

Влияние катионов переходных металлов на формирование организованных 2D мультипорфириновых ансамблей на жидких и твердых подложках

Е. В. Ермакова,^a Ю. Ю. Енакиева,^a А. И. Звягина,^a Ю. Г. Горбунова,^{a, b}
М. А. Калинина,^a В. В. Арсланов^{a@}

^aИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

^bИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

[@]E-mail: vladimir.arslanov@gmail.com

Металл-лиганд супрамолекулярная координация на поверхности раздела предоставляет широкие возможности конструирования мультихромоморфных архитектур с высокой степенью 2D организации и построения на их основе пленочных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) для решения задач электроники, фотоники и сенсорики. Металлокомплексы тетрапиридил порфирина (ТРyP) уже проявили себя в качестве универсальных строительных блоков при сборке 3D координационных полимеров. В настоящей работе мы предлагаем новую стратегию сборки высокоорганизованных 2D-координационных сеток в монослоях Ленгмюра, основанную на использовании в качестве исходных тектонов не металлокомплексов тетрапиридил порфирина, а свободного порфиринового лиганда. В этом случае совершенная структура 2D мультипорфириновых ансамблей с «face-on» ориентацией макроциклов обеспечивается не только взаимодействиями катионов с периферийными группами лиганда, но и с его полостью. Сочетание термодинамического и спектрального методов позволило идентифицировать оба типа процессов комплексообразования в монослое. Высокая организация планарной структуры 2D гибридных сеток в монослое зависит от типа катиона, использующегося для их формирования, и увеличивается в ряду катионов $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)}$. Для монослоя ТРyP при наличии катионов в субфазе наблюдается тушение флуоресценции. Этот монослой состоит в основном из МТРyP, имеющего низкий квантовый выход флуоресценции, а вся наблюдаемая флуоресценция определяется лигандом, присутствующим в монослое в небольшом количестве, причем его доля контролируется процессом металлизации свободного основания. Полученные гибридные 2D координационные сетки с управляемой степенью металлизации макроцикла могут использоваться в качестве базового вторичного элемента многослойных МОК структур различных конструкций. Продемонстрирована близость структур монослоев на поверхности воды и сформированных из них методом Ленгмюра-Шефера многослойных ПОВМОК на твердой подложке. Индуцируемое катионами интенсивное тушение флуоресценции этих ПОВМОК и их стабильность в водной среде могут быть использованы для разработки оптических наносенсоров.

Ключевые слова: Тетрапиридил порфирин, металлокомплексы, монослои Ленгмюра, пленки Ленгмюра-Шефера, ПОВМОК.

Effect of Transition Metal Cations on Assembly of Highly Ordered 2D Multiporphyrin Arrays on Liquid and Solid Substrates

E. V. Ermakova,^a Yu. Yu. Enakieva,^a A. I. Zvyagina,^a Yu. G. Gorbunova,^{a, b}
M. A. Kalinina,^a and V. V. Arslanov^{a@}

^aFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

[@]Corresponding author E-mail: vladimir.arslanov@gmail.com

Metal-ligand supramolecular coordination at the air/water interface offers a route to generate highly ordered 2D multichromophore architectures for fabricating film-like surface attached metal organic frameworks (SURMOF) for applications in electronics, photonics and chemical sensing. Metal complexes of tetrapyrrolyl porphyrins (TPyP) are well known as convenient building blocks for the assembly of 3D coordination polymers. Herein, we suggest a new strategy of the assembly of highly ordered 2D coordination networks in Langmuir monolayers by using non-metalated ligands as starting tectones, instead of the metal complexes of tetrapyrrolyl porphyrin. High degree of structural ordering of 2D multiporphyrin arrays with face-on orientation of macrocycles is achieved by the interaction of metal ions with peripheral groups of the ligand as well as with macrocyclic core. A combination of thermodynamic analysis with spectral studies was applied to determination of both types of complex formation in the monolayer. Structural order in 2D hybrid networks depends on the type of initiating metal ion and it increases in a row $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)}$. In the presence of metal ions in the subphase, the monolayer of TPyP undergoes fluorescence quenching. This monolayer comprises mostly a MTPyP with low quantum yield, whereas all observed fluorescence is determined by small amounts of the free ligand controlled by the metalation process in the monolayer. The as-formed hybrid 2D coordination networks with tunable degree of macrocycle metalation can be hierarchically integrated into variously ordered multilayer MOFs. We also demonstrated structural similarity between the monolayers at the air/water interface and related multilayer SURMOFs fabricated on solids by Langmuir-Schaefer technique. The fluorescence quenching in these water-stable SURMOF films makes it possible to use them for the development of SURMOF-based nanosensors.

Keywords: Tetrapyrrolyl porphyrin, metallocomplexes, Langmuir monolayers, Langmuir-Schaefer films, SURMOFs.

