LUMO	333.51	3.72	0.78	$S_0 - S_1$, 360 нм
НОМО-1 - LUMO	296.1	4.19	0.01	$S_0 - S_2$, 270 нм
	296.03	4.19	0.03	
	271.07	4.57	0.07	
	263.86	4.70	0.01	

5.7. Результаты теоретического расчета структуры и положения полосы флуоресценции ДБМВF₂. В приближении TD-DFT была рассчитана равновесная конфигурация молекулы в возбужденном состоянии. В таблице 5.6 представлены расчеты равновесной конфигурации

Таблица 5.6. Сопоставление рассчитанных теоретически параметров структуры ДБМВF₂ для основного и синглетно-возбужденного состояний (в вакууме).

Параметр	Основное состояние	Возбужденное состояние
Длина связей F–B (Å)	1.375 и 1.375	1.364 и 1.364
Длина связей B–O (Å)	1.525 и 1.525	1.498 и 1.498
Угол сдвига атома В в центральном цикле относительно плоскости атомов С–О–О–С	157.26°	148.71°
Угол сдвига атома С в центральном цикле относительно плоскости атомов С–О–О–С	174.89°	175.32°
Длина связей между дикетонатным и фенильными циклами (Å)	1.480 и 1.480	1.433 и 1.433
Углы поворота фенильных фрагментов относительно центрального цикла	12.95° и 12.96°	2.34° и 2.34°

В равновесном возбужденном состоянии длины связей В–О уменьшаются, угол сдвига атома бора увеличивается на 8° (до 31°), длина связей между фенильными и дикетонатным фрагментами уменьшается, угол поворота фенильных колец уменьшается на 10° и становится меньше 3 градусов.

Как следствие такой геометрической перестройки энергетический интервал НОМО-LUMO уменьшается (в основном вследствие сдвига вверх энергии НОМО), что приводит к уменьшению энергии перехода от 3.72 (334 нм) до 3.50 эВ (354 нм). Таким образом, расчет дает величину Стоксова сдвига, равную 0.22 эВ (1780 см⁻¹). Общий вид всех характерных параметров основного и возбужденного состояния представлен на рис. 5.12.

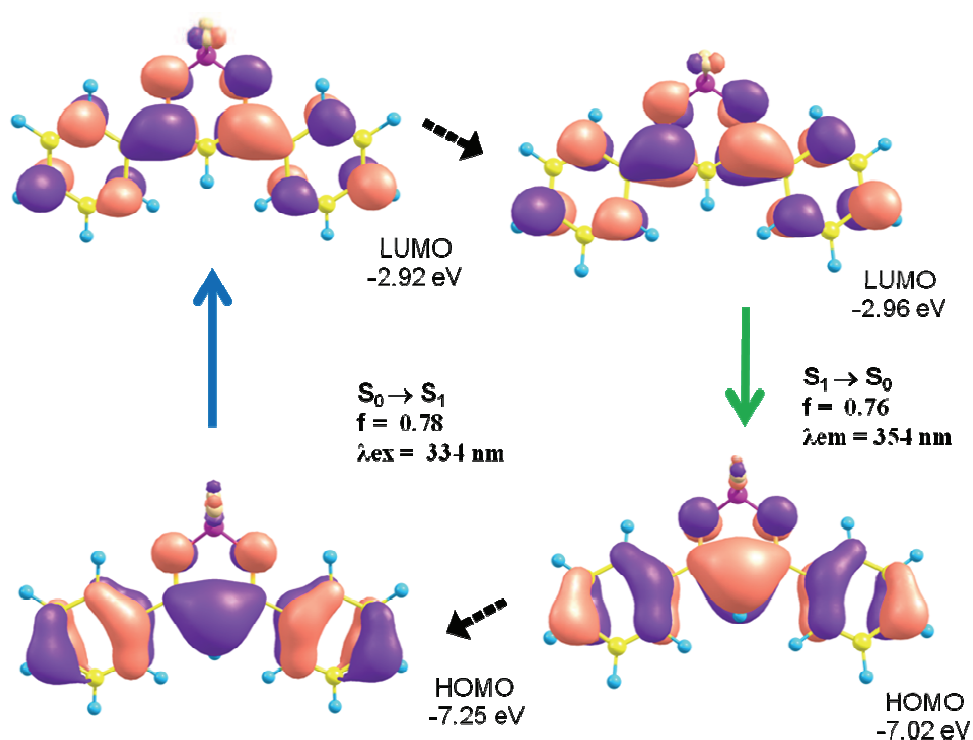


Рис. 5.12. Вид орбиталей и расчетные значения энергий высших заполненных и низших вакантных МО, длин волн поглощения и флуоресценции и соответствующих сил осцилляторов.

5.8. Триплетные состояния ДБМВФ₂. Так как квантовые выходы флуоресценции ДБМВФ₂ в нейтральных растворителях много меньше 1, возникает вопрос о роли, которую может вносить синглет-триплетная конверсия в дезактивацию синглетно-возбужденного состояния. На рис. 5.13 представлен вид спектров фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции ДБМВФ₂ в метилциклогексане при 77 К.

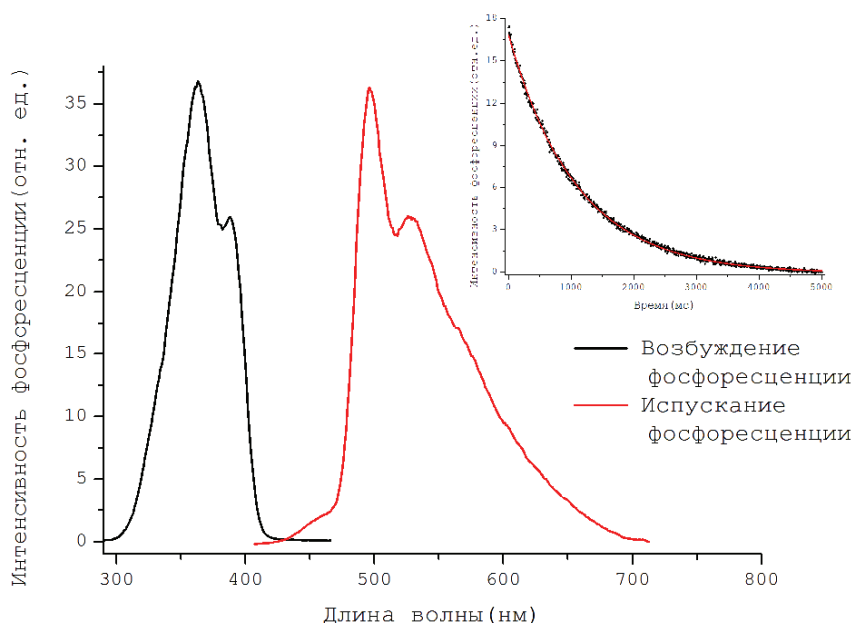


Рисунок 5.13. Спектры фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции ДБМВF₂ в метилциклогексане при 77 К. На вставке – кинетика распада фосфоресценции.

Положение максимума полосы фосфоресценции позволяет оценить энергию нижнего триплетного состояния ДБМВF₂ ($E_T = 2.6$ эВ). Из одноэкспоненциальной кинетики затухания фосфоресценции следует, что время жизни этого состояния составляет 1.09 с. Такое большое время жизни однозначно указывает на $\pi\pi^*$ -природу состояния T₁.

На рис. 5.14 представлен вид спектра Т-Т поглощения ДБМВF₂, полученный с помощью лазерного фотолиза ($\lambda = 354$ нм, 10 нс). В присутствии кислорода триплетное состояние тушится, при деаэрировании (пропускании аргона) появляется полоса T₁-T_n поглощения с максимумом в области 665 нм (1.86 эВ). Из кривой распада, приведенной на рис. 5.15 следует, что время жизни T₁-состояния равно 26 мкс.

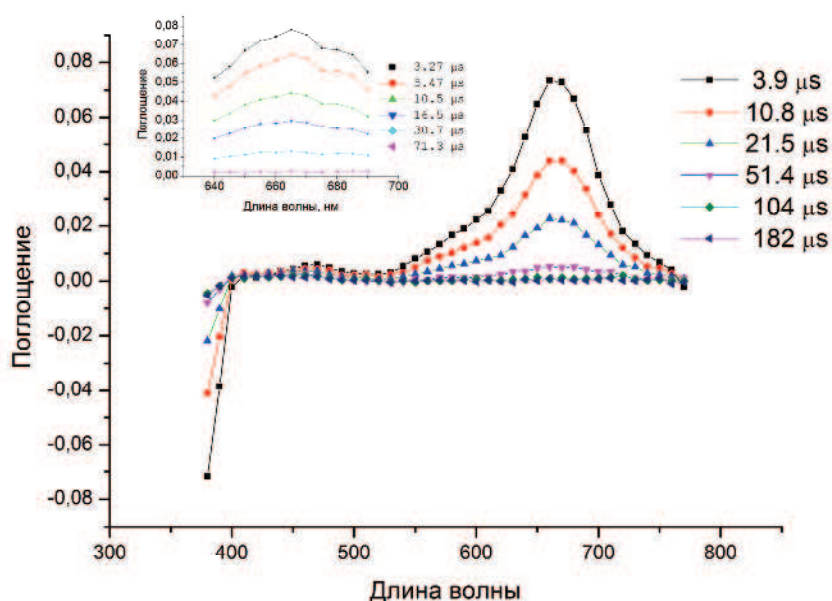


Рис. 5.14. Спектр T_1 - T_n поглощения ДБМВФ₂ в ацетонитриле ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ М)

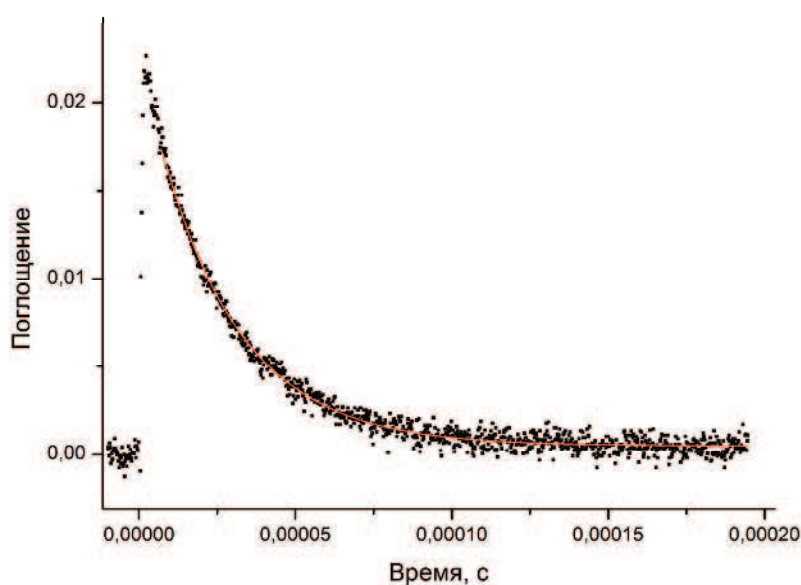


Рис. 5.15. Кинетика распада T_1 - T_n поглощения ДБМВФ₂ в деаэрированном растворе ацетонитрила.

