На правах рукописи

ЧАЩИХИН Олег Валентинович

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ С ФОТОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ – СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

02.00.04 – физическая химия, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Будыка Михаил Федорович**
Официальные оппоненты:	**Мельников Михаил Яковлевич** доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, главный научный сотрудник, заведующий кафедрой химической кинетики **Самохвалов Павел Сергеевич** кандидат химических наук Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г.Москва, старший научный сотрудник, руководитель группы нанохимии лаборатории нанобиоинженерии
Ведущая организация:	Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г.Москва

Защита состоится «__» _____ 201_ г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН: www.icp.ac.ru

Автореферат разослан «__»_____ 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.082.02
доктор химических наук Джабиев Таймураз Савельевич

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БМ, бензилмеркаптан; БМ-КТ, квантовые точки с оболочкой из бензилмеркаптана; ГНС, гибридная наносистема; ДПП, длинноволновая полоса поглощения; КТ и QD, квантовая точка; Л и L, лиганд; МГК, метод главных компонент; МПП, молярный показатель поглощения; НЧ, наночастица; ОК-КТ, квантовые точки с оболочкой из олеиновой кислоты; СХ, стирилхинолин; ФЛ, фотоактивный лиганд; ФС, фотостационарное состояние; FRET, ферстеровский индуктивно-резонансный перенос энергии; FWHM, полная ширина на уровне половинной амплитуды; φ_{tc} и φ_{ct}, квантовые выходы реакции транс-цис и цис-транс фотоизомеризации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Материалы, обладающие контролируемой люминесценцией, в частности на основе полупроводниковых нанокристаллов, являются перспективными как биологические и химические сенсоры, для флуоресцентной микроскопии, в качестве компонентов систем обработки и хранения информации. В последнее время активно исследуются управляемые гибридные наносистемы (ГНС), в которых неорганическая наночастица (НЧ) модифицирована за счет связывания с органическим лигандом (Л). НЧ, в частности, могут быть коллоидные полупроводниковые квантовые точки (КТ). Для закрепления на поверхности наночастицы лиганды должны содержать специальные «якорные» группы, чаще всего – гетероциклические или тиольные, а для возможности управления – специальные рецепторные группы, воспринимающие внешний сигнал. Управление свойствами таких гибридных наносистем осуществляют путем «переключения» органического функционального лиганда между (как минимум) двумя термодинамически стабильными состояниями. Переводя Л из одного состояния в другое при помощи внешнего воздействия, можно управлять свойствами гибридной системы в целом.

Особый интерес представляют системы с фотонным (оптическим) управлением, поскольку свойствами таких систем легко управлять при облучении светом, меняя длину волны действующего света, его интенсивность, время облучения. Однако число известных на сегодняшний день фотоуправляемых ГНС невелико и все они страдают от тех или иных недостатков – низкая фотостабильность (значительно ниже, чем у КТ и Л в свободном состоянии), слабая управляемость одним из путей переключения (например, при использовании в качестве Л производных спиропиранов) и т.д..

Как правило, свойства фотоуправляемых систем исследуются на бинарном уровне «0-1» или «включено-выключено». Не затрагиваются вопросы о кинетике фотолиза фотоактивного лиганда (ФЛ) в составе ГНС и о возможной зависимости квантового выхода реакции фотоизомеризации фотохрома и состава

фотостационарного состояния от присутствия других фотохромов. В то же время известно, что эффективность (Фёрстеровского) индуктивно-резонансного переноса энергии (FRET) в таких системах зависит от числа молекул лиганда в органической оболочке ГНС, и изомеризацию фотохрома используют для управления процессом FRET. Также не исследованной остается зависимость состава получаемых ГНС от условий синтеза.

Примеры существующих фотопереключаемых гибридных структур включают в себя структуры только на основе квантовых точек CdSe/ZnS, спектр излучения которых сдвинут в видимую область спектра, что делает невозможным их использование с органическими фотохромами, поглощающими в УФ области спектра. В качестве фотохромных лигандов используются производные азобензола, спиропирана и различных дитиенилэтенов. Недостатками систем на основе производных азобензолов и спиропиранов являются темновые (термические) реакции изомеризации, что приводит к нестабильности *цис*-изомеров азобензолов и мероцианиновых форм спиропиранов. В гибридных структурах на основе производных дитиенилэтенов происходит перенос электрона с наночастицы на лиганд, вызывая его необратимую деструкцию.