Введение

Металлоорганические каркасы (МОК) относятся к одному из наиболее интенсивно развивающихся направлений современной химической науки. Первые исследования МОК были направлены на получение материалов с предельно высокими площадью поверхности и объемом пор для хранения водорода и метана.^[1-4] Эти «классические» области использования МОК как микропористых структур были стремительно распространены на другие сферы потенциального применения, простирающиеся далеко за пределы сорбционных материалов. Исследование МОК-структур подтвердило перспективы их применения в качестве основы для получения нового класса материалов, обладающих существенными преимуществами в широком ряде областей: хранение, транспортировка и разделение газов, катализ, фотоника, электроника, сенсорики и многие другие.^[5-8] Успешное использование МОК во многих из указанных областей требует надежного закрепления каркасов на поверхности определенной функциональной платформы, коммутированной с регистрирующим устройством. Для получения иммобилизованных на поверхности металлоорганических каркасов, ПОВМОК (Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks, SURMOFs) используют несколько методов.^[9-14] Простейший из них состоит в осаждении на подложку частиц МОК, предварительно сформированных в растворе традиционным сольватотермальным способом. Как правило, перед этим подложка покрывается самоорганизованным монослоем (СОМ) поверхностно-активного вещества, содержащего соответствующие данному МОК функциональные группы. Индивидуальные частицы, образующие такую поликристаллическую пленку, имеют произвольную ориентацию, а сами пленки содержат значительную долю дефектов. Второй способ получения ПОВМОК состоит в эпитаксиальном последовательном наращивании слоев на подложке с темплатом из СОМ; при этом идентичность внешних

групп темплатного слоя и функциональных групп лиганда (например, карбоксильных) инициирует такую жидкофазную эпитаксию. В отличие от пленки, формируемой первым способом, в ПОВМОК этого типа кристаллиты имеют согласованную однородную ориентацию, а толщина пленки может контролироваться с высокой точностью.

Третий способ получения ПОВМОК подразумевает применение техники Ленгмюра-Блоджетт. Он может быть использован как для создания темплат,^[15-17] так и наслаивания покрытий. Хотя пока этот способ, имеющий столетнюю историю, распространен существенно в меньшей степени, его перспективы определяются возможностью получения пленок больших размеров и уникальностью создаваемых молекулярных архитектур, совершенство латеральной структуры которых обеспечивается на стадии получения монослоя-прекурсора на поверхности водной субфазы. Именно эта стадия определяет качество формируемых ПОВМОК, т.е. однородность протяженной координационной сетки толщиной в одну молекулу.

Среди множества лигандов-линкеров, используемых для построения МОК, особое место занимают порфирины.^[16,18-20] Молекулы порфиринов и металлопорфиринов, содержащие тетрапиррольные макроциклы, обладают высокой термической и химической стабильностью. Они стоят в ряду немногих соединений, на которых основано существование жизни, выполняя биохимические, ферментативные и фотохимические функции в живой природе. Подражая природным, синтетические порфирины путем координации металлов в центре кольца обеспечивают выполнение каркасами широкого спектра функций. Формирование металлопорфириновых ПОВМОК на подложках в виде ультратонких пленок существенно расширяет области применения и эффективность функционирования наноустройств различного назначения.

Для дискотических молекул, наиболее важными представителями которых являются порфирины, получе-

ние протяженных 2D ансамблей с «face on» ориентацией макроциклов на поверхности жидкости и последующая сборка из них многослойных ПОВМОК на твердых подложках может быть осуществлена только с привлечением метода Ленгмюра-Блоджетт (Ленгмюра-Шефера). Этот метод позволяет решить проблему сильных π - π взаимодействий между молекулами ароматических дискотиков и получения их мономерных форм на поверхности субфазы с «face-on» ориентацией. Среди последовательности стадий, ведущих к формированию ПОВМОК этим способом, стадия, предусматривающая получение 2D мультипорфириновой координационной сетки толщиной в одну молекулу на поверхности раздела воздух/вода (монослой Ленгмюра), является наиболее сложной. Очевидно, сам принцип формирования МОК-структур из тетразамещенных порфиринов диктует стратегию управления планарной организацией дискотиков на поверхности водной фазы, состоящую в фиксации «face-on» ориентации молекул за счет образования непрерывной 2D сетки металло-органических координационных связей.

В настоящее время для формирования таких МОК из тетра-мезо-замещенных порфиринов в подавляющем большинстве случаев используются цинковые комплексы этого тетрапиррола.^[14,16,21] В этом случае из характерных для свободного основания 5 активных реакционных центров – полости макроцикла и 4-х периферийных групп – в реализации «face-on» ориентации участвуют четыре последние. Мы полагаем, что использование возможности металлирования макроцикла в его монослой, нанесенном на поверхность водного раствора соответствующего катиона (например, Cu(II), Zn(II), Cd(II)), позволит усилить способность такой субфазы «укладывать» дискотик параллельно поверхности раздела. До сих пор возможность осуществления реакции металлирования в монослоях рассматривалась лишь в нескольких работах.^[22-23] Поскольку известно,^[24-25] что оптические спектры мезо-замещенных порфиринов чувствительны к реакции катионов с полостью макроцикла и слабо зависят от изменений в периферийных группах, спектры поглощения и флуоресценции, записанные *in situ* для монослоев на поверхности жидкости, будут отражать именно этот процесс. Степень взаимодействия периферийных групп в монослой мы впервые предлагаем определять, анализируя как положение, так и форму изотерм сжатия монослоев. Отметим, что при успешной реализации этого подхода в дальнейшем открывается перспектива создания смешанных МОК, содержащих свободное основание и его комплекс, а также комплексы с различными катионами.

Экспериментальная часть

Коммерчески доступное исходное соединение 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфирин (TPyP) (Aldrich) использовали без предварительной очистки. Его цинковый комплекс (ZnTPyP) получали по описанной методике,^[26-27] физико-химические характеристики полученного соединения соответствуют опубликованным ранее.^[28]

Хлороформ (analytical grade) (Merck) перегоняли над CaH₂. Метанол (99.8 %, Merck) и гексагидраты перхлоратов

цинка(II), меди(II), кадмия(II) и ртути(II) (98 %, Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Растворы TPyP and ZnTPyP готовили путем растворения навески в хлороформе (20 мл) с добавлением 10 мкл метанола (C=0.08 mM), т.е. соотношение хлороформ:метанол составляло 2000:1.