Таким образом, синглет-триплетная конверсия приводит к переходу части молекул ДБМВФ₂ в триплетное состояние, однако квантовый выход этого процесса пока не измерен.

5.9. Изучение процессов фотодегradации в растворах. Эксперименты показали, что при облучении УФ-светом разбавленных растворов ДБМВФ₂ интенсивность их

флуоресценции со временем уменьшается. Низкий квантовый выход флуоресценции и наличие синглет-триплетной конверсии ставят вопрос о возможных путях фотораспада молекулы DBMBF₂. Было установлено, что в основе фотодеградации DBMBF₂ в органических растворителях лежит реакция отрыва дифторида бора с образованием дибензоилметана. На рис. 5.16 показан характер изменения спектра поглощения раствора ДБМВF₂ в ТГФ при УФ облучении. Видно, что за 15 минут происходит почти полное фоторазложение ДБМВF₂.

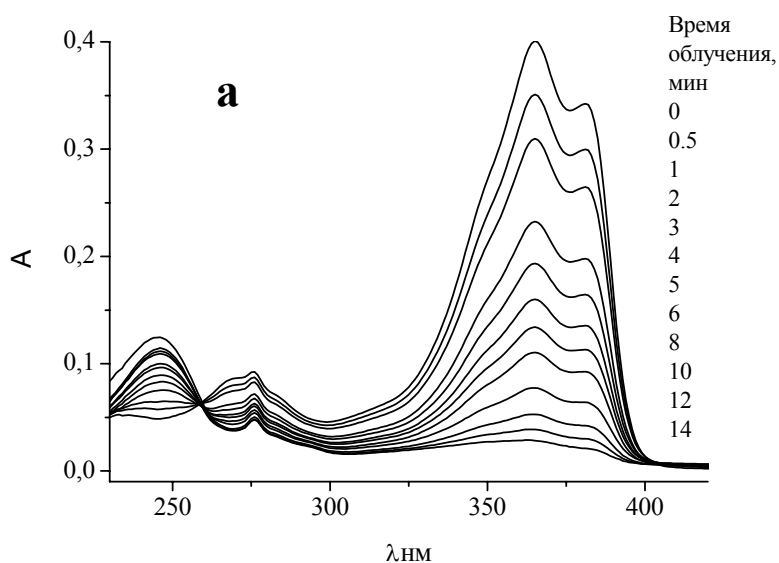


Рис. 5.16. Спектры поглощения ДБМВF₂ в THF (а), измеренные в процессе УФ-облучения (ксеноновая лампа 150 Вт, фильтр УФС-6).

Было установлено, что скорость распада очень сильно зависит от растворителя (рис. 5.17).

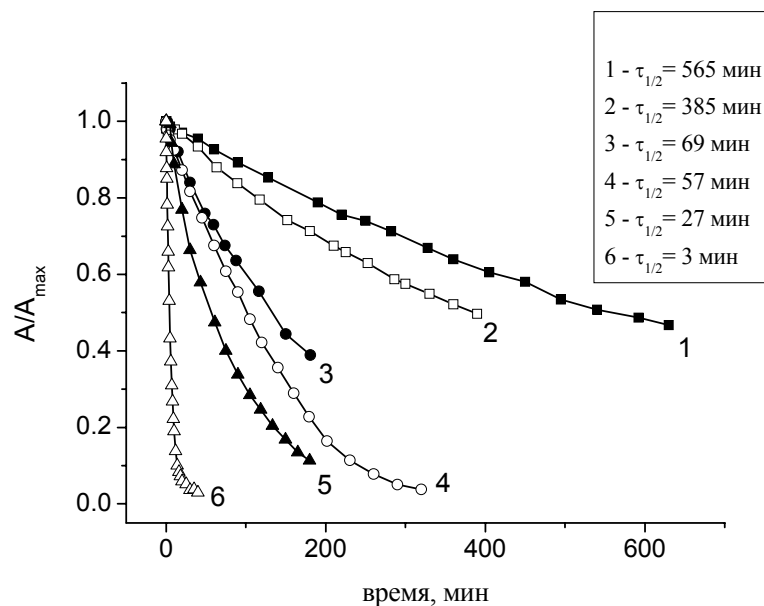


Рис. 5.17. Нормированные значения оптической плотности ДБМВF₂ в MeCN (1), DMSO (2), Me₂CO (3), MeCN (4), DO (5), THF (6), измеренные через различные промежутки времени при УФ-облучении. На вставке приведены значения времени полупревращения.

Из рис. 5.17 следует, что скорость фотодеградации ДБМВF₂ увеличивается в ряду MeCN < DMSO < Me₂CO < MeCN < DO < THF; время полупревращения ($\tau_{1/2}$) ДБМВF₂ уменьшается при этом почти в 190 раз. Исследование фотодеградации ДБМВF₂ в смесях MeCN - THF показало, что добавление 5% об. THF к MeCN приводит к резкому ускорению процесса фоторазложения ДБМВF₂ ($\tau_{1/2}$ сокращается до 26 мин). Таким образом, возможность повышения фотоустойчивости ДБМВF₂ в тетрагидрофуране путем добавления ацетонитрила не эффективна.

Кроме того, было установлено также, что время полупревращения ДБМВF₂ увеличивается в присутствии пространственно-затрудненных пиперидинов (ПЗП). Известно, что ПЗП являются эффективными светостабилизаторами и ловушками синглетного кислорода. Механизм ингибирования ПЗП обусловлен действием не самого препарата, а продуктов его превращения – нитроксильных радикалов, образующихся при действии синглетного кислорода на ПЗП. Следовательно, реакция с синглетным кислородом является также одним из каналов фотодеградации ДБМВF₂.

5.10. Эксплексы ДБМВF₂ с метилбензолами в растворах. Как упоминалось выше, в растворах ДБМВF₂ может образовывать эксплексы с бензолом или его метилпроизводными (в частности, такими как толуол, орто-, мета- или пара-ксилол, структурные формулы которых приведены на рис. 5.18).

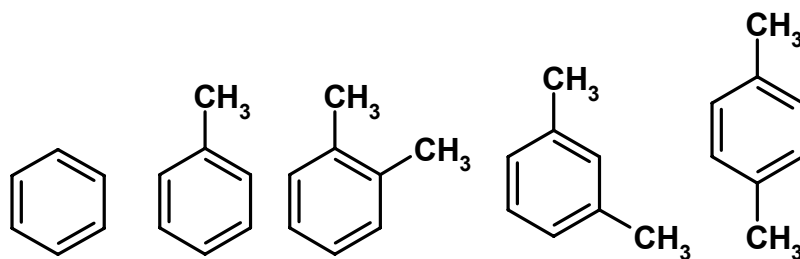


Рис. 5.18. Структурные формулы 9 слева направо (бензола, толуола, орто-, мета- и пара-ксилола).

Характер изменения спектра флуоресценции раствора ДБМВФ₂ в ацетонитриле при добавлении в раствор бензола или толуола показан на рис. 5.19.

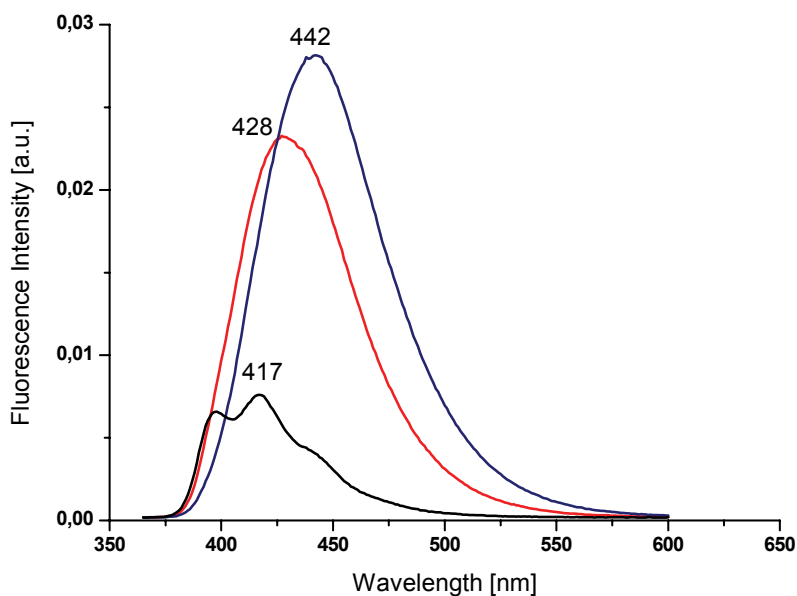


Рис. 5.19. Спектры флуоресценции в ацетонитриле (черный) и в чистом бензоле и толуоле. ($c = 1 \times 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ nm).

Спектры флуоресценции ДБМВФ₂ в чистых бензоле, толуоле и ксилолах (концентрация ДБМВФ₂ во всех растворах равна 10^{-5} моль/л) показаны на рис. 5.20.

