

УДК 541.49, 541.14: 546.47

## Влияние строения ароматических соединений на люминесценцию композита цинксодержащего металл-органического каркаса с акридиновым оранжевым

*Р. И. Гуртовой, Я. Д. Лампека*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

*Показано, что композит, образованный полимерным металл-органическим каркасом  $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$  ( $L$  – циклам,  $DPDC^{2-}$  — 4,4'-дифенилдикарбоксилат) с акридиновым оранжевым, проявляет бимодальную люминесценцию вследствие переноса энергии с координационного полимера на краситель. Установлено, что соотношение интенсивностей полос эмиссии композита, обработанного ароматическим соединением, зависит от строения такого субстрата, что открывает возможности для создания селективных люминесцентных сенсоров для определения близких по химической природе веществ.*

**Ключевые слова:** координационные полимеры, металл-органические каркасы, акридиновый оранжевый, композиты, бимодальная люминесценция, люминесцентные сенсоры.

Наблюдающийся в последнее время повышенный интерес к металл-органическим каркасам (МОК) — пористым кристаллическим веществам, образованным ионами металлов и полидентатными органическими лигандами, — объясняется присущими данным соединениям специфическими сорбционными, магнитными, каталитическими и другими свойствами, перспективными для практического применения в различных областях. Огромный выбор органических лигандов и металлсодержащих фрагментов позволяет варьировать строение и свойства МОК в очень широких пределах [1—4]. Кроме того, упорядоченная структура МОК с контролируемой пористостью делают этот класс веществ уникальной платформой для создания на их основе нанокомпозитов с включением допантов различной химической природы и строения [5].

Фотолюминесцентные характеристики являются одним из свойств МОК, открывающим возможности их использования в различных прикладных аспектах, например в сенсорике [6], биотермометрии [7], конструировании оптических и электронных устройств различного назначения [8]. Фотоэмиссия собственно МОК может быть обусловлена электронными переходами в ароматических системах лигандов, процессами переноса заряда между ионами металлов и лигандами, а также электронными переходами в ионах металлов, в первую очередь

лантаноидов [9]. Создание композитных материалов путем введения люминесцентных молекул-гостей в поры МОК или нанесения их на поверхность кристаллов МОК может приводить к изменению спектров люминесценции и/или появлению новых полос за счет собственной люминесценции допанта [10, 11] или переноса заряда между ним и МОК [12]. Кроме того, при перекрывании полосы излучения МОК и полосы возбуждения гостя возможен перенос энергии между ними, приводящий к появлению бимодальной люминесценции. Такой эффект был обнаружен нами ранее для композита цинксодержащего координационного полимера на основе 2,6-нафталиндикарбоксилата с нанесенным на поверхность его частиц органическим красителем акридиновым оранжевым (АО) [13]. Важной особенностью таких систем является возможность изменения их люминесцентных свойств путем изменения степени агрегации красителя, контролируемой варьированием условий получения и/или соотношением количеств компонентов [13—15].

Основным аналитическим сигналом, позволяющим использовать МОК и их композиты в сенсорике, является тушение их люминесценции в присутствии определяемых веществ. Плодотворность такого подхода продемонстрирована в ряде публикаций, посвященных обнаружению ионов металлов [6] или органических молекул [16, 17], в том числе

нитросоединений [18, 19]. Однако в большинстве случаев процессы тушения люминесценции характеризуются низкой селективностью, поскольку при наличии только одной полосы эмиссии невозможно различить эффекты, связанные с изменением концентрации определенного тушителя либо изменением его химической природы. Эту проблему можно преодолеть путем использования композитов с бимодальной люминесценцией. В том случае, когда аналиты отличающегося химического строения в разной степени тушат каждую из полос эмиссии, соотношение интенсивностей этих полос является селективным аналитическим сигналом на определенное вещество [20].