Электронные спектры поглощения растворов и пленок на твердых подложках записывали с помощью спектрометра SHIMADZU-2450 (Япония) в области длин волн 200–900 нм. Для записи спектров флуоресценции растворов использовали спектрофлуориметр “SHIMADZU RF-5301” (Япония) с диапазоном длин волн 220–900 нм. Погрешность измерений ± 1.5 нм. Измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при 20 ± 1 °C. Длина волны возбуждения порфиринов 440 нм. Параметр щели возбуждения и эмиссии 5 нм.

В качестве субфазы использовали деионизированную воду 18 МОм/см или водные растворы перхлоратов («Водолей», НПП «Химэлектроника»). Для нанесения формирующих монослоев растворов использовали микропипетки Gilson “Distriman”. Изотермы сжатия монослоев получали с помощью установки 1000-2 KSV Minitrough (Финляндия), оборудованной тefлоновой ванной Ленгмюра, полиацетальными гидрофильными барьерами, весами с платиновой пластинкой Вильгельми для определения поверхностного давления монослоя, а также устройством для автоматизированного переноса монослоев на твердые подложки.

Спектральный контроль монослоев на межфазной границе осуществляли с помощью метода оптоволоконной спектроскопии УФ-видимого диапазона. Перенос монослоев на твердые подложки осуществляли методом Ленгмюра-Шефера, поддерживая постоянным поверхностное давление. Электронные спектры поглощения монослоев на поверхности водной субфазы в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 FT-SPU (Нидерланды). Рефлектометрический пробник UV/VIS с диаметром волокна 400 мкм, объединенный с 6-волоконным облучающим кабелем, располагали перпендикулярно исследуемой поверхности на расстоянии 2–3 мм от монослоя.

Спектры флуоресценции монослоев получали с помощью оптоволоконного спектрофотометра “AvaSpec-2048” (Нидерланды) с использованием дополнительных светодиодов, полосу испускания которых подбирали максимально близкой к основной полосе поглощения молекул красителя в монослой. Светодиоды размещали непосредственно над монослоем так, чтобы угол падения возбуждающего света на поверхность субфазы составлял 45 градусов. Длина волны возбуждающего света соответствовала длине волны, максимально близкой к λ_{\max} полосы поглощения Core (430 нм).

Результаты и обсуждение

На Рисунке 1 приведены изотермы сжатия (а) и спектры поглощения (б) монослоев TPyP на поверхности субфазы, содержащей перхлораты трех катионов (Cu(II), Zn(II) и Cd(II)) в достаточно высокой концентрации: 0.1 М. Выбор этой концентрации обусловлен тем, что она является пределом, после которого прекращается закономерное смешение изотерм сжатия к большим площадям, наблюдающееся при увеличении концентрации перхлоратов. Такое поведение кривых указывает на то, что катионы связывают пиридинные группы соседних мономеров и формируют координационную сетку, причем для максимально полного протекания этого процесса необходимы как высокая концентрация катионов в субфазе, так и длительное

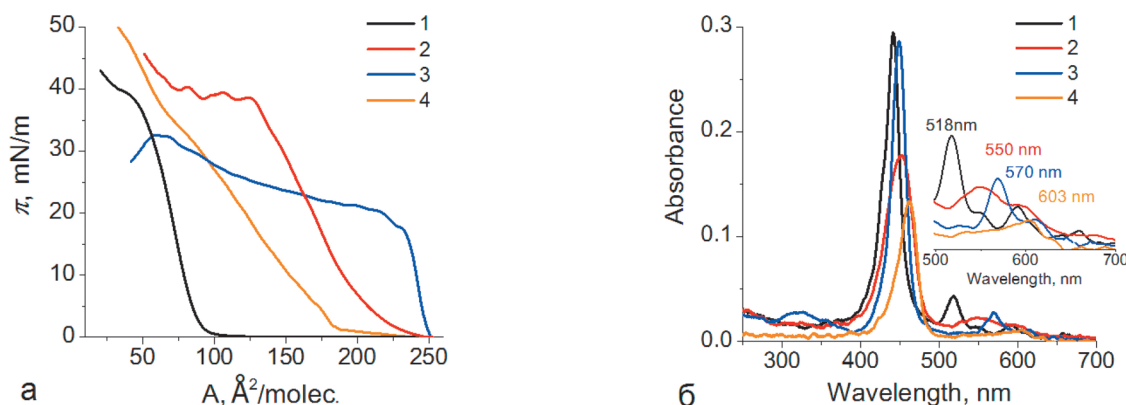


Рисунок 1. Изотермы сжатия монослоев ТРуп (1) на поверхности 0.1 М водных растворов перхлоратов меди (2), цинка (3) и кадмия (4), монослои выдерживали перед сжатием в течение 60 минут (а). Спектры поглощения монослоев, записанные после 1 ч выдержки монослоя при 0 мН/м (б).