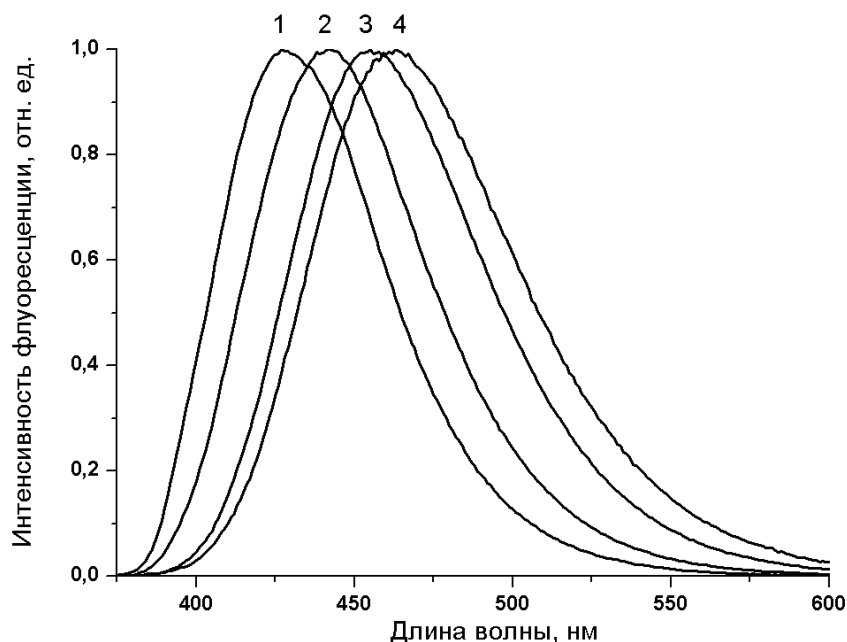


Рис. 5.20. Нормированные спектры флуоресценции в (1) бензоле, (2) толуоле, (3) орто- и мета-ксилоле, (4) пара-ксилоле. Максимумы полос расположены при 428, 442, 455 и 462 нм соответственно.

Расчеты показали, что энергия образования комплексов в основном состоянии растет в ряду бензол-толуол-ксилол, и что энергия образования комплексов в возбужденно состоянии больше в 2-2.5 раза (таблица 5.7).

Таблица 5.7. Энергии образования комплексов ДБМВF₂ в основном и возбужденном электронном состояниях.

Комплекс	<i>E_{обр}</i> , ккал/моль	
	основное	возбужд.
ДБМВF ₂ –бензол	–9.2	–18.5
ДБМВF ₂ –толуол	–11.4	–24.7
ДБМВF ₂ –о-ксилол	–13.2	–29.7
ДБМВF ₂ –м-ксилол	–13.6	–28.9
ДБМВF ₂ –п-ксилол	–12.6	–30.2

5.11. Структура и спектры эксиплексов ДБМВF₂ с метилбензолами.

Рассчитанная структура комплекса ДБМВF₂ с бензолом в основном состоянии приведена на рис. 5.21. Отметим, что расстояние между бензолом и центральным кольцом в основном состоянии равно 3.4 .

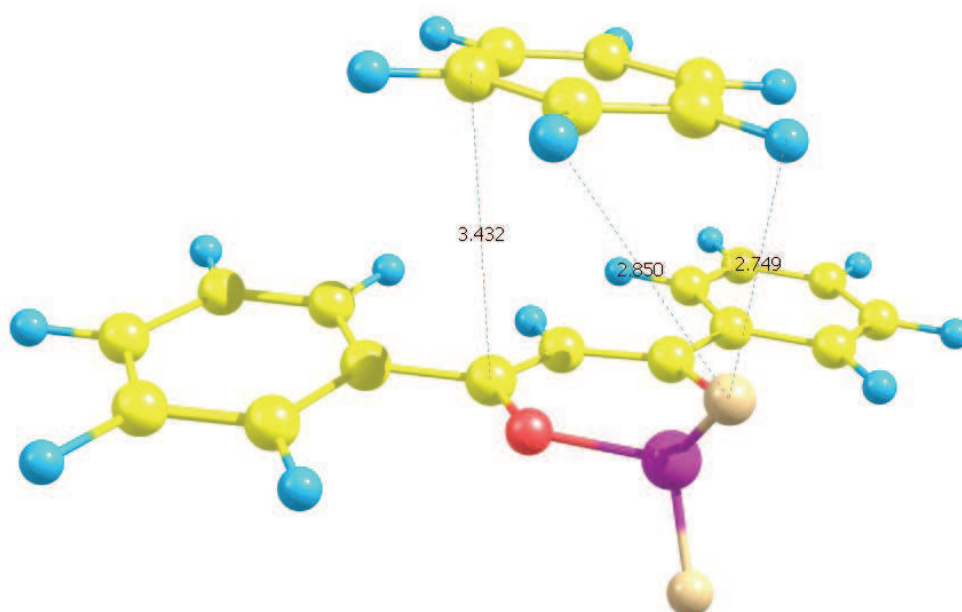


Рис. 5.21. Строение комплекса ДБМВF₂ с бензолом.

Изменение геометрии комплекса при возбуждении ДБМВF₂ показано на рис. 5.22. Возбуждение сопровождается сдвигом молекулы бензола относительно центрального цикла и увеличением сдвига атома бора от плоскости.

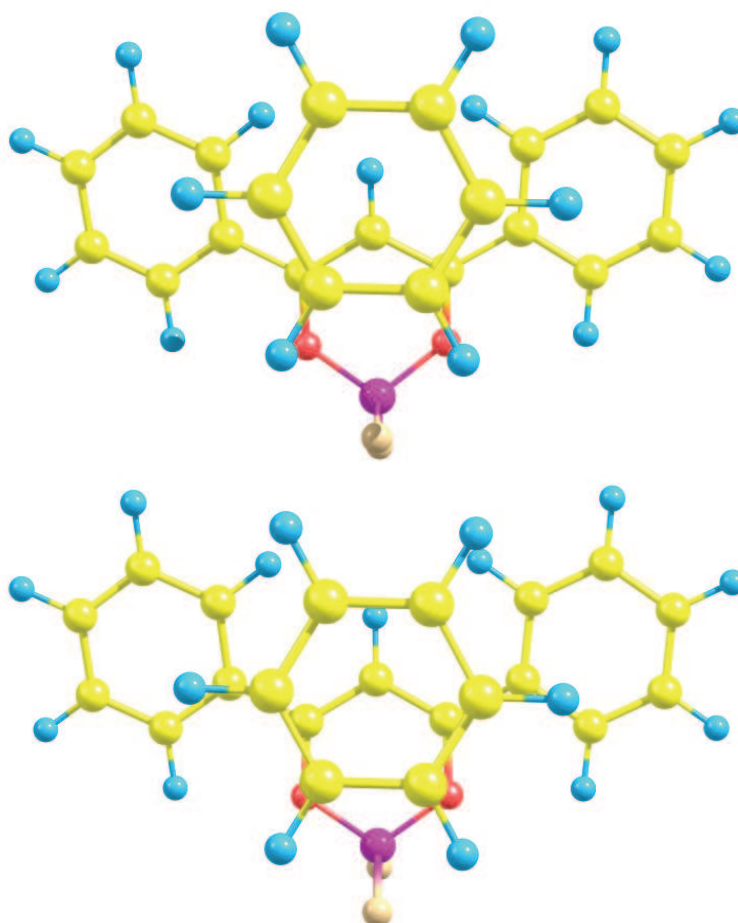
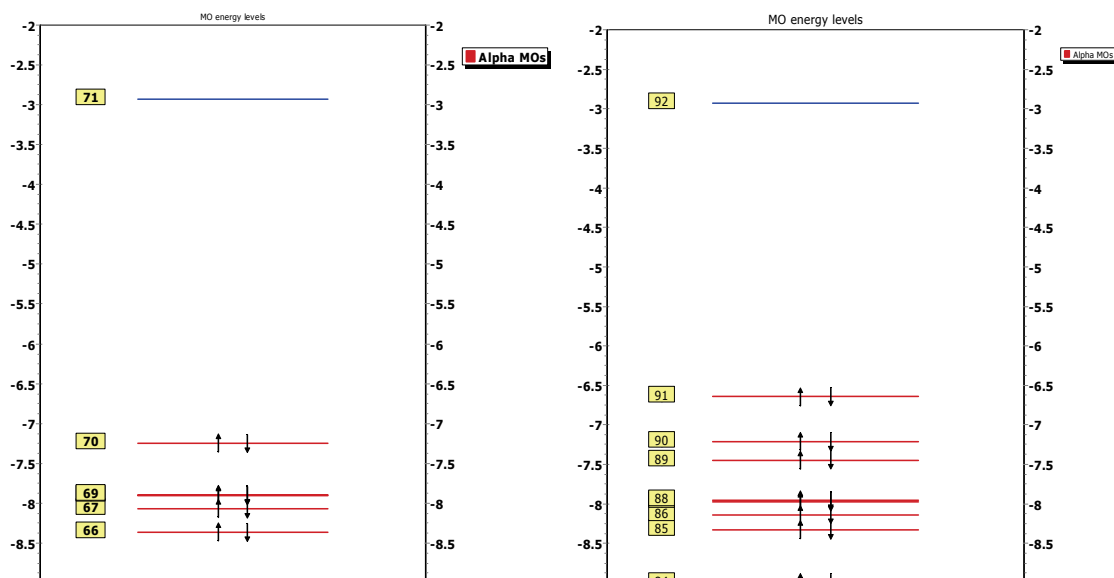


Рис. 5.22. Изменение геометрии при переходе из основного состояния (внизу) в возбужденное состояние (вверху).

Из рис. 5.23 видно, что в эксиплексе энергия высшей заполненной орбитали (HOMO) сильно сдвигается вверх по шкале энергий, что приводит к батохромному сдвигу полосы флуоресценции эксиплекса по сравнению с флуоресценцией мономера (рис. 5.24).