Ранее нами показано, что МОК  $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{DPDC})] \cdot 0,4\text{DMFA} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**), представляющий собой одномерный координационный полимер, образованный макроциклическим катионом цинка(II)  $[\text{Zn}(\text{L})]^{2+}$  ( $\text{L}$  = циклам) и ароматическим мостиковым 4,4'-дифенилдикарбоксилатом ( $\text{DPDC}^{2-}$ ), может быть использован для обнаружения ароматических нитросоединений, являющихся эффективными тушителями его люминесценции [21]. Исходя из спектральных характеристик данного МОК ( $\lambda_{\text{изл}} = 400$  нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм), перспективным допантом для получения его композита с бимодальной люминесценцией представляется органический краситель акридиновый оранжевый (АО), поскольку полоса излучения МОК перекрывается с полосой поглощения красителя ( $\lambda_{\text{макс}} = 500$  нм для раствора в дихлорметане). Таким образом, настоящая работа посвящена получению и изучению спектральных характеристик композитов на основе **1** и АО с целью создания материалов с бимодальной люминесценцией, способных к «распознаванию» молекул-аналитов за счет различного влияния последних на интенсивность эмиссии отдельных полос.

### Экспериментальная часть

Использованные в работе коммерчески доступные реагенты циклам (L),  $\text{H}_2\text{DPDC}$ , акридиновый оранжевый (АО), триэтиламин и растворители дихлорметан (ДХМ), гексан, диметилформамид (DMFA), бензол, толуол, *n*-ксилол, нитробензол и 2-нитротолуол имели квалификацию «х. ч.» и использовались без дополнительной очистки. Макроциклический комплекс  $[\text{Zn}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2]$  получен реакцией перхлората цинка с цикламом в метанольном растворе.

Электронные спектры поглощения пленок измерены с использованием спектрофотометра «Specord 210» («Analytik Jena AG»). Спектры люминесценции при комнатной температуре измерены с помощью люминесцентного спектрометра LS-55 («Perkin-Elmer»).

Синтез металл-органического каркаса **1** и нанесение его в виде пленок на стеклянные пластинки были осуществлены аналогично тому, как описано в работе [21]. Композит **АО@1** получен путем выдерживания пластинок с нанесенным МОК в растворе АО в ДХМ ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на протяжении 3 сут с последующей промывкой ДХМ и высушиванием над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при  $100^\circ\text{C}$  и пониженном давлении.

Для изучения влияния органических веществ стеклянные пластинки с пленками композита помещали по диагонали в кварцевую кювету толщиной 1 см, которую заполняли различными жидкостями (гексан, бензол, толуол и *n*-ксилол). Влияние концентрации нитробензола на тушение люминесценции изучали для растворов в гексане путем варьирования количеств добавленного раствора нитробензола в том же растворителе. Для исследования влияния паров нитросоединений на люминесцентные свойства композита на дно кюветы помещали около 50 мкл нитробензола или 2-нитротолуола, избегая контакта жидкости с пластинкой.

### Результаты и обсуждение

Как установлено нами ранее [21], кристаллическая решетка МОК **1** образована одномерными координационно-полимерными цепочками, в которых макроциклические катионы цинка(II) связаны координированными анионами дифенилдикарбоксилата, выполняющими мостиковую функцию. Эти цепочки перекрещиваются в трех направлениях под углом  $120^\circ$ , что приводит к появлению в кристалле пор, представляющих собой одномерные каналы диаметром около 9 Å, объем которых составляет около 28 % от объема элементарной ячейки. Такой размер каналов позволяет проникнуть в них молекулам АО, характеризующимся поперечным сечением около 4,5 Å [22]. Как альтернативу включению молекул красителя в матрицу координационного полимера можно рассматривать адсорбцию АО на внешней поверхности кристаллов МОК, как это наблюдалось нами ранее [13]. Однако полученные в настоящей работе данные не позволяют сделать однозначный выбор между упомянутыми вариантами, поэтому выяснение данного вопроса требует дополнительных исследований.

В спектре поглощения пленки композита **АО@1** наблюдается полоса с максимумом при 470 нм, определяющая характерную для АО оранжевую окраску материала. Максимум полосы АО в спектре возбуждения композита находится при 505 нм, однако с целью избегания наложения возбуждающего света на спектр люминесценции облучение композита проводилось при  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм. В этом случае для композита характерна люминесценция с

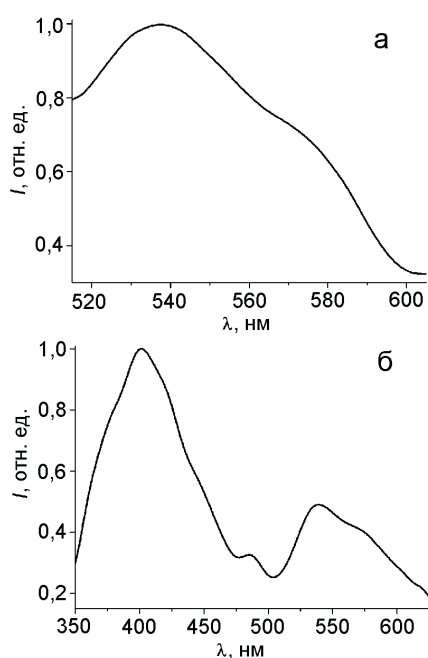


Рис. 1. Спектры люминесценции композита **АО@1** при длинах волн возбуждения 480 нм (а) и 320 нм (б).