Таким образом, несомненно **актуальной** представляется разработка методик синтеза фотоуправляемых ГНС и исследование их фотохимических свойств.

Ранее было показано, что в качестве «переключателя» можно использовать производные 2-стирилхинолина (2-СХ), которые переходят из одного устойчивого состояния в другое под действием света и/или протона. Производные 2-СХ имеют два стабильных фотоизомера. Данный класс соединений не подвержен протеканию темновых реакций и является крайне перспективным для создания материалов с оптически контролируемой люминесценцией. В то же время, полосы поглощения и люминесценции полупроводниковых квантовых точек сульфида кадмия находятся в том же спектральном диапазоне, что и 2-СХ (коротковолновая видимая и ближняя УФ-области).

Целью исследования была разработка методик синтеза ГНС на основе полупроводниковых квантовых точек и фотохромных органических лигандов и исследование фотохимических и спектрально-люминесцентных свойств полученных ГНС.

Задачи.

1. Разработать методики синтеза гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек CdS и органических фотохромов - производных 2-стирилхинолина.
2. Изучить зависимость состава получаемых наносистем от условий синтеза.
3. Исследовать спектральные и фотохимические свойства полученных ГНС, в частности, кинетику обратимой реакции *транс-цис* фотоизомеризации фотоактивных лигандов, закрепленных на поверхности квантовых точек.

Научная новизна. Разработана новая, одностадийная методика синтеза ГНС на основе квантовых точек CdS и функциональных лигандов с тиольной якорной группой (метод «прямого синтеза» ГНС). Найдено, что при получении ГНС методом «прямого синтеза» среднее количество молекул СХ-лиганда в оболочке гибридной наносистемы экспоненциально зависит от относительной концентрации этого лиганда в исходной реакционной смеси; при синтезе наблюдаются эффект непропорциональности и кооперативный эффект. Для лиганда, содержащего в качестве фотоактивного мероцианиновый фрагмент – МЦ-лиганда – наблюдается линейная зависимость и критическая концентрация вхождения лиганда в оболочку ГНС. Впервые исследована кинетика фотолиза органических фотоактивных лигандов, закрепленных на поверхности КТ. Показано, что в составе ГНС сохраняются высокие квантовые выходы фотоизомеризации ФЛ. Независимо от числа молекул фотолиганда в оболочке ГНС, кинетика фотолиза подчиняется уравнению для фотолиза мономолекулярной системы (модельного фотохрома) с учетом поглощения КТ как инертной шторки. При длительном фотолизе ГНС происходит фототравление КТ. Показано, что фототравление КТ может являться методом прецизионного контроля размеров наночастиц CdS.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные зависимости состава гибридных систем от условий синтеза важны с точки зрения дизайна гибридных органо-неорганических структур с функциональными лигандами любого типа. Результаты исследования фотохимических свойств гибридных систем важны для понимания взаимодействия компонентов систем – неорганических полупроводниковых кристаллов и органических лигандов, синергетических эффектов, возникающих при их связывании в единую систему. Результаты исследования фотохимических свойств фотохромных лигандов в составе гибридных систем представляют интерес для понимания процессов, происходящих с функциональными лигандами, закрепленными на поверхности наночастиц, и их отличия от поведения «свободных» лигандов.

Методы исследования. Структуры синтезированных соединений подтверждены с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии. Полупроводниковые квантовые точки получены при помощи

высокотемпературного коллоидного синтеза при микроволновом или термическом нагреве. Для получения гибридных органо-неорганических систем использованы разработанная «одностадийная» методика, либо классическая методика «обмена лигандов». Спектральные свойства полученных соединений и систем изучены методами спектрофотометрии и стационарной и время-разрешенной спектрофлуориметрии. Для определения квантовых выходов реакции *транс-цис* фотоизомеризации «свободных» лигандов использованы стандартные методы экспериментальной фотохимии. Для определения квантовых выходов реакции *транс-цис* фотоизомеризации лигандов, закрепленных на поверхности КТ, предложена модель «КТ – инертная шторка».

Положения, выносимые на защиту.