5.23. Рассчитанные энергии молекулярных орбиталей молекулы и эксиплекса с бензолом (справа)

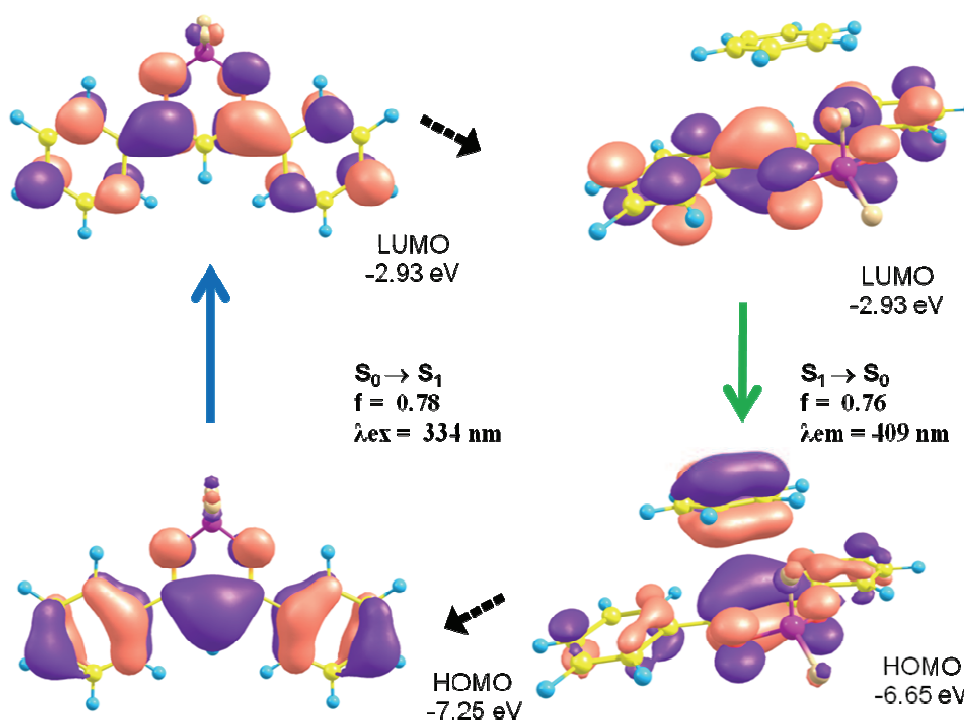


Рис. 5.24. Вид орбиталей и расчетные значения энергий высших заполненных и низших вакантных МО, длин волн поглощения и флуоресценции и соответствующих сил осцилляторов для ДБМВF₂(слева) и эксиплекса ДБМВF₂ с бензолом (справа).

5.12. Эксиплексы ДБМВF₂ с метилбензолами на поверхности кремнеземных микро- и наночастиц. В ЦФ РАН впервые было установлено, что ДБМDF₂, адсорбированный на силикагельных микрочастицах или ковалентно-привитой на поверхности микро- или наночастиц, также образует эксиплексы с метилпроизводными бензола при их сорбции из газовой фазы. При появлении в воздухе паров бензола или метилбензолов наблюдается одновременное тушение флуоресценции адсорбированного ДБМDF₂ и разгорание флуоресценции соответствующих эксиплексов, в то время как при экспонировании образца в парах ацетона или этанола наблюдается просто тушение флуоресценции.

В случае наночастиц сначала синтезировали наноразмерный силикагель и функционализированный краситель, затем краситель прививали на поверхность кремнеземных частиц, получая таким образом частицы типа ядро/оболочка (рис. 5.25 и 5.26).

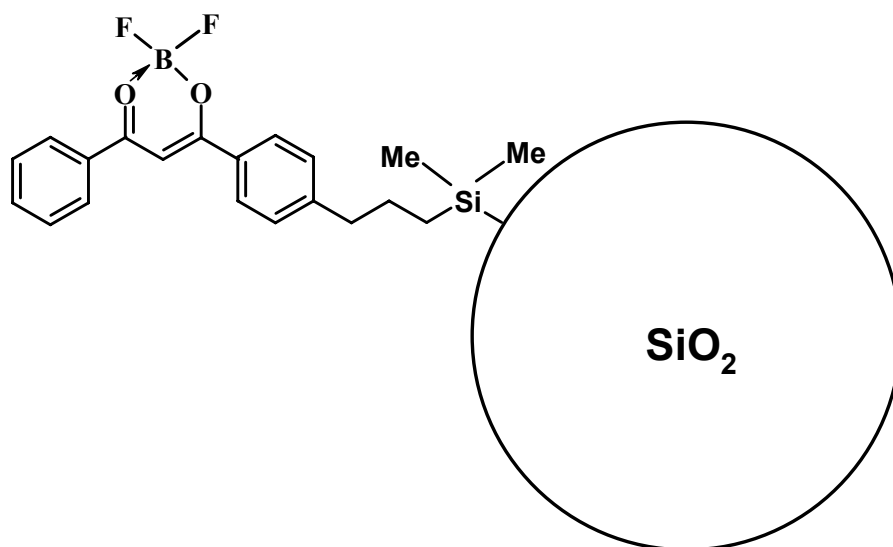


Рис. 5.25. Схематическое изображение кремнеземной наночастицы с ковалентно-привитой молекулой ДБМВF₂ (следует учитывать, что диаметр наночастиц около 100 нм, длина привитой молекулы около 2 нм)

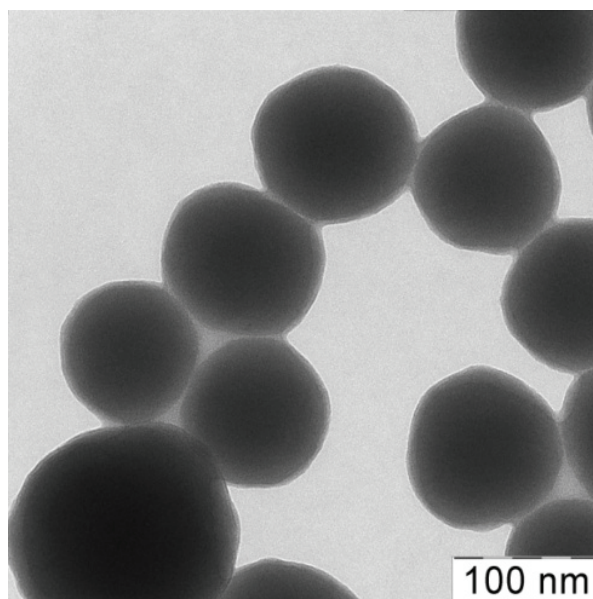


Рис. 5.26. ПЭМ-микрофотография частиц SiO_2 с привитым производным дибензоилметаната дифторида бора.

На рис. 5.27 приведены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции наночастиц с привитым ДБМВФ₂, которые затем с целью получения сенсорного элемента диспергированы в функциональном слое ТСХ-пластины, состоящем из кремнеземных микрочастиц.

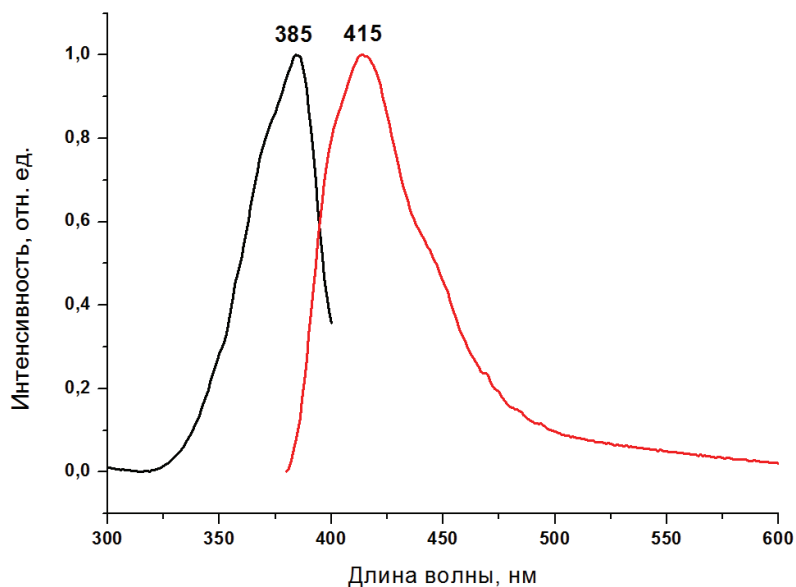


Рис. 5.27. Спектры флуоресценции (справа, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) и возбуждения флуоресценции (слева, $\lambda_{\text{набл}} = 413$ нм) ДБМВФ₂, ковалентно привитого на поверхности наночастиц.

Положение максимума полосы флуоресценции ДБМВF₂ зависит от вклада в эмиссионный спектр флуоресценции эксимеров и димеров, а также от спектральной ширины возбуждающего света. Широкий спектр флуоресценции эксимеров и димеров имеет максимум в районе 500 нм. Спектр возбуждения флуоресценции эксимеров совпадает со спектром возбуждения мономера, а в спектре возбуждения флуоресценции димеров присутствует дополнительная полоса в области 420-430 нм, соответствующая поглощению димеров. Приведенные на рис. 5.27 спектры соответствуют образцу, в котором вклад флуоресценции эксимеров и димеров минимален.

Для образцов, использованных для изучения откликов на пары аналитов, вклад эксимеров и димеров достаточно велик и максимум полосы флуоресценции сдвинут в длинноволновую область и расположен в области 420-425 нм.

На рис. 5.28–5.32 показаны изменения спектров флуоресценции образцов со временем при экспонировании в парах бензола, толуола, мета-, орто и пара-ксилола соответственно. Спектры флуоресценции записаны с интервалами в 4 секунды с начала экспонирования. Видно, что во всех случаях (кроме бензола) наряду с уменьшением интенсивности флуоресценции в области 425 нм, соответствующей флуоресценции мономера ДБМВF₂, наблюдается рост эмиссионной флуоресценции в области 430-520 нм. В случае бензола падение интенсивности флуоресценции мономера, которое отчетливо наблюдается в области 400 нм, на 425 нм компенсируется ростом интенсивности на этой длине волны за счет увеличения интенсивности длинноволновой флуоресценции.