максимумом около 535 нм (рис. 1, а). Такое положение максимумов полос возбуждения и эмиссии свидетельствует о том, что краситель находится в композите в виде неагрегированных молекул [13, 23]. С другой стороны, при облучении **АО@1** светом, вызывающим люминесценцию МОК **1** ( $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм), в спектре эмиссии композита, кроме характерной для бифенильных люминофоров полосы с  $\lambda_{\text{изл}} = 400$  нм, наблюдается также менее интенсивная полоса люминесценции АО с  $\lambda_{\text{макс}} = 535$  нм (рис. 1, б). Поскольку у красителя отсутствует поглощение при 320 нм, бимодальный характер спектра излучения композита **АО@1** свидетельствует о переносе энергии с возбужденного МОК на краситель.

Поскольку бимодальная люминесценция в изученной системе связана с люминофорами различной природы, можно ожидать, что разные вещества будут по-разному влиять на спектральные характеристики композита. Для изучения такого влияния измерены спектры фотолюминесценции пленок композита **АО@1**, помещенных в гексан, бензол, толуол или *n*-ксилол. Обнаружено, что во всех исследованных жидкостях наблюдается изменение соотношения интенсивности люминесценции МОК ( $\lambda_{\text{изл}} = 400$  нм) к интенсивности люминесценции АО ( $\lambda_{\text{изл}} = 535$  нм) (рис. 2). Необходимо также отметить, что данные процессы являются полностью обратимыми и выдерживание пленок на воздухе приводит к полному

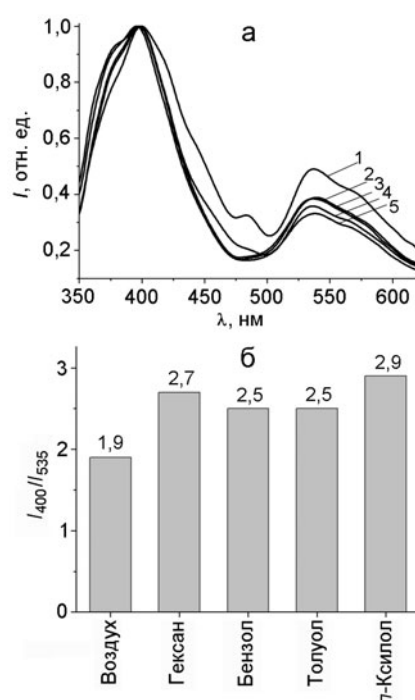


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм) пленок композита **АО@1** на воздухе (1) и в различных жидкостях (2 — бензол; 3 — толуол; 4 — гексан; 5 — *n*-ксилол) (а) и соотношение интенсивностей люминесценции при  $\lambda_{\text{изл}} = 400$  и 535 нм (б).

восстановлению исходного соотношения интенсивностей полос эмиссии.

Ранее нами показано, что ароматические соединения, не содержащие функциональных групп, практически не влияют на люминесценцию МОК **1** [21], поэтому наблюдающиеся изменения интенсивностей эмиссии композита **АО@1** связаны, скорее всего, с взаимодействиями молекул растворителя с АО [20]. В то же время установлено, что ароматические нитросоединения являются эффективными тушителями люминесценции МОК **1**. Добавление нитробензола к погруженной в гексан пленке композита **АО@1** при возбуждении люминесценции МОК ( $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм) приводит к пропорциональному снижению интенсивности обеих полос эмиссии с практически полным ее тушением при концентрации нитробензола около 2 ммоль/л (рис. 3, а). В то же время наличие нитробензола не сказывается на интенсивности люминесценции АО в композите, если его облучать в полосе прямого возбуждения красителя ( $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм). Такое поведение позволяет предположить, что тушение люминесценции композита в присутствии данного нитроароматического соединения вызвано взаимодействием последнего только с матрицей МОК, а снижение интенсивности