1. Новый, одностадийный метод синтеза гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек CdS и органических лигандов.
2. Зависимости состава получаемых наносистем от условий синтеза.
3. Особенности протекания обратимой реакции *транс-цис* фотоизомеризации производных 2-стирилхинолина, закрепленных на поверхности наночастиц.

Степень достоверности и апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ученых советах Отдела Нанофотоники ИПХФ РАН, на конкурсе молодых ученых ИПХФ РАН на соискание премии им. С.М. Батурина (2016 г.), а также в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: XXV, XXVI, XXVII Симпозиумах «Современная химическая физика» (Туапсе, 20.09.2013 – 01.10.2013, 20.09.2014 – 01.10.2014, 20.09.2015-01.10.2015), Международных молодежных конференциях «Ломоносов-2014» и «Ломоносов-2015» (Москва, 07.04.2014 — 11.04.2014, 13.04.2015-17.04.2015), III Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 21.04.2014 – 25.04.2014), The 5th Virtual Nanotechnology Poster Conference «Nanoposter 2015», (on-line, 13.04.2015-19.04.2015), X Всероссийской конференции «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» (Юность, 12-15.10.2015).

Личный вклад автора. Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором совместно с научным руководителем д.х.н., проф. Будыкой М.Ф. обоснованы и поставлены задачи исследования и определены подходы к их решению, разработаны методики проведения экспериментов и процедуры обработки экспериментальных данных, предложены теоретические модели и интерпретированы все полученные экспериментальные результаты, сформулированы основные выводы и научные положения. Элементный анализ выполнен ст. инж. Гусевой Г.В. в АЦКП ИПХФ РАН. ИК-спектры зарегистрированы н.с., к.х.н. Баскаковой Ю.В. (ИПХФ РАН). ЯМР-спектры получены с.н.с., к.х.н. Черняком А.В. в АЦКП ИПХФ РАН. Масс-спектры

зарегистрированы совместно с с.н.с., к.х.н. Мартыненко В.М. (АЦКП ИПХФ РАН). Кинетические кривые затухания флуоресценции зарегистрированы н.с. Гаком В.Ю. (ИПХФ РАН). Автор выражает благодарность с.н.с., к.х.н. Гавришовой Т.Н. и н.с., к.х.н. Ли В.М. (ИПФХ РАН) за плодотворное обсуждение стратегий синтеза целевых органических соединений и помощь в их получении.

Публикации по теме диссертации. По теме работы опубликовано 4 статьи в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, а также 9 тезисов докладов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, пяти глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, выводов, заключения и списка цитируемой литературы (204 ссылки). Диссертационная работа изложена на 168 страницах машинописного текста и включает 60 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности исследования, формулировки цели и основных задач работы, научной новизны и практической ценности работы. Кроме того, во введении отражены личный вклад автора в работу, апробация работы, структура и объем диссертации.

Глава 1 содержит обзор литературы и состоит из четырех разделов. В первом разделе описаны свойства полупроводниковых коллоидных КТ. Далее рассмотрены методы синтеза КТ. Следующий раздел посвящен методам синтеза ГНС и протекающим в ГНС фотоиндуцированным процессам. Далее приведены примеры ГНС с переносом электрона или энергии между компонентами системы, отдельно рассмотрены фотоуправляемые ГНС. Заключение обзора содержит обоснование выбора исследованных в данной диссертационной работе соединений и ГНС и постановку задач.

В **главе 2** приведены используемые в работе материалы и оборудование, методики синтеза органических лигандов и подтверждающие их строение физико-химические характеристики, описаны методики синтеза КТ и ГНС. Кроме того, описаны процедуры расчета состава ГНС, методы измерения квантовых выходов люминесценции, расчета спектров поглощения *цис*-изомеров лигандов по методу Фишера и расчета квантовых выходов реакции обратимой *транс-цис* фотоизомеризации. В последнем разделе главы дано описание метода главных компонент.

Глава 3 состоит из двух разделов: в первом приведено исследование влияния координирующего лиганда на спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек CdS при микроволновом синтезе, во втором – исследование влияния ФЛ на состав ГНС при микроволновом синтезе. В конце главы приведено заключение.