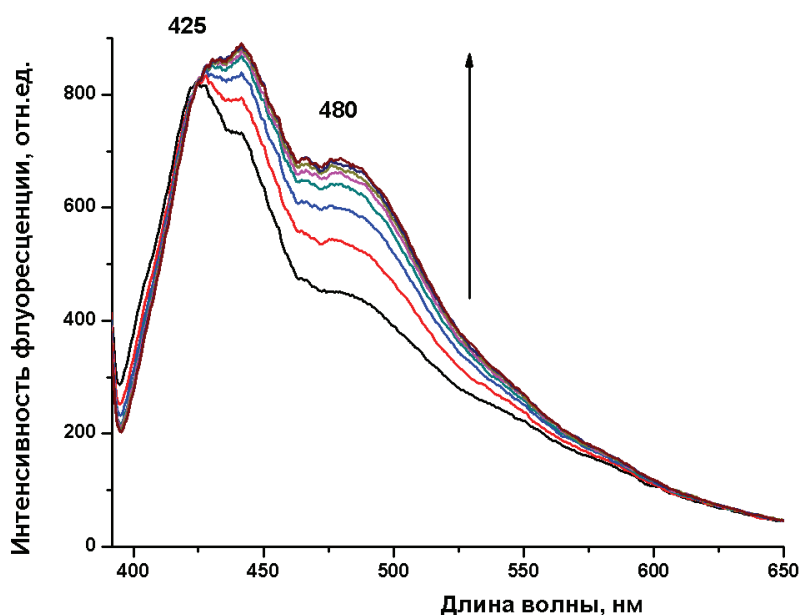


Рис. 5.28. Изменение спектра флуоресценции образца ($\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$) со временем при экспонировании в парах бензола ($c = 30\,000 \text{ млн}^{-1}$).

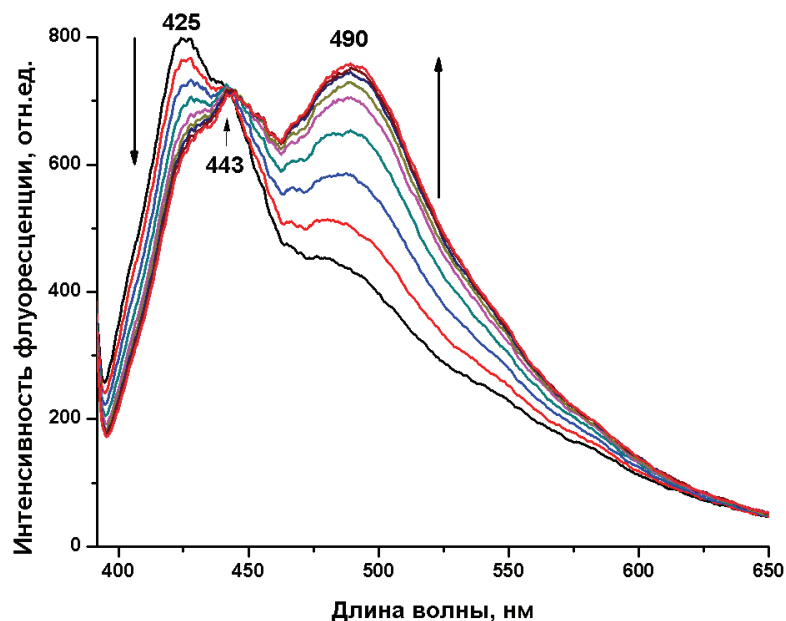


Рис. 5.29. Изменение спектра флуоресценции образца ($\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$) со временем при экспонировании в парах толуола ($c = 20\,000 \text{ млн}^{-1}$).

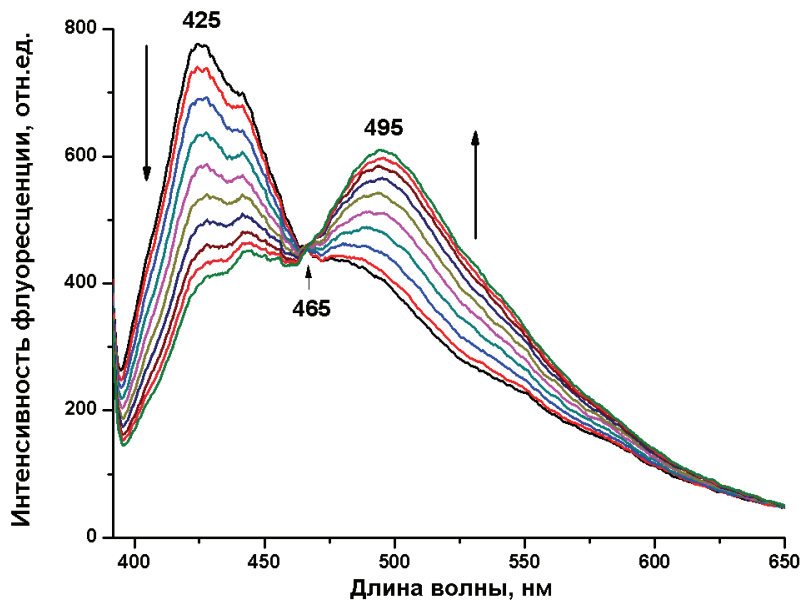


Рис. 5.30. Изменение спектра флуоресценции образца ($\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$) со временем при экспонировании в парах мета-ксилола ($c = 6\,000 \text{ млн}^{-1}$).

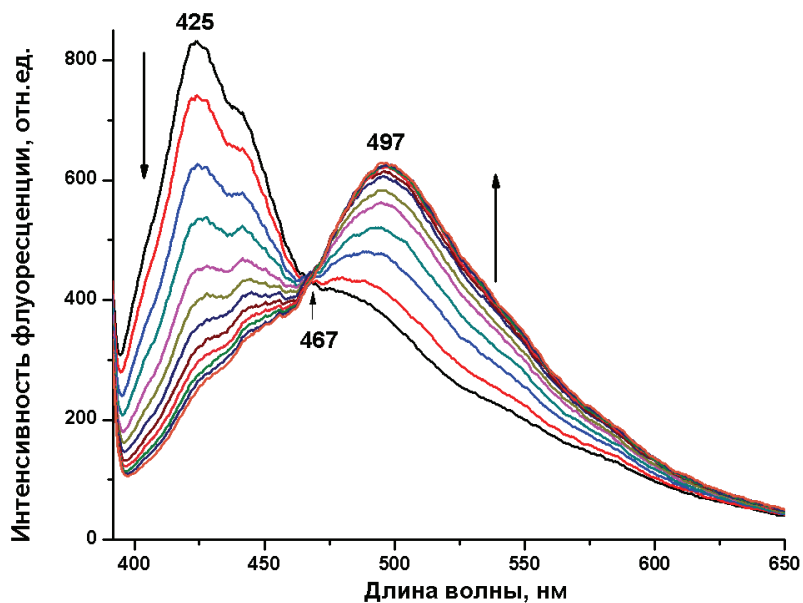


Рис. 5.31. Изменение спектра флуоресценции образца ($\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$) со временем при экспонировании в парах орто-ксилола ($c = 6000 \text{ млн}^{-1}$).

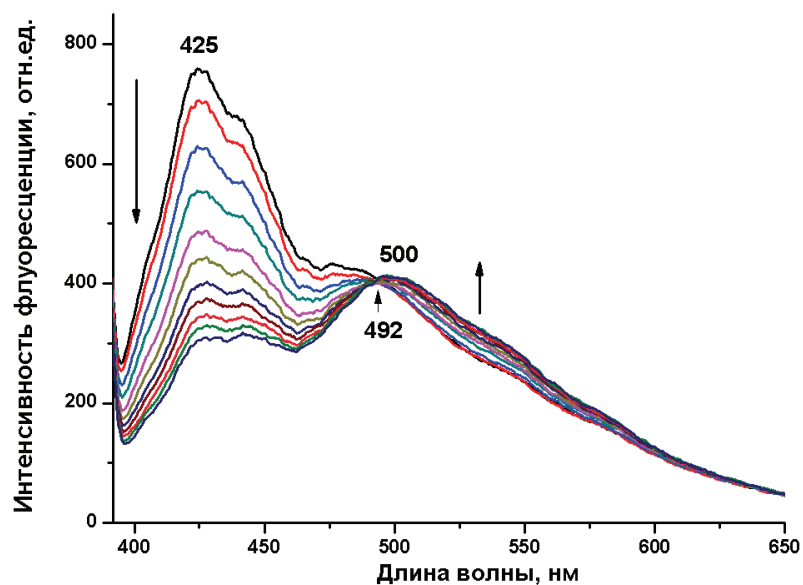


Рис. 5.32. Изменение спектра флуоресценции образца ($\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$) со временем при экспонировании в парах пара-ксилола ($c = 5000 \text{ млн}^{-1}$).

Наиболее интересным и важным с точки зрения специфичности откликов в зависимости от природы аналита является существование характерных

изоэмиссионных точек для каждого аналита. Из представленных рисунков видно, что изоэмиссионные точки расположены в районе 425, 440, 465, 467 и 495 нм для бензола, толуола, мета-ксилола, орто-ксилола и пара-ксилола соответственно. Видно, что изоэмиссионная точка для бензола расположена близко к максимуму флуоресценции мономера (425 нм), а при переходе к толуолу она смещается в область 440 нм. В случае ксилолов спектральные изменения для орто-ксилола фактически идентичны спектральным изменениям для мета-ксилола, положения изоэмиссионных точек также очень близки. Однако при переходе к пара-ксилолу наблюдается дальнейший достаточно большой (около 30 нм) bathochromic сдвиг изоэмиссионной точки.

Таким образом, положение изоэмиссионных точек достаточно сильно различается в ряду бензол, толуол, мета- и орто-ксилол, пара-ксилол, что может быть использовано для однозначного определения природы аналита.

Из приведенных данных видно, что во всех случаях присутствие аналита можно определять как по уменьшению интенсивности флуоресценции мономера, так и по увеличению интенсивности соответствующего эксиплекса. Выбор способа определяется удобством наблюдения на той или иной длине волны. Времена отклика зависят, очевидно, от концентрации аналитов и от скорости диффузии молекул аналитов в слой. В частности, они составляют в среднем несколько десятков секунд для исследованных образцов. Очевидно, что меняя состав и структуру сенсорного слоя можно, в принципе, изменять время отклика в широких пределах.