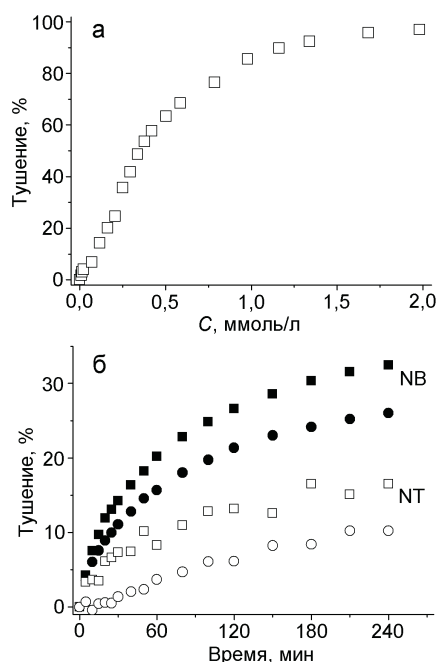


Рис. 3. Зависимость степени тушения люминесценции от концентрации нитробензола ( $\lambda_{\text{изл}} = 400$  нм) (а) и от времени нахождения в парах нитробензола (NB) и 2-нитротолуола (NT) ( $\lambda_{\text{изл}} = 535$  нм; ■, □ —  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм, ●, ○ —  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм) (б).

эмиссии композита при 535 нм объясняется уменьшением количества энергии, переносимой с возбужденного МОК на краситель.

Кроме того, наблюдаемый эффект позволяет использовать постоянство интенсивности люминесценции АО при возбуждении в полосе 480 нм как внутренний стандарт, применяя в качестве аналитического сигнала его отношение к интенсивности люминесценции, вызванной МОК ( $\lambda_{\text{изл}} = 400$  нм). Использование подобного стандарта дает возможность избежать ошибок, связанных с механическими повреждениями пленки, ее дефектами или другими внешними факторами.

В отличие от нитробензола, находящегося в растворенном состоянии, его пары (как и пары 2-нитротолуола) являются тушителями люминесценции композита АО@1, вызванной возбуждением как при 320 нм, так и при 480 нм. При этом эффективность тушения обеих полос эмиссии в случае  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм выше, чем для непосредственно возбужденной люминесценции АО ( $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм) (рис. 3, б). Необходимо отметить, что эффективность тушения возрастает со временем и выходит на плато через несколько часов (рис. 3, б). Одним из возможных объяснений такого поведения может быть то, что в тушении возбужденных состояний в данном случае принимают участие преимущественно

молекулы нитросоединений, находящиеся в порах МОК, и тогда найденные зависимости отражают процессы их диффузии в пористый композит.

Как свидетельствуют полученные данные, отношение степеней тушения люминесценции, возбужденной светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм и  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм, после 3 ч нахождения в парах анализа для нитробензола равно  $\sim 0,8$ , тогда как для 2-нитротолуола оно составляет  $\sim 0,6$ . Таким образом, в отличие от степени тушения при одной волне возбуждения отношение степеней тушения при двух длинах волн может быть параметром, позволяющим различать нитросоединения близкого строения.

Таким образом, в настоящей работе показано, что взаимодействие МОК 1 и красителя акридинового оранжевого (АО) приводит к образованию композита, содержащего два люминофора. Установлено, что возбуждение композита в полосе поглощения каркаса приводит к их бимодальной люминесценции вследствие переноса энергии с фрагментов МОК на краситель. Показано, что погружение пленок композита в неполярные органические растворители приводит к перераспределению интенсивностей полос люминесценции, которое зависит от строения растворителя, позволяя тем самым различить даже близкие по природе вещества. Нитробензол, растворенный в гексане, является селективным тушителем эмиссии, связанной с возбуждением МОК, что позволяет использовать люминесценцию АО как внутренний стандарт интенсивности. В отличие от этого, пары нитробензола и 2-нитротолуола тушат люминесценцию АО, возникающую как в результате его прямого возбуждения, так и за счет переноса энергии с МОК, при этом соотношение эффективностей этих процессов может быть использовано для распознавания нитросоединений близкого строения.