время выдержки монослоя. При этих условиях площадь начала роста поверхностного давления (π) достигает теоретической величины для параллельной поверхности упаковки плоскостей молекул ($A_0 \approx 225 \text{ Å}^2$).^[29-31] Однако большая площадь начала роста поверхностного давления, соответствующая расчетным площадям для горизонтальной ориентации плоскостей макроциклов, ещё не является гарантией образования совершенной структуры 2D координационного полимера на всей площади монослоя. Плавный рост π на начальном участке (участок низких поверхностных давлений изотермы, выпуклость которого обращена к оси x) свидетельствует о легкости изменения ориентации молекул с “face-on” типа на “edge-on” и их сборке в агрегаты с увеличивающимся углом наклона плоскостей молекул относительно поверхности субфазы и/или образованием смещённых агрегатов J -типа (slipped cofacial J -type aggregates).^[32-33] Энергетическая выгода образования агрегатов для обеих типов структур, содержащих ещё не включенные в координационную сетку тектоны, обеспечивается π - π взаимодействиями макроциклов. Следовательно, в силу кинетических или стерических причин, определенная доля периферийных пиридинных групп лиганда остается свободной, т.е. в разрушение монослоя вовлечены области с различным числом координационно связанных пиридинных лигандов, а также домены различных размеров, оказывающие при уменьшении площади монослоя нарастающее сопротивление сжатию. В случае, если практически все эти группы вступили в реакцию с катионами (реализация координационных взаимодействий между катионами и пиридинными группами на всей площади монослоя), образуется однородная пленка. Такая пленка характеризуется высоким сопротивлением сжатию, что должно отражаться практически в вертикальном изменении π , начиная с площадей, близких к $A_{\text{теор}}$. Как видно из Рисунка 1а, изотерма такого типа, а следовательно, и такая структура при данных условиях характерны только для катионов цинка. Наличие псевдоплато, следующего после вертикального участка изотермы для Zn(II) , свидетельствует о высокой однородности

монослоя: его разрушение идет по всей поверхности с близкими энергетическими затратами. Совершенство планарной структуры монослоя увеличивается в ряду катионов $\text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$, что соответствует разнице ковалентных радиусов этих элементов – 1.44, 1.32 и 1.22 Å соответственно. Для выяснения причин такой зависимости необходимы более детальные исследования. Поскольку катионы взаимодействуют не только с периферийными пиридинными группами, но и с тетрапиррольным циклом, их влияние на формирование совершенной двумерной координационной сетки следует рассматривать и с учетом этого процесса.

Информация о процессах взаимодействия порфириновых центров с катионами может быть получена с помощью оптоволоконной отражательно-абсорбционной спектроскопии монослоев этих планарных компонентов ПОВМОК. На Рисунке 1б представлены спектры поглощения монослоев ТРуп (0.08 mM) на поверхности водных 0.1 М растворов перхлоратов меди, цинка и кадмия. В монослое ТРуп на поверхности чистой воды структура электронного спектра соответствует хорошо известной структуре спектра раствора лиганда. Интенсивная полоса Соре при 440 нм (электронный переход $\text{B}(0,0)$) дополняется областью Q-полос $\text{Q}_y(0,1)$ при 518 нм и $\text{Q}_y(0,0)$ при 552 нм, а также $\text{Q}_x(0,1)$ при 592 нм и $\text{Q}_x(0,0)$ при 646 нм, при этом полоса Соре смещается относительно раствора в хлороформе bathochromно на 23 нм, что хорошо согласуется с имеющимися данными^[34-35] и свидетельствует об агрегации молекул в монослое на поверхности воды с образованием планарных агрегатов J -типа. Принципиальные изменения происходят в электронных спектрах поглощения (ЭСП) монослоев ТРуп при введении в субфазу катионов. Наблюдается bathochromное смещение полосы Соре на 10 нм (Zn(II) и Cu(II)) и 21 нм (Cd(II)). Не менее драматичные превращения претерпевают спектры в области Q-полос: исчезают четыре полосы свободного основания и появляются две полосы $\text{Q}_x(0,1)$ и $\text{Q}_x(0,0)$, характерные для порфиринового металлокомплекса. Сопоставление положений и интенсивностей полос МТРуп (Рисунок 1б) показывает, что степени превращения лиганда для трех

металлов отличаются. Наиболее полно реакция металлизации осуществляется в случае катиона цинка: смещенная полоса $S_{0,0}$ остается интенсивной, узкой и симметричной, а полосы $Q_x(0,1)$ и $Q_x(0,0)$, проявляющиеся при 570 и 615 нм, имеют достаточно высокую для монослоя интенсивность и соответствуют значениям, характерным для растворов ZnTPyP в хлороформе. Все это свидетельствует о высокой молекулярной организации пленки, образованной J -агрегатами близких размеров. Для металлокомплекса CuTPyP уширение и асимметрия полосы $S_{0,0}$, а также небольшое bathochromное смещение менее выраженной $Q_x(0,1)$ полосы, отражают неполное превращение лиганда и менее совершенную молекулярную организацию в пленке. В случае CdTPyP эти тенденции еще более углубляются, что говорит о менее эффективном комплексообразовании TPyP с этим катионом в монослое. Отметим, что эти результаты согласуются с данными, полученными с помощью изотерм сжатия монослоев TPyP.

Следовательно, сочетание термодинамического и спектрального методов позволяет идентифицировать оба типа процессов комплексообразования в монослое TPyP – по порфириновым макроциклам и периферии. Тем не менее, именно благодаря процессу металли-

рования макроцикла наиболее совершенная структура 2D мультипорфириновых ансамблей (2D multiporphyrin arrays) образуется из монослоя свободного основания после завершения реакций на поверхности раздела. Причем, существенная роль в индуцировании однородной «face-on» ориентации макроколец принадлежит реакции макроцикла с катионом. Механизм влияния этого процесса состоит в том, что для осуществления достаточно выгодного процесса металлизации катионы в субфазе и полость макроцикла в монослое сближаются; при этом минимальное расстояние достигается только при ориентации макроцикла параллельно поверхности раздела. В результате, планарная ориентация порфирина обеспечивается не только взаимодействиями катионов с периферийными группами лиганда, но и с ядром макроцикла. Такая возможность отсутствует при использовании вместо лиганда металлокомплекса порфирина. Кроме того, совершенство формируемых структур зависит от типа катиона, используемого для формирования координационных сеток. Отметим также, что в отличие от раствора в хлороформе, в монослое реакция по введению катионов в полость лиганда требует значительно большего времени и протекает при высокой концентрации соли в субфазе.