На приведенных рисунках характер наблюдаемых спектральных изменений проиллюстрирован для случая концентраций аналитов, близких к концентрациям их насыщенных паров. Чтобы протестировать возможность измерения с помощью полученных слоев низких концентраций БТК, были изучены также отклики при концентрации одного из аналитов, близкой к его предельно допустимой концентрации. На рис. 5.33 представлен флуоресцентный отклик образца на присутствие в воздухе орто-ксилола в концентрации 12 ppm. Видно, что изменения интенсивности флуоресценции на двух длинах волн, соответствующих мономеру (413 нм) и эксиплексу (540 нм), достаточны для уверенной регистрации появления паров орто-ксилола даже при такой низкой концентрации. Время отклика в этом случае достаточно велико, что, очевидно, связано с большими временами диффузии молекул аналита в толстый слой ТСХ-пластин.

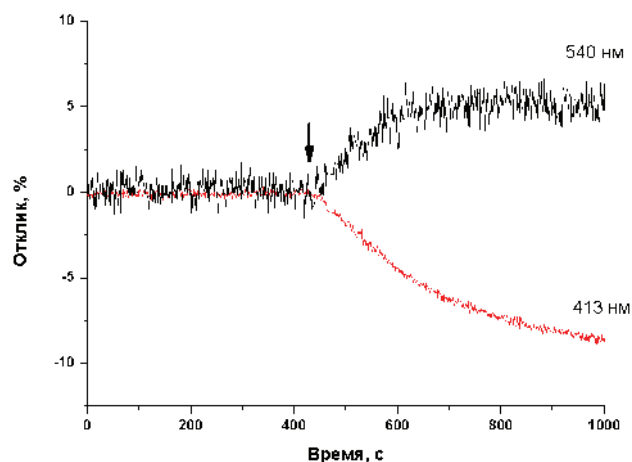


Рис. 5.33. Отклик образца при экспонировании в парах орто-ксилола ($c = 12$ ppm). Стрелка указывает момент впуска паров орто-ксилола.

Остановимся теперь кратко на качественном описании механизма наблюдаемых явлений. Схематическое изображение строения оболочки синтезированных кремнеземных наночастиц показано на рис. 5.34. Средняя поверхностная плотность ковалентно привитых молекул флуорофора составляет около 0.75 мол/нм². Близость спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции адсорбированных и ковалентно привитых ДБМВF₂ свидетельствует о том, что характер взаимодействия и микроокружение в обоих случаях аналогичны. Так как адсорбция ДБМВF₂ осуществляется, очевидно, в основном за счет водородных связей, то отсюда можно сделать вывод о том, что и ковалентно иммобилизованные молекулы ДБМВF₂ также взаимодействуют с поверхностными силанольными группами. Очевидно, что какая-то их доля может быть в свободном состоянии, некоторая доля близко расположенных молекул может образовывать агрегаты, но большая часть участвует во взаимодействии с силанольными группами, расположенными на поверхности ядра. Согласно литературным данным, типичная плотность силанольных групп составляет около $3\text{--}5$ ОН/нм². Таким образом, следует предполагать, что вблизи каждой молекулы флуорофора находится несколько силанольных групп, создающих ее полярное микроокружение. Квантово-химические расчеты простейшей модели взаимодействия молекулы ДБМВF₂ с одной силанольной группой приводят к выводу, что энергия такого взаимодействия равна около 10 ккал/моль. Это означает, что большая часть привитых молекул ДБМВF₂ в основном состоянии образует комплекс хотя бы с одной из ОН-групп, находящихся на соответствующем расстоянии от центра связывания. Можно предположить, что именно эти супрамолекулярные комплексы ДБМВF₂/ОН (с временно закрепленной в определенном положении молекулой

ДБМВF₂) и являются основными рецепторными центрами для связывания молекул аналитов.

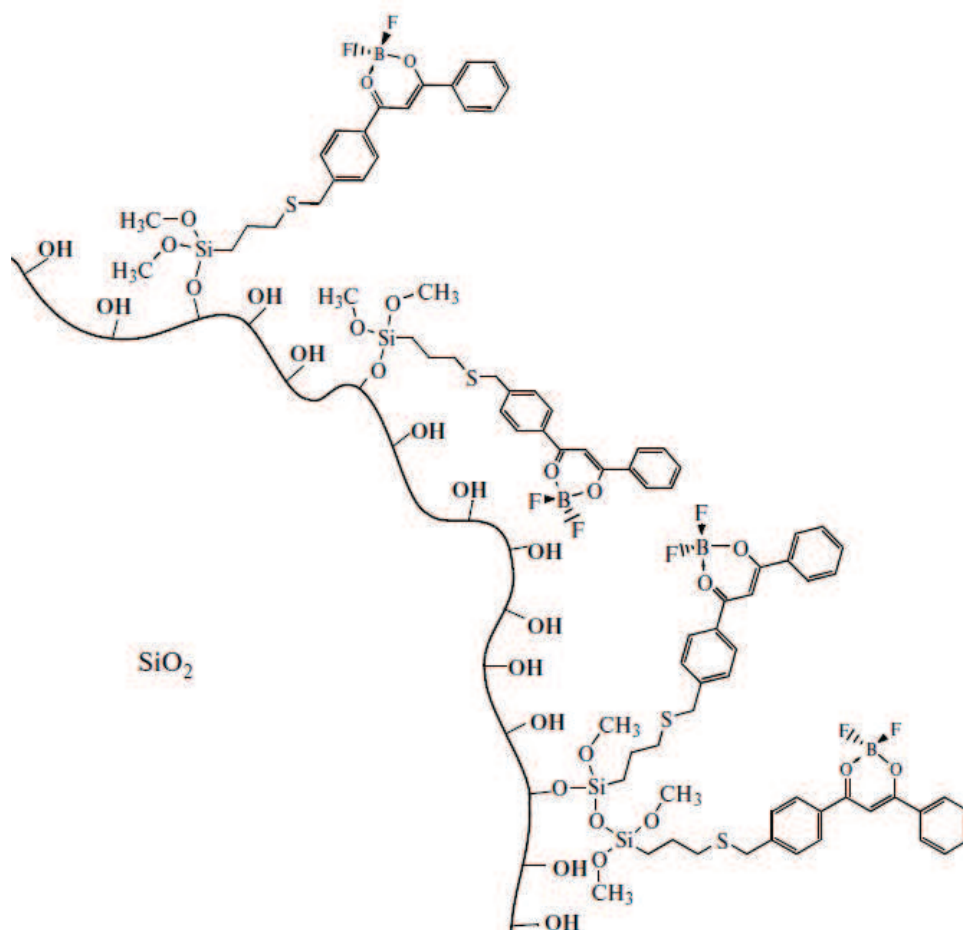


Рис. 5.34. Схематическое изображение строения оболочки синтезированных наночастиц.

Присутствие в спектрах флуоресценции образцов эмиссии эксимерного типа в области длин волн 480-520 нм свидетельствует о том, что некоторые из привитых молекул расположены достаточно близко друг к другу и образуют в основном состоянии либо димеры, либо слабые комплексы, которые при возбуждении переходят в эксимеры.

Согласно литературным данным, молекулы бензола, толуола и ксилола, находящиеся в газовой фазе, могут сорбироваться на поверхности силикатных частиц и сравнительно легко, особенно при малых концентрациях, диффундировать вдоль поверхности частиц. Основную роль в процессах сорбции и диффузии играют водородные связи между π -электронами ароматических молекул и атомами водорода силанольных OH-групп.

Очевидно, что если на поверхности адсорбированы различные молекулы с соответствующими донорными и акцепторными свойствами, то при диффузии возможно образование их донорно-акцепторных комплексов. В частности, процесс образования эксиплексов на поверхности SiO_2 был изучен для случая адсорбированных на силикагеле молекул пирена и диметиланилина.

Следовательно, процесс образования эксиплексов в исследованных образцах можно представить себе следующим образом. При электронном возбуждении молекулы ДБМВФ₂ одна из наиболее близко расположенных адсорбированных молекул аналита перемещается на еще более короткое расстояние, что и приводит к формированию флуоресцирующего эксиплекса ДБМВФ₂/аналит. Следует отметить, что после экспонирования образцов в парах аналитов в течение некоторого времени в темноте наблюдается (при включении возбуждающего света) такая же по интенсивности эксиплексная флуоресценция, что и при экспонировании в условиях непрерывного освещения возбуждающим светом. Это может означать, что значительная часть молекул флуорофора и аналита уже в основном электронном состоянии образуют комплексы столкновительного типа, которые при возбуждении флуорофора трансформируются в эксиплексы.

Очевидно, что положение максимума флуоресценции эксиплекса и квантовый выход флуоресценции (а следовательно, и расположение изомиссионной точки) зависят от природы комплекса ДБМВФ₂/аналит. В качестве акцепторного фрагмента комплекса выступает молекула ДБМВФ₂, в качестве доноров – молекулы бензола, толуола или ксилола. Тот факт, что молекулы мета- и орто-ксилола, потенциалы ионизации которых равны, имеют одинаковые изомиссионные точки, означает, что решающую роль в этом играют донорные свойства аналита (таблица 5.8).

Таблица 5.8. Потенциалы ионизации и окислительные потенциалы донорных компонентов комплексов

Донорный компонент эксиплекса	Потенциал ионизации, IP (eV)	Окислительный потенциал, E_{ox} (V)
Бензол	9.23	2.62
Толуол	8.82	2.25
Орто-Ксилол	8.56	2.13
Мета-Ксилол	8.56	2.14
Пара-Ксилол	8.44	2.06

Следует отметить, что, в соответствии с общей теорией эксиплексов, интенсивность флуоресценции эксиплексов можно регулировать с помощью изменения полярности матрицы. На рис. 5.35 показано изменение интенсивности флуоресценции в присутствии паров мета-ксилола для образца на основе более полярной матрицы по сравнению с матрицей, для которой был получен результат, показанный на рис. 5.30. Видно, что в случае полярной матрицы происходит

тушение флуоресценции мономера ДБМВF₂, но образующийся эксиплекс оказывается нефлуоресцирующим.