## Литература

1. *Metal-organic frameworks applications from catalysis to gas storage* / Ed. D. Farrusseng. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
2. *Metal-organic frameworks design and application* / Ed. L. R. Mac-Gillivray. — Hoboken : John Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
3. *Functional metal-organic frameworks: gas storage, separation and catalysis* / Ed. M. Schröder. — New York : Springer, 2010.
4. *Metal-organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
5. Allendorf M. D., Foster M. E., Léonard F. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2015. — 6, N 7. — P. 1182—1195.
6. Zhao D., Cui Y., Yang Y., Qian G. // CrystEngComm. — 2016. — 18, N 21. — P. 3746—3759.

7. Cui Y., Zhu F., Chen B., Qian G. // Chem. Commun. — 2015. — **51**, N 35. — P. 7420—7431.
8. Stavila V., Talin A. A., Allendorf M. D. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5994—6010.
9. Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**, N 5. — P. 1330—1352.
10. Fang Q.-R., Zhu G.-S., Jin Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — **46**, N 35. — P. 6638—6642.
11. So M. C., Jin S., Son H.-J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — **135**, N 42. — P. 15698—15701.
12. Feng P. L., Leong K., Allendorf M. D. // Dalton Trans. — 2012. — **41**, N 29. — P. 8869—8877.
13. Гуртовий Р. І., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 250—255. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 259—265 (Engl. Transl.)].
14. Fang Q.-R., Zhu G.-S., Jin Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — **46**, N 35. — P. 6638—6642.
15. Yang G.-S., Li M.-N., Li S.-L. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 34. — P. 17947—17953.
16. Banerjee D., Hu Z., Li J. // Dalton Trans. — 2014. — **43**, N 28. — P. 10668—10685.
17. Hu Z., Deibert B. J., Li J. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5815—5840.
18. Yan D., Tang Y., Lin H. et al. // Sci. Rep. — 2014. — **4**. — 4337.
19. Hu X.-L., Qin C., Wang X.-L. et al. // Chem. Commun. — 2015. — **51**, N 99. — P. 17521—17524.
20. Dong M.-J., Zhao M., Ou S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2014. — **53**, N 6. — P. 1575—1579.
21. Гуртовий Р. І., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 1. — С. 40—46. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 44—50 (Engl. Transl.)].
22. Gupta A. S., Deshpande R. K., Liu L. et al. // CrystEngComm. — 2012. — **14**, N 18. — P. 5701—5704.
23. Kapuscinski J. // J. Histochem. and Cytochem. — 1990. — **38**, N 9. — P. 1323—1329.

Поступила в редакцию 15 июля 2016 г.

В исправленном варианте 22 июля 2016 г.

## Вплив будови ароматичних сполук на люмінесценцію композиту цинквмісного метал-органічного каркаса з акридиновим оранжевим

*Р. І. Гуртовий, Я. Д. Лампека*

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

*Показано, що композит, утворений полімерним метал-органічним каркасом  $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$  ( $L$  — циклам,  $DPDC^{2-}$  — 4,4'-дифенілдикарбоксилат) з акридиновим оранжевим, проявляє бімодальну люмінесценцію внаслідок переносу енергії з координаційного полімеру на барвник. Встановлено, що співвідношення інтенсивностей смуг емісії композиту, обробленого ароматичною сполукою, залежить від будови такого субстрата, що відкриває можливості для створення селективних люмінесцентних сенсорів для визначення близьких за хімічною природою речовин.*

**Ключові слова:** координаційні полімери, метал-органічні каркаси, акридиновий оранжевий, композити, бімодальна люмінесценція, люмінесцентні сенсорі.

## Influence of the Structure of Aromatic Compounds on Luminescence of Composite Formed by Zinc-Containing Metal–Organic Framework and Acridine Orange

*R. I. Gurtovyi, Ya. D. Lampeka*

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

*It is shown that the composite formed by polymeric metal-organic framework  $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$  ( $L$  — cyclam,  $DPDC^{2-}$  — 4,4'-diphenyldicarboxylate) and Acridine Orange displays bimodal luminescence caused by energy transfer from coordination polymer on the dye. It was established that the ratio of intensities of emission bands of the composite treated with aromatic compound depends on the substrate structure, thus open the possibilities for development of luminescent sensors on the substances that are similar in their chemical nature.*

**Key words:** coordination polymers, metal-organic frameworks, Acridine Orange, composites, dual luminescence, luminescent sensors.