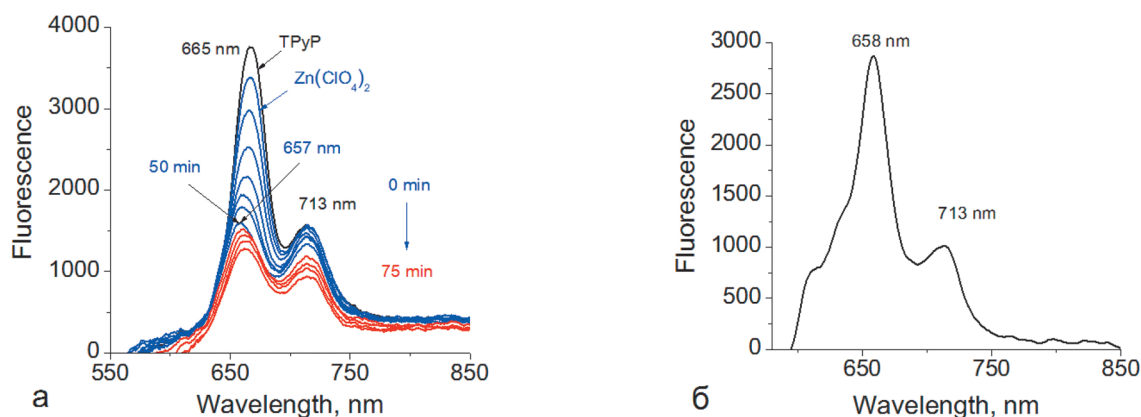


Рисунок 2. Спектры флуоресценции монослоя TPyP на поверхности чистой воды и 0.1 М водного раствора Zn(ClO₄)₂. Монослой выдерживали в течение 0–75 минут (а). Спектр флуоресценции монослоя ZnTPyP на поверхности чистой воды (б). Поверхностное давление монослоя 0 мН/м, λ_{ex} = 430 нм.

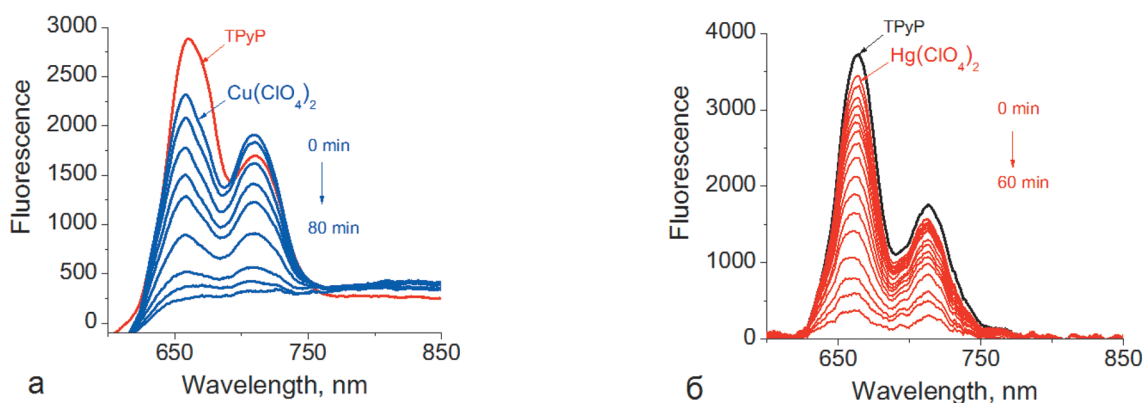


Рисунок 3. Спектры флуоресценции монослоя TPyP на поверхности чистой воды и 0.1 М водного раствора Cu(ClO₄)₂, выдержка монослоя в течение 80 минут (а), и 0.001 М водного раствора Hg(ClO₄)₂, выдержка монослоя в течение 60 минут (б), λ_{ex} = 430 нм.

В монослой ТРур на поверхности водной субфазы наблюдается интенсивная флуоресценция, причем спектры флуоресценции практически повторяют спектры раствора лиганда в хлороформе. При сжатии монослоя до поверхностного давления $\pi=30$ мН/м интенсивность флуоресценции возрастает в ~ 2 раза без изменения положения полос, что подтверждает вывод о неизменности структурных элементов монослоя даже в разрушенной пленке, сделанный на основании данных электронных спектров поглощения. Рост интенсивности флуоресценции с увеличением π является следствием простого увеличения количества зондируемого лучом материала при его сжатии. Для монослоя ТРур на поверхности чистой воды коротковолновая эмиссионная полоса (665 нм) по интенсивности выше второй полосы (713 нм) почти в 2 раза (Рисунок 2а). При введении в субфазу соли цинка наблюдается значительное снижение интенсивности флуоресценции этой полосы, причем через 75 мин интенсивность флуоресценции уменьшается почти в 5 раз. Следовательно, в случае монослоя ТРур при введении катионов цинка в субфазу происходит тушение флуоресценции, тогда как в растворе этого лиганда в хлороформе ранее мы наблюдали обратный эффект разгорания флуоресценции, который усиливался с увеличением концентрации $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Отметим, что характер ЭСП и раствора, и монослоя (Рисунок 1б) однозначно указывает на металлизацию ТРур в обеих системах: их электронные спектры соответствуют спектрам металлокомплексов МТРур. Тем не менее, форма эмиссионных спектров монослоя и положения полос более характерны для свободного основания, а не его цинкового комплекса: присутствуют только две длинноволновые полосы, а полоса вблизи 600 нм отсутствует.