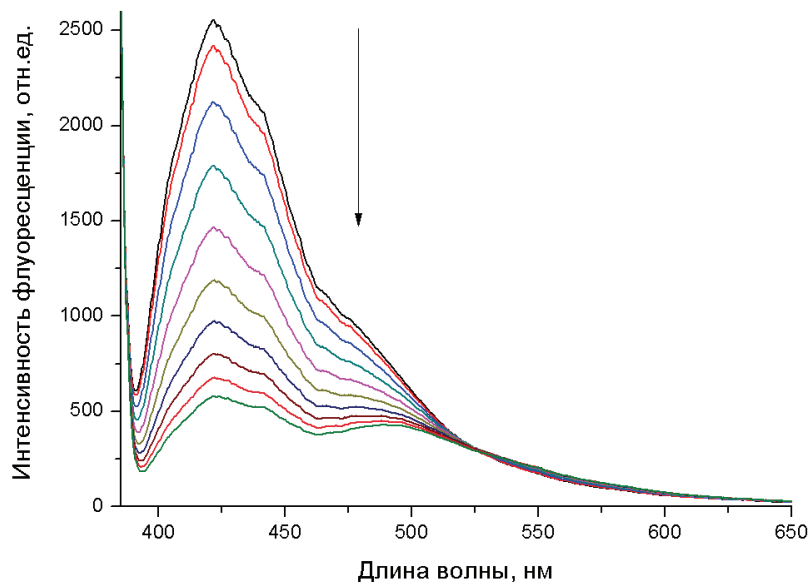


Рис. 5.35. Изменение спектра флуоресценции ДБМВF₂ в присутствии мета-ксилола в случае, когда ДБМВF₂ иммобилизован в полярной матрице (см. рис. 5.30).

Таким образом, на основе ДБМВF₂ и его производных возможно создание сенсорных элементов и матриц сенсорных элементов, чувствительность и селективность которых вполне достаточна для детектирования паров бензола и его метилпроизводных на уровне их ПДК в воздухе производственных помещений

Чувствительность флуоресцентного сенсорного материала и его время отклика определяются в первую очередь количеством молекул флуорофоров-индикаторов и их доступностью для взаимодействия с молекулами аналитов. Использование микрочастиц или наночастиц с молекулами-индикаторами, иммобилизованными в поверхностном слое, позволяет удовлетворить обоим этим условиям. Отметим также, что при использовании наночастиц типа ядро/оболочка становится возможным формирование более сложных ядер, включающих либо металлические ядра для использования эффекта плазмонного резонанса, либо дополнительный флуорофор для использования его флуоресценции в качестве опорного сигнала.

Общая схема исследованного варианта материала на основе кремнеземных микро- и наночастиц представлен на рис. 5.36. На рис. 5.37 приведены результаты экспериментального изучения строения отдельных элементов такой иерархической сенсорной системы.

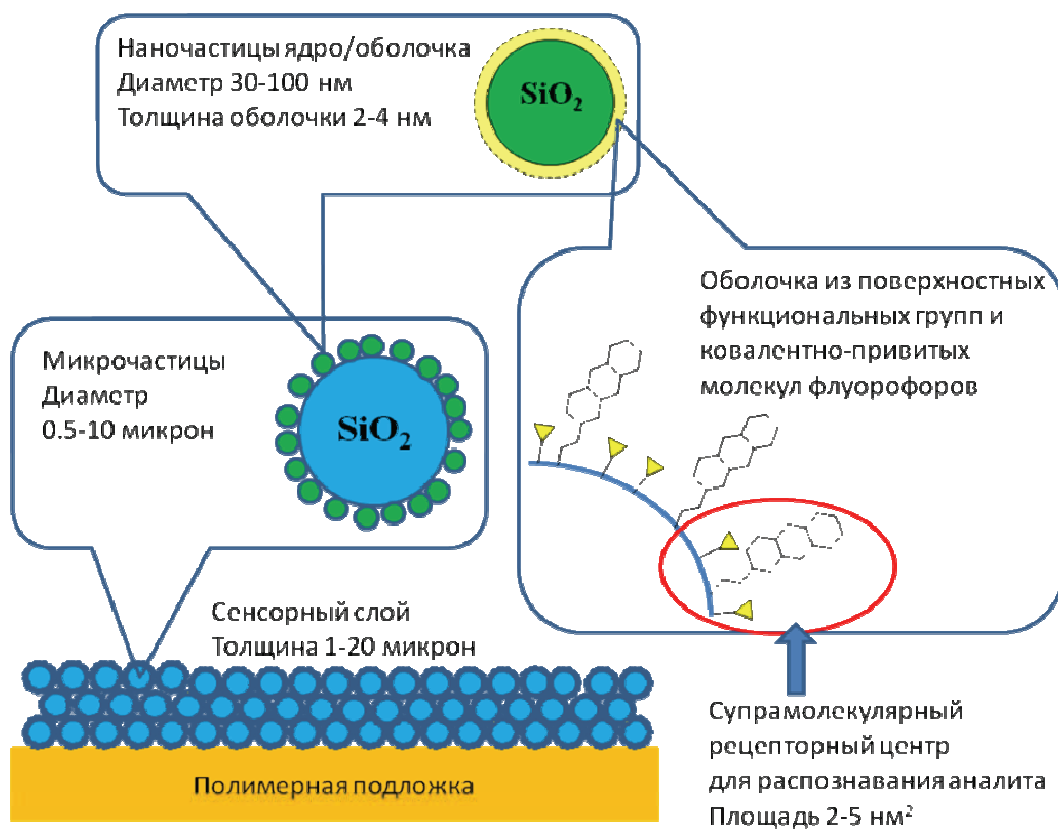


Рис. 5.36. Схема строения сенсорного слоя на основе микро- и наночастиц с привитым флуорофором.

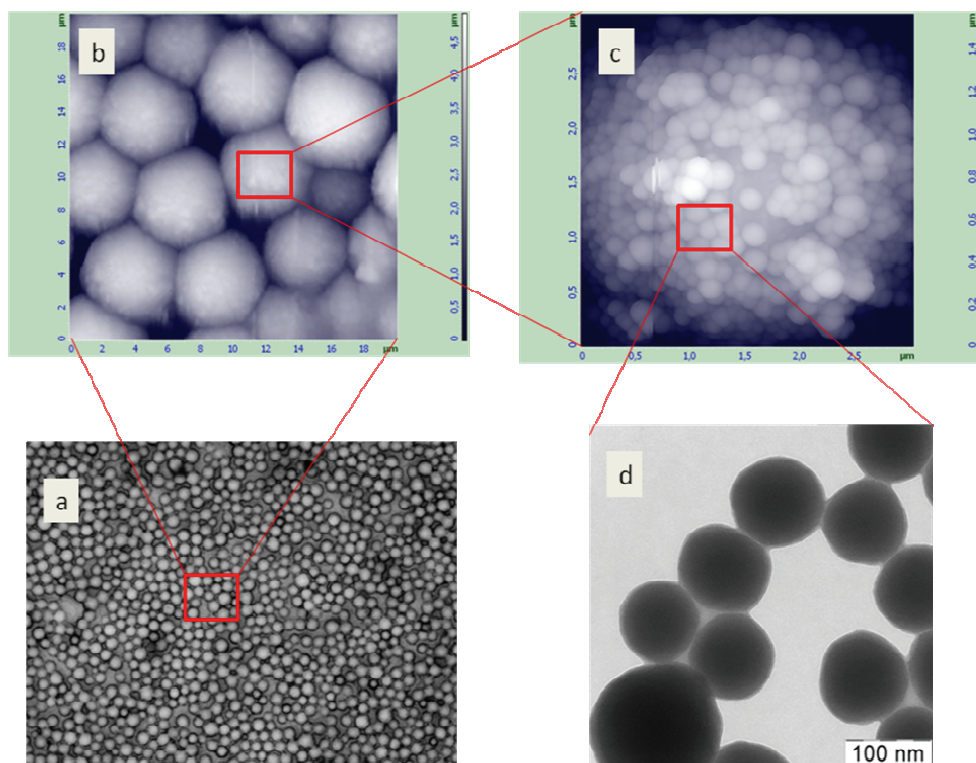


Рис. 5.37. Результаты экспериментальных исследований структуры слоя микрочастиц (а), группы микрочастиц, покрытых наночастицами (b), одной микрочастицы с оболочкой из наночастиц (с) и группы наночастиц ядро/оболочка с ковалентно-привитыми молекулами флуорофора в оболочке (d).

6. Перспективы.

Очевидно, что благодаря преимуществам флуоресцентного метода детектирования, о которых говорилось выше, флуоресцентные сенсорные устройства обязательно появятся в широкой практике уже в ближайшее время.

7. Заключение.

Результаты выполненных исследований и достигнутые характеристики флуоресцентных хемосенсорных материалов и устройств контроля летучих веществ показывают, что основные идеи, заложенные в наши разработки, верны и позволяют в будущем создать миниатюрные матричные детекторы, сравнимые с системами обоняния человека и животных.

Несомненно, что основным методом детектирования должна быть флуоресценция. Вектор наших усилий в ближайшее время будет направлен на конструирование и создание:

- 1) флуоресцирующего супрамолекулярного рецепторного центра, настроенного на селективное связывание конкретного химического соединения,
- 2) разработку подходов к усилению эффективности флуоресценции флуорофора, включенного в рецепторный центр за счет плазмонных эффектов или изменения конформации молекулы, приводящего к увеличению коэффициента экстинкции люминофора;
- 3) разработку сред, носителей рецепторных центров, имеющих намного более высокую поверхность, чем используемые сегодня ансамбли сферических нано и микро частиц.