Как правило, ГНС на основе полупроводниковых КТ получают путем функционализации предварительно полученных наночастиц путем обмена лигандов или самосборки вторичного покрывающего слоя КТ. Вместе с тем, известно, что уже при синтезе КТ могут быть получены НЧ, оболочка которых состоит из нескольких видов лигандов. Однако в литературе не отмечено получение ГНС, то есть КТ, оболочка которых состоит из лиганда-стабилизатора и функционального лиганда, путем непосредственного синтеза КТ с «комбинированной» оболочкой.

Среди разнообразных методов синтеза коллоидных КТ в последнее время все шире используется микроволновый (МВ) нагрев. Этот метод обеспечивает быстрый и равномерный (гомогенный) нагрев реакционной смеси, а варьирование времени МВ облучения позволяет контролировать размер, и, как следствие, спектрально-люминесцентные свойства КТ.

Для получения КТ со смешанной оболочкой, содержащей ФЛ, был выбран метод синтеза КТ при помощи микроволнового нагрева в ДМФА, так как он обеспечивает достаточно щадящий по отношению к органическим лигандам температурный режим синтеза. В качестве стабилизирующего лиганда использован бензилмеркаптан (БМ). КТ, полученные при помощи микроволнового нагрева и стабилизрованные бензилмеркаптаном, обозначены как БМ-КТ.

В **разделе 3.1** исследовано влияния концентрации координирующего (покрывающего) лиганда БМ на размер и спектрально-люминесцентные свойства КТ CdS при синтезе в условиях микроволнового нагрева. По мере роста мольной доли БМ в реакционной смеси происходит гипсохромный сдвиг и сужение полос поглощения образующихся КТ (рис. 1). Сужение полосы поглощения говорит о снижении полидисперсности полученных КТ. Показано, что оптимальным является мольное соотношение БМ:CdS = 1.5, при котором обеспечивается образование узкодисперсных нанокристаллов диаметром 2.4 нм, имеющих длинноволновую полосу поглощения с максимумом при 332 нм и полосу люминесценции при 450 нм с шириной на полувысоте 100 нм.

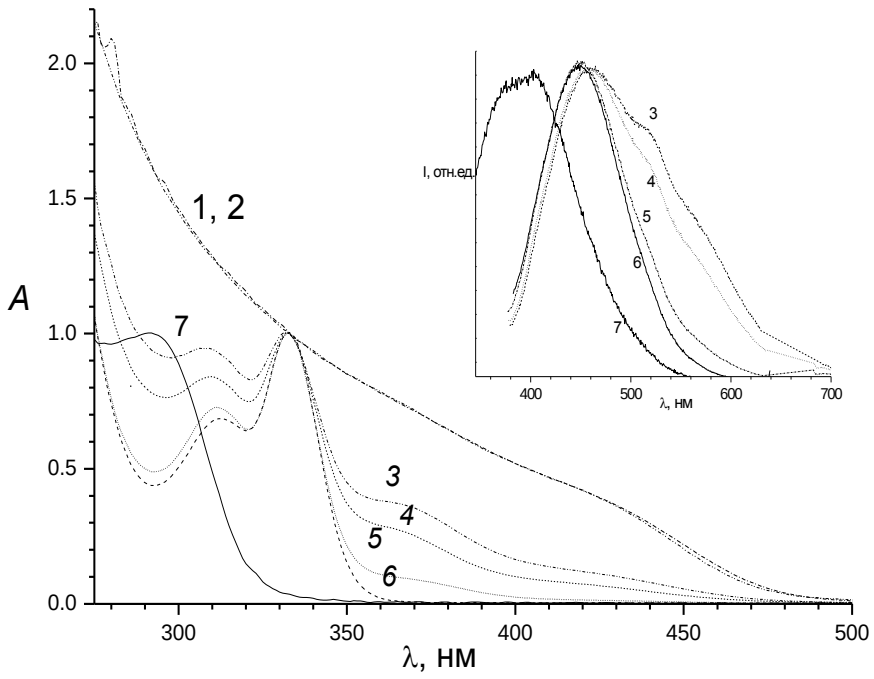
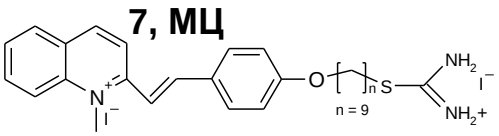
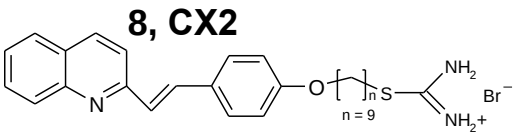


Рис. 1. Спектры поглощения КТ CdS, номер спектра соответствует номеру образца, спектры нормированы по максимуму (*3 – 7*) или по поглощению на длине волны 332 нм (*1, 2*). На вставке: спектры люминесценции КТ CdS. Мольное соотношение БМ:CdS составляет 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 и 2.0 для образцов 1-7, соответственно.