Контрольный эксперимент для монослоя ZnТРур на поверхности воды показал (Рисунок 2б), что в его эмиссионном спектре наблюдаются три полосы: коротковолновая полоса, характерная для металлокомплекса при 613 нм, длинноволновая полоса свободного основания, не претерпевшая сдвига, и промежуточная полоса, которая сместилась в коротковолновую область. Сдвиг этой полосы, представляющей собой сумму полос порфиринового лиганда и его комплекса, обусловлен вкладом последнего. Как видно из Рисунка 2а, при увеличении времени выдержки монослоя на солевой субфазе до десятков минут интенсивность эмиссии сильно снижается и интенсивности полос выравниваются. Еще в большей степени снижение интенсивности эмиссионных полос происходит в присутствии перхлоратов меди и ртути (Рисунок 3а,б), причем для достаточно низкой концентрации катионов Hg^{2+} 0.001 М интенсивность флуоресценции снижается почти в 5 раз, что имеет большие перспективы для создания чувствительного селективного флуоресцентного сенсора на ртуть. Следует подчеркнуть, что этот результат получен всего для одного монослоя лиганда.

Следовательно, несмотря на осуществление процесса металлизации ТРур в монослоях на поверхности водных растворов катионов переходных металлов (Рисунок 1б), спектры флуоресценции этих монослоев соответствуют спектрам свободного основания, а не его металлокомплекса. Опираясь на эти данные, можно

предположить, что монослой на поверхности воды состоит в основном из МТРур, который, как известно, имеет низкий квантовый выход флуоресценции,^[36] а вся наблюдаемая флуоресценция определяется лигандом, небольшое количество которого остается в монослой после неполного металлизирования свободного основания. Интересно, что и в том случае, когда монослой формируется из готового ZnТРур , его спектр флуоресценции также представляет собой сумму спектров свободного основания и металлокомплекса (Рисунок 2б). Очевидно, что в этом случае смесь порфириновых компонентов образуется в результате частичного деметаллирования комплекса.

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали эффективность использования метода монослоев Ленгмюра и подхода, основанного на взаимодействии катионов из субфазы с образующим истинный монослой пентадентатным ТРур, для формирования высокоорганизованных 2D мультипорфириновых ансамблей с “face-on” ориентацией плоскостей дискотика. Эти 2D координационные сетки с управляемой степенью металлизирования макроцикла могут использоваться в качестве базового вторичного элемента многослойных МОК структур различных конструкций, в том числе и супергибридных. Однако для реализации возможностей МОК на основе таких планарных структур было необходимо осуществить их перенос с геометрически и энергетически однородной поверхности раздела воздух-вода на твердые подложки.

Монослои переносили методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ). Коэффициент переноса пленок на поверхность кварца был близок 1.0.

На Рисунке 4 приведены электронные спектры поглощения многослойных (2–10 монослоев) пленок ТРур (а) и ZnТРур (б), перенесенных с водной субфазы на поверхность кварцевых пластинок при $\pi=5$ мН/м. На вставках даны зависимости поглощения для полосы Соре от толщины пленок ЛШ. Аналогичные результаты получены для поверхностных давлений переноса 0 и 10 мН/м, а также пленок, перенесенных с субфаз, содержащих катионы цинка, меди и кадмия. Видно, что при увеличении числа слоев в пленке ЛШ поглощение увеличивается линейно. Это говорит о постоянном коэффициенте переноса монослоев на подложку и однородности формируемых пленок. Близость структур монослоев на поверхности воды и пленок на твердой подложке подтверждается как одинаковым положением полосы Соре, так и характером и положением полос Q области. Плечо, проявляющееся слева от основной полосы Соре для ЛШ ZnТРур (Рисунок 4б) указывает на частичное деметаллирование комплекса.

Интенсивность эмиссии пленок ЛШ ТРур, перенесенных с поверхности воды, увеличивается с ростом толщины (Рисунок 5а), что указывает на отсутствие концентрационного тушения флуоресценции в пленке.^[37-38] Этот эффект предоставляет возможность создания чувствительных пленок с оптимальной толщиной для их использования в качестве флуоресцентных сенсоров на катионы металлов. С ростом числа слоев положение полос не изменяется, хотя спектр претерпевает красный сдвиг относительно монослоя на поверхности воды, что

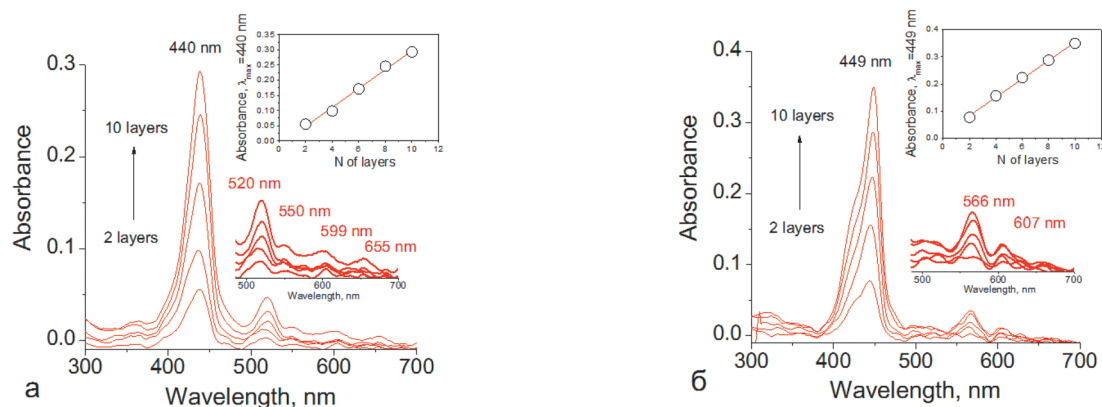


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения многослойных (2–10 монослоев) пленок ЛШ TPP (а) и ZnTPP (б), перенесенных с водной субфазы на поверхность кварцевых пластинок при $\pi=5$ мН/м. На вставках приведены зависимости поглощения для полосы Соре от толщины пленок ЛШ.