В связи с этим мы начали ряд поисковых исследований, в которых намерены проверить указанные подходы:

- построение флуоресцирующих рецепторных центров на основе пептидов в растворах и на поверхности силикатных частиц;
- создание флуоресцирующих рецепторных центров, иммобилизованных на золотых или серебряных наночастицах;
- построение флуоресцирующих рецепторных центров на основе циклогексана и кукурбитурилы, иммобилизованных на диэлектрических и металлических наночастицах;
- синтез ксерогелей различного состава.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Сажников, В.А. Сольватифлуорохромные свойства 2,7-диметилзамещенного 9-дитолиламиноакридина. / В.А. Сажников, А.А. Хлебунов, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – С. 28–31.
2. Nikitina E.A. Molecular Simulation of Solvent-Induced Stokes Shift in Absorption/Emission Spectra of Organic Chromophores. / E.A. Nikitina, A.V. Odinov, F.V. Grigoriev, M.V. Basilevsky, A.A. Khlebunov V.A. Sazhnikov and M.V. Alfimov. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 3953–3959.
3. Плотников, В.Г. Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцентные свойства оптических молекулярных сенсоров. / В.Г. Плотников, В.А. Сажников, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – С. 349–362.
4. Sazhnikov, V.A. Rational Design of Optical Chemosensor Materials. / V.A. Sazhnikov, M.V. Alfimov. // Chemical Engineering Transaction. – 2008 – V. 15. – P/ 267–274.
5. Khlebunov A. A. A Study of Optical Chemosensor Materials / Khlebunov A., Ionov D., Aristarkhov V., Sazhnikov V., Alfimov V. // Chemical Engineering Transaction. – 2008 – V. 15. – P. 293–300.
6. Артюхов В.Я. Комплексный подход к исследованию фотоники молекул. /Артюхов В.Я. Копылова Т.Н Самсонова Л.Г, Селиванов Н.И, Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Майер Г.В., Алфимов М.В. // Известия высших учебных заведений, Физика.– 2008. – № 10. – С. 93-107.
7. Хамова Т.В. Золь-гель синтез и флуоресцентные свойства нанокпозиционных гибридных материалов, допированных красителем Нильский Красный. / Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Т.Г. Мовчан, В.А. Сажников, А.И. Русанов. // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – С. 81-87.
8. Хлебунов А.А. Экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов. / А.А. Хлебунов, Д.С. Ионов, П.В. Комаров, В.М. Аристархов, В.А. Сажников, А.Н. Петров, М.В. Алфимов. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – С. 145–150.
9. Alfimov M.V. Optical Chemical Sensors on the Base of Arrays of Ink-Jet Printed Micro- and Nanoparticles. / M.V. Alfimov, V.A.Sazhnikov, A.A. Khlebunov, D.S. Ionov, A.N. Petrov, V.M. Aristarkhov, A.Y. Men'shikova, N.N. Shevchenko, A.V. Yakimansky. // Techn. Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conf., May 3-7, 2009, Houston, Texas, USA, V. 1, P. 554.
10. Yakimansky A.V. From polymeric nanoparticles to dye-containing photonic crystals: synthesis, self-assembling, optical features, and possible applications. / A. V. Yakimansky, A. Yu. Menshikova, N. N. Shevchenko, B. M. Shabsels, A. G. Bazhenova, A. V. Sel'kin, S. K. Sazonov, A. I. Vedernikov, S. P. Gromov, V. A.

- Sazhnikov and M. V. Alfimov. // Polym. Adv. Technol. – 2009. – V. 20. – P. 581–588.
11. Samsonova L.G. Experimental and Theoretical Investigation of the Spectral and Luminescent Properties of Some Acridine Compounds. / L.G. Samsonova, N.I. Selivanov, T.N. Kopylova, V.Ya. Artyukhov, G.V. Maier, V.G. Plotnikov, V.A. Sazhnikov, A.A. Khlebunov, M.V. Alfimov. // High Energy Chemistry. – 2009. – V. 43. – P. 105–115.
 12. Мовчан Т. Г. Влияние состава и структуры эпокисилоксановой матрицы на спектральное поведение красителя нильский красный. I. Золь-гель система на основе тетраэтоксисилана и смесиэпоксидных смол. / Мовчан Т. Г., Хамова Т. В., Шилова О. А., Плачев Ю. А., Соколова Н. П., Горбунов А. М., Сажников В. А. // 2009. – Т. 35. – С. 110-117.
 13. Мовчан Т. Г. Влияние состава и структурыэпокисилоксановой матрицы на спектральное поведение красителя нильский красный. II. Золь-гель система на основе тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриметоксисилана. / Мовчан Т. Г., Хамова Т. В., Шилова О. А., Плачев Ю. А., Соколова Н. П., Горбунов А. М., Сажников В. А //Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35. – С. 170-175.
 14. Ионов Д.С. Фотохимический метод получения наночастиц, нанополостей и нанопор в полимерных пленках. / Д.С. Ионов, В.А. Сажников, М.В. Алфимов. // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. С. 1–4.
 15. Ionov D.S. Quenching of the Fluorescence of Ditolyl Aminoacridine Solutions by Tetrabromomethane. / D. S. Ionov, V. A. Kovalenko, A. A. Khlebunov, and V. A. Sazhnikov. // High Energy Chemistry. – 2011. – V. 45. P. 310–314.
 16. Сафонов А. А. Расчеты методом теории функционала плотности флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина и его взаимодействий с молекулами аналитов. I. Структуры комплексов в основном состоянии и спектры поглощения / А. А. Сафонов, А. А. Багатурьянц, В. А. Сажников, М. В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2011.– Т.45. – С. 260–267.
 17. Сафонов, А. А. Расчеты методом теории функционала плотности флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина и его взаимодействий с молекулами аналитов. II. Структуры комплексов в возбужденном состоянии и спектры испускания / А. А. Сафонов, А. А. Багатурьянц, В. А. Сажников, М. В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2011.– Т.45. – С. 297–304.
 18. Safonov, A.A. Atomistic simulations of materials for optical chemical sensors: DFT-D calculations of molecular interactions between gas-phase analyte molecules and simple substrate models /A.A. Safonov, E.A. Rykova, A.A. Bagaturyants, V.A. Sazhnikov, M.V. Alfimov. // J. Molecular Modeling. – 2011. – V. 17. – P. 1855–1862.

19. Сажников, В.А. Флуоресцентные свойства и конформация дибензоилметаната дифторида бора в растворах. / В.А. Сажников, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, Е.С. Шибнева, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2011. – Т. 45. – С. 539–542.
20. Сажников, В.А. Тушение флуоресценции дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле, парами полярных растворителей. / В.А. Сажников, В.М. Аристархов, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов. // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 437. – С. 201–204.
21. Сажников, В.А. Спектры флуоресценции и структура мономеров и димеров дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле. / В.А. Сажников, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, А.А. Сафонов, А.А. Багатурьянц, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов // Химия высоких энергий. – 2011. – Т. 45. – С. 347–351.
22. Меньшикова А.Ю. Сшитые монодисперсные частицы с группировками люминофора в оболочке для молекулярного распознавания низших спиртов. /А. Ю. Меньшикова, Н. Н. Шевченко, Т. Г. Евсеева, А. В. Кошкин, Г. А. Панкова, Б. М. Шабсельс, В. В. Фараонова, М. Я. Гойхман, А. В. Якиманский, В. А. Сажников, М.В. Алфимов. // Высокомолекулярные соединения А. – 2012. – Т. 54. – С. 1–9.
23. Сажников, В.А. Кремнеземные наночастицы с ковалентно привитым флуорофором как супрамолекулярные хеморецепторы с селективным откликом на аналиты. / В.А. Сажников, А.М. Музафаров, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, Ю.Н. Кононевич, И.Б. Мешков, Н.Н. Воронина, М.В. Алфимов // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – С. 1–7.
24. Сажников, В.А. 9-Дифениламиноакридины в качестве молекулярных флуоресцентных хемосенсоров для определения паров полярных растворителей и аминов. / В. А. Сажников, В. М. Аристархов, С. К. Сазонов, А. И. Ведерников, С. П. Громов, М. В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – С. 1–7.
25. Sazhnikov, V.A. Synthesis, structure and spectral properties of 9-diarylamino-substituted acridines. / V.A. Sazhnikov, A.A. Khlebunov, S.K. Sazonov, A.I. Vedernikov, A.A. Safonov, A.A. Bagaturyants, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, S.P. Gromov, M.V. Alfimov. // Journal of Molecular Structure. – 2013. – V. 1053. – P. 79–88.
26. Kononevich Y.N. Synthesis and Photophysical Properties of Alkoxysilyl Derivatives of Dibenzoylmethanoboron Difluoride / Y.N. Kononevich, I.B. Meshkov, N.V. Voronina, N.M. Surin, V.A. Sazhnikov, A.A. Safonov, A.A. Bagaturyants, M.V. Alfimov, A. M. Muzafarov. // Heteroatom Chemistry. – 2013. – V. 24. – P. 271–281.
27. Сажников В.А. Эксплексы дибензоилметаната дифторида бора с пиридином. / В. А. Сажников, Ю. Н. Кононевич, А. М. Музафаров, М. В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – С. 244–245.

28. Захарова Г.В. Фотодеградация дибензоилметаната дифторида бора в растворах. / Г. В. Захарова, А.К. Чибисов, В.А. Сажников, Ю.Н. Кононевич, А.М. Музафаров, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – С. 477–480.
29. Сафонов А.А. Структуры и энергии связи комплексов дибензоилметаната дифторида бора с ароматическими углеводородами в основном и возбужденном электронных состояниях. Расчеты методом теории функционала плотности. / А. А. Сафонов, А. А. Багатурьянц, В. А. Сажников // Химия высоких энергий. – 2014. – Т. 48. – С. 1–6.
30. Атабекян Л.С. Фотопревращения дибензоилметаната дифторида бора и его галогенпроизводных. / Л.С. Атабекян, А.К. Чибисов, В.А. Сажников, Ю.Н. Кононевич, А.М. Музафаров, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2014 (в печати).
31. Пилипенко М.С. Флуоресцентный сенсорный материал на основе прозрачных силикатных ксерогелей с малым временем гелеобразования. / М.С. Пилипенко, А.В. Кошкин, В.А. Сажников, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2014 (в печати).
32. Алфимов М.В. Фотохимический способ получения детектора летучих химических соединений на основе флуорофоров – производных акридина (варианты). /М.В. Алфимов, В.А. Сажников. // Патент на изобретение № 2426727, 2011 г.
33. Сажников В.А. Способ определения бензола, толуола и ксилола в воздухе. /В.А. Сажников, В.М. Аристархов, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов. // Патент на изобретение № 2469295, 2012 г.
34. Сажников В.А. Способ определения пиридина в воздухе. / В.А. Сажников, Ю.Н. Кононевич, И.Б. Мешков, П.А. Кашенко, А.М. Музафаров, М.В. Алфимов. //Патент на изобретение № 2013 г.