В **разделе 3.2** описана новая, одностадийная методика синтеза ГНС («прямой синтез» ГНС), позволяющая получать НЧ со смешанной оболочкой из лиганда-стабилизатора и функционального лиганда.

В предположении, что БМ и мероцианиновый и стирилхинолиновый лиганды МЦ (**7**) и СХ2 (**8**) могут образовывать смешанную оболочку НЧ, описанная в предыдущей главе методика синтеза КТ была модифицирована для получения ГНС.





Для получения ГНС сначала проводили in situ синтез лигандов МЦ (**7**) или СХ2 (**8**), после чего к реакционной смеси добавляли требуемые для получения КТ ацетат кадмия и БМ и подвергали необходимому для образования НЧ микроволновому нагреву. Путем варьирования относительного содержания *x* ФЛ в реакционной смеси $x = C_{ФЛ}/(C_{ФЛ}+C_{БМ})$, где C_i – концентрация соответствующего лиганда в исходной реакционной смеси, были синтезированы 2 ряда ГНС, табл.1: ГНС1-ГНС5 с СХ2 (8), и ГНС6-ГНС9 с МЦ(7). На рис. 2, *а* приведены спектры поглощения растворов в ДМФА ГНС с СХ-лигандом **8** и «свободных» ФЛ и КТ (полученных в идентичных условиях в отсутствие ФЛ). На рис. 2, *б* приведены соответствующие спектры для ГНС с МЦ-лигандом **7**. Максимум длинноволновой полосы поглощения (ДВПП) «свободной» КТ (без ФЛ в оболочке) находится на длине волны 333 нм, СХ-лиганда (8) – 360 нм, МЦ-лиганда (7) – 420 нм.

Из спектров поглощения ГНС ясно следует наличие в их составе ФЛ. Так, ДВПП СХ-лиганда **8** проявляется в спектрах ГНС1-ГНС3 как длинноволновое плечо, в спектрах ГНС4-ГНС5 как отдельная ДВПП с максимумом на длине волны 360 нм (рис. 2, *а*). Схожая картина наблюдается и для МЦ-содержащих ГНС. В этом случае, благодаря существенной разнице в положениях максимумов ДВПП КТ и МЦ-лиганда, присутствие органического фотохрома проявляется как отдельная ДВПП в спектрах всех ГНС (ГНС6-ГНС9, рис. 2, *б*). Наличие и ФЛ, и КТ в составе ГНС также следует из спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ГНС, а также ИК-спектров.

Таблица 1. Относительное содержание ФЛ в реакционной смеси при синтезе соответствующей ГНС.

Образец	*x* (ФЛ=СХ2)	Образец	*x* (ФЛ=МЦ)
ГНС-1	0.048	ГНС-6	0.091
ГНС-2	0.091	ГНС-7	0.130
ГНС-3	0.200	ГНС-8	0.167
ГНС-4	0.231	ГНС-9	0.231
ГНС-5	0.289		

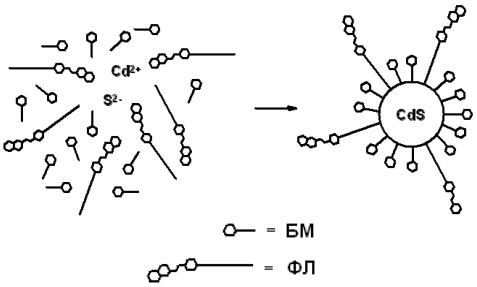


Схема 1. Схема синтеза ГНС1-9, соотношение размеров компонентов соответствует их реальным размерам

Во всех случаях при синтезе СХ- или МЦ-содержащих ГНС, ГНС1-ГНС5 и ГНС6-ГНС9, с увеличением относительной доли ФЛ в реакционной смеси ($x = C_{ФЛ}/(C_{ФЛ}+C_{БМ})$) происходит рост полосы поглощения ФЛ с составе полученной ГНС, рис. 2. В предположении, что спектры КТ и ФЛ не меняются при связывании этих компонентов в единую гибридную наносистему, исходя из молярных показателей поглощения (МПП) КТ и ФЛ было рассчитано среднее количество (*n*) ФЛ в оболочке КТ. Следует подчеркнуть, что это среднее значение *n*. При условии равновероятного встраивания БМ и ФЛ в оболочку КТ для таких систем применимо распределение Пуассона, согласно которому при $n = 1.1$ (ГНС2) в растворе содержится 33 % "пустых" КТ (без СХ-лиганда), 37% ГНС с одним СХ-лигандом, 20 % с двумя СХ-лигандами и т.д. При $n = 9.5$ (ГНС5) в растворе максимальна доля наносистем, содержащих 9 молекул фотоактивного лиганда – 13 %, а по 12 % наносистем содержат 8 и 10 молекул СХ-лиганда, соответственно. На рис. 3 показана зависимость *n* от *x* для каждого ряда ГНС.

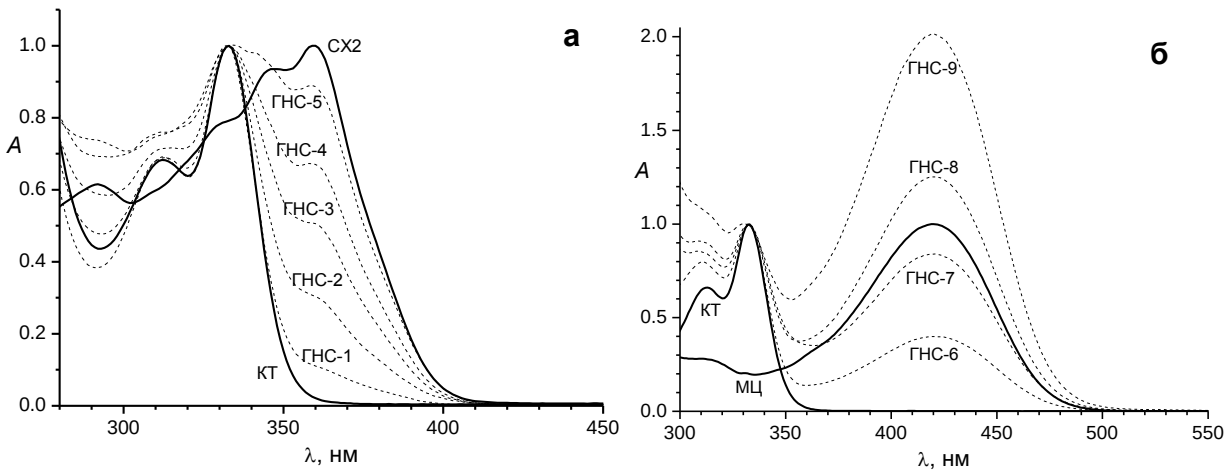


Рис. 2. *а* – спектры поглощения БМ-КТ CdS и ГНС 1-5 (нормированы на длине волны 333 нм), CX2 (нормирован на 360 нм); *б* – спектры поглощения БМ-КТ CdS и ГНС 6-9 (нормированы на длине волны 333 нм), МЦ (нормирован на 420 нм)

Найдено, что при «прямом синтезе» ГНС с CX2-лигандом среднее количество молекул лиганда в оболочке гибридной наносистемы экспоненциально зависит от относительной концентрации этого лиганда в исходной реакционной смеси; при синтезе наблюдаются эффект непропорциональности и кооперативный эффект. Для ГНС с МЦ-лигандом наблюдается линейная зависимость и критическая концентрация вхождения лиганда в оболочку ГНС (рис. 3).

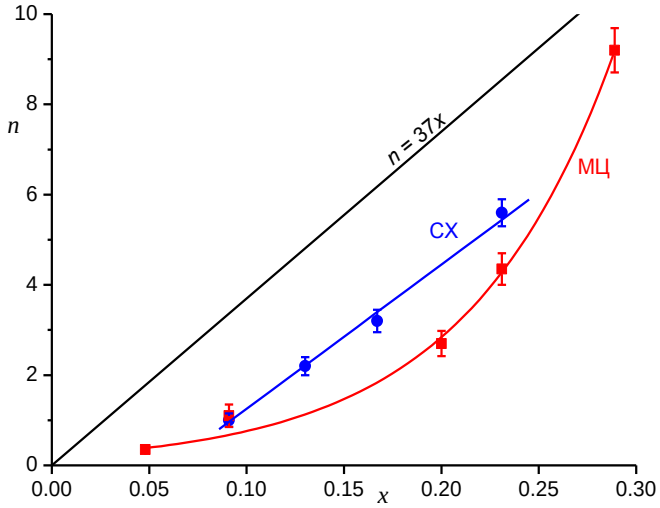
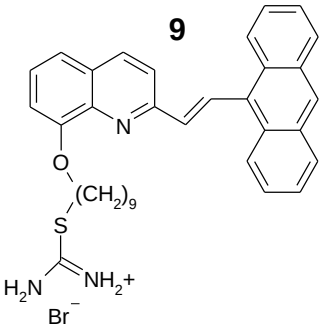


Рис. 3. Среднее количество молекул ФЛ (n) в оболочке ГНС в зависимости от относительной концентрации x ФЛ в реакционной смеси, экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые (см. текст). Теоретическая зависимость $n = 37x$ при условии равновероятного встраивания БМ и ФЛ в оболочку КТ и плотной упаковки лигандов на поверхности НЧ.

Предположено, что вхождение лигандов в оболочку КТ при синтезе является не термодинамически равновесным, а кинетически контролируемым, и определяется активацией молекул соответствующего лиганда под действием микроволнового излучения. В этом случае различие в структуре двух типов лигандов – БМ и ФЛ – приводит к различной степени их активации, связанной с дипольным моментом молекулы. Разная степень активации лигандов приводит к нарушению условия равновероятного встраивания их в оболочку растущей КТ. Нужно отметить, что модель кинетически контролируемого процесса формирования органической оболочки ГС может объяснить эффект непропорциональности, но не объясняет кооперативный эффект. Этот эффект, по всей видимости, связан с взаимодействием

СХ-лигандов между собой, которое проявляет себя при увеличении концентрации лиганда.

Подобный одностадийный способ получения ГНС имеет, однако, ряд ограничений. Так, функциональные лиганды должны быть устойчивы в условиях образования НЧ, что не всегда возможно, особенно при проведении синтеза КТ в высококипящих растворителях (октадецен, TOP/TOPO и др.). Кроме того, остается открытым вопрос о возможности наращивания полупроводниковой оболочки на полученное нанокристаллическое «ядро» ГНС и сохранении при этом функционального лиганда в составе системы.



Метод обмена лигандов является наиболее распространенным способом получения ГНС, предоставляет значительную синтетическую «гибкость» и позволяет получать ГНС в очень мягких условиях – путем смешения избытка функционального лиганда (обладающего необходимой якорной группй) и КТ.

<u>Глава 4</u> содержит два раздела и посвящена получению ГНС методом обмена лигандов. Для получения ГНС были синтезированы КТ CdS типа «ядро» с оболочкой из олеиновой кислоты (ОК-КТ). На рис. 4 показаны спектры поглощения некоторых синтезированных ОК-КТ. Для получения ГНС на основе СХ-лиганда **3** (ГНС-А) использовали КТ-А, для получения ГНС на основе МЦ-лиганда **7** (ГНС-Б) использовали КТ-Б, для получения ГНС на основе лиганда **9** испольщовали КТ-В.

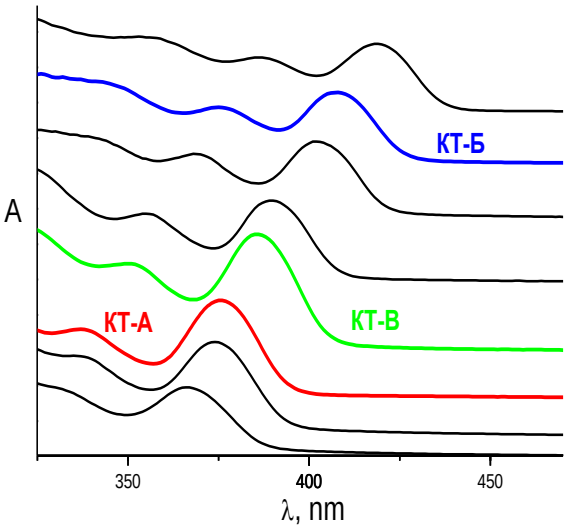
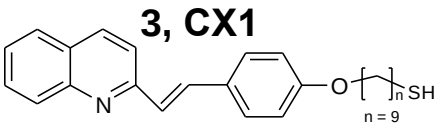


Рис. 4. Спектры поглощения ОК-КТ, полученных путем высокотемпературного коллоидного синтеза, в том числе КТ-А, КТ-Б и КТ-В.

Спектральные свойства ГНС, полученных методом обмена лигандов, являются суперпозицией спектральных свойств компонентов системы – ФЛ и КТ. В случае ГНС-Б и ГНС-В наблюдается тушение люминесценции КТ фотоактивным лигандом по FRET-механизму.



В **разделе 4.1** приведены спектральные характеристики КТ-А, СХ-лиганда **3** и ГНС-А в хлороформе, подтверждающие присоединение фотоактивного лиганда к квантовой точке. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции ГНС-А содержат полосы как КТ-А, так и ФЛ **3**. Среднее количество ФЛ в оболочке ГНС-А, рассчитанное на основе спектров поглощения КТ, ФЛ и ГНС, составляет n = 3.8.

Раздел 4.2. посвящен описанию характеристик ГНС с переносом энергии – ГНС-Б и ГНС-В. Приведены спектральные характеристики КТ-Б и КТ-В, лигандов **7** и **9**, а также ГНС-Б и ГНС-В в хлороформе, подтверждающие присоединение фотоактивного лиганда к квантовой точке.

На рис. 5 представлены соответствующие спектры для ГНС-Б. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции ГНС-Б содержат полосы как КТ-Б, так и ФЛ **7**. Среднее количество ФЛ в оболочке ГНС-Б, рассчитанное на основе спектров поглощения КТ, ФЛ и ГНС, составляет n = 2.0.

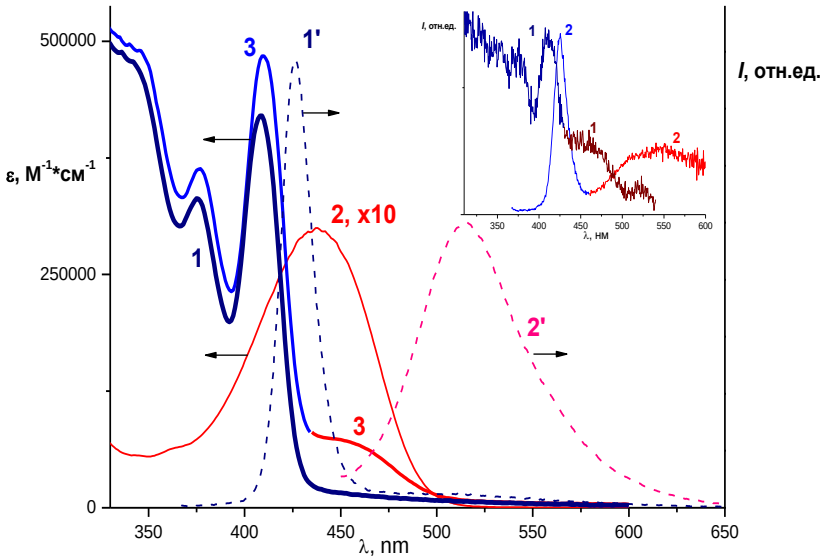


Рис. 5. Спектры поглощения в хлороформе *1* – КТ-Б, *2* – МЦ-лиганда **7**, *3* – ГНС-Б (полосы КТ-Б и МЦ-лиганда отмечены синим и красным, соответственно); люминесценции *1'* – КТ-Б (возбуждение на 357 нм), *2'* – МЦ-лиганда **7**; на вставке спектры *1* – люминесценции (возбуждение на 357 нм) и *2* – возбуждения люминесценции (наблюдение на 550 нм) ГНС-Б.

В случае ГНС-Б и ГНС-В наблюдается тушение люминесценции КТ фотоактивным лигандом по FRET-механизму. Присоединение фотоактивного лиганда к квантовой точке и FRET-механизм тушения люминесценции