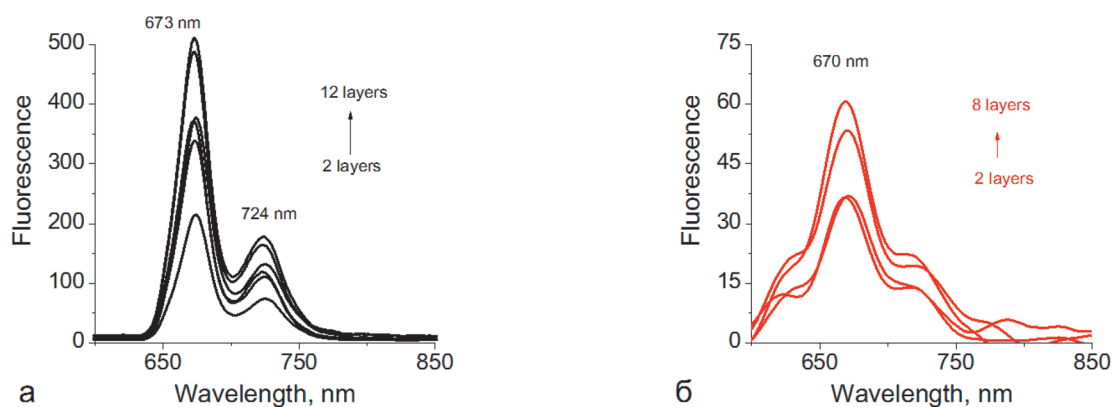


Рисунок 5. Спектры флуоресценции 2–12 слойных пленок ЛШ TPP (а) и 2–8 слойных пленок ЛШ ZnTPP (б), перенесенных с водной субфазы на поверхность кварца при $\pi=5$ мН/м.

объясняется более высокой степенью организации монослоя на твердой подложке.

На Рисунке 5б показаны спектры флуоресценции пленки ЛШ ZnTPP. Сопоставляя эти спектры со спектром флуоресценции монослоя металлокомплекса на поверхности воды (Рисунок 2б), можно видеть, что они имеют близкую форму. Наличие трех полос в спектрах обеих систем указывает (как и электронный спектр поглощения пленки ЛШ ZnTPP, Рисунок 4б) на частичное демеаллирование комплекса.

Выдержка двенадцатислойной пленки ЛШ TPP в водном растворе соли $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (Рисунок 6а) приводит, как и в случае его монослоя (Рисунок 2а), к тушению флуоресценции. Напомним, что введение $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ в раствор лиганда в хлороформе вызывает увеличение интенсивности флуоресценции. Поскольку известно,^[34] что вода способна снижать флуоресценцию порфиринов, было изучено влияние выдержки в воде пленок ЛШ TPP, металлизированных на водной субфазе (0.1 М $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$). Рисунок 6б демонстрирует изменение спектра флуоресценции этой пленки от времени ее экспозиции в деионизированной воде. Видно, что вода не только

не снижает интенсивность флуоресценции, а вызывает ее закономерный рост с увеличением времени. Очевидно, этот эффект обусловлен демеаллированием металлокомплекса, степень которого возрастает с увеличением времени контакта пленки с водой. Следовательно, тушение флуоресценции TPP и в монослой на поверхности воды, и в пленках ЛШ обусловлено взаимодействием катионов с порфириновым лигандом. Необходимо также отметить важный практический результат: пленки ЛШ обладают высокой стабильностью, их выдержка в воде не приводит к десорбции монослоев с поверхности подложки.

Выводы

В настоящей работе мы предлагаем новую стратегию сборки высокоорганизованных 2D-координационных сеток в монослоях Ленгмюра, основанную на использовании в качестве исходных тектонов не металлокомплексов тетрапиридил порфирина, а свободного порфиринового лиганда. В этом случае индуцированная катионами совершенная структура 2D

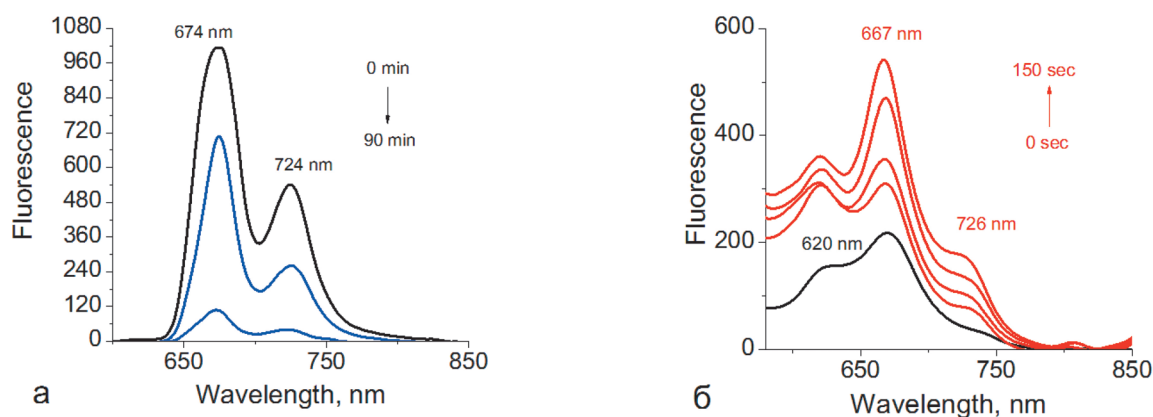


Рисунок 6. Спектры флуоресценции двенадцати- (а) и пяти- (б) слойных пленок ЛШ ТРур, перенесенных с поверхности водной субфазы (а) и 0.1 М водного раствора перхлората цинка (б) на поверхность кварца при $\pi=5$ мН/м. Пленки выдерживали 0, 60 и 90 мин в 0.1 М водном растворе перхлората цинка (а) и 0–150 с в воде при pH 5 (б).

мультипорфириновых ансамблей с “face-on” ориентацией макроциклов обеспечивается не только взаимодействиями катионов с периферийными группами лиганда, но и с его полостью. Сочетание термодинамического и спектрального методов позволило идентифицировать оба типа процессов комплексообразования в монослое. Совершенство планарной структуры 2D гибридных сеток в монослое зависит от типа катиона, используемого для их формирования, и увеличивается в ряду катионов $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)}$. Для монослоя ТРур при наличии катионов в субфазе наблюдается тушение флуоресценции. Этот монослой состоит в основном из МТРур, имеющего низкий квантовый выход флуоресценции, а вся наблюдаемая флуоресценция определяется лигандом, присутствующим в монослое в небольшом количестве, причем его доля контролируется процессом металлизации свободного основания. Полученные гибридные 2D координационные сетки с управляемой степенью металлизации макроцикла могут использоваться в качестве базового вторичного элемента многослойных МОК структур различных конструкций. Продемонстрирована близость структур монослоев на поверхности воды и сформированных из них методом Ленгмюра-Шефера многослойных ПОВМОК на твердой подложке. Индуцируемое катионами интенсивное тушение флуоресценции этих ПОВМОК и их стабильность в водной среде могут быть использованы для разработки оптических наносенсоров.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512.

Список литературы

References

1. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 734–777.
2. Czaja A., Trukhan N., Müller U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
3. Wang X.S., Ma S., Forster P.M., Yuan D., Eckert J., López J.J., Murphy B.J., Parise J.B., Zhou H.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7263–7266.
4. Schröder M. *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Vol. 293, Springer, **2010**.
5. Stavila V., Talin A., Allendorf M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.
6. Farrusseng D. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. John Wiley & Sons, **2011**.
7. Hu Z., Deibert B.J., Li J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815–5840.
8. Keskin S., Kızılel S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799–1812.
9. Götzhäuser A., Wöll C. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3201–3213.
10. Lu G., Hupp J.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
11. Zacher D., Shekhah O., Wöll C., Fischer R.A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418–1429.
12. Bradshaw D., Garai A., Huo J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2344–2381.
13. Zhuang J.-L., Terfort A., Wöll C. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 391–424.
14. Bétard A., Fischer R. A. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1055–1083.
15. Makiura R., Kitagawa H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3715–3724.
16. Motoyama S., Makiura R., Sakata O., Kitagawa H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640–5643.
17. Makiura R., Konovalov O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15931–15936.
18. Son, H.-J., Jin S., Patwardhan S., Wezenberg S.J., Jeong N.C., So M., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Schatz G.C., Snurr R.Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 862–869.
19. So M.C., Jin S., Son H.-J., Wiederrecht G.P., Farha O.K., Hupp J.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15698–15701.
20. Gao W.-Y., Chrzanowski M., Ma S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5841–5866.
21. Sharma C.K., Broker G.A., Huddleston J.G., Baldwin J.W., Metzger R.M., Rogers R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1137–1144.
22. Loschek R., Möbius D. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *151*, 176–182.
23. Schmehl R., Shaw G., Whitten D. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 549–552.
24. Seybold P.G., Gouterman M. *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *31*, 1–13.
25. Weinkauff J.R., Cooper S.W., Schweiger A., Wamser C.C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3486–3496.

26. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445.
27. Pavinatto F.J., Gameiro A., Hidalgo A., Dinelli L., Romualdo L., Batista A., Neto N.B., Ferreira M., Oliveira O. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5946–5952.
28. Natali M., Luisa A., Iengo E., Scandola F. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1842–1844.
29. Ruggles J.L., Foran G.J., Tanida H., Nagatani H., Jimura Y., Watanabe I., Gentle I.R. *Langmuir* **2006**, *22*, 681–686.
30. Qian D.-J., Nakamura C., Miyake J. *Langmuir* **2000**, *16*, 9615–9619.
31. Qian D.-J., Nakamura C., Miyake J. *Chem. Commun.* **2001**, 2312–2313.
32. Gregory B.W., Vaknin D., Gray J.D., Ocko B.M., Cotton T.M., Struve W.S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 502–508.
33. Satake A., Kobuke Y. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1679–1691.
34. Yang R., Li K., Wang K., Zhao F., Li N., Liu F. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 612–621.
35. Liu B., Qian D.-J., Huang H.-X., Wakayama T., Hara S., Huang W., Nakamura C., Miyake J. *Langmuir* **2005**, *21*, 5079–5084.
36. Splan K.E., Keefe M.H., Massari A.M., Walters K.A., Hupp J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 619–621.
37. Qian D.-J., Nakamura C., Miyake J. *Thin Solid Films* **2001**, *397*, 266–275.
38. Choudhury B., Weedon A.C., Bolton J.R. *Langmuir* **1998**, *14*, 6192–6198.

Received 21.11.2016

Accepted 07.12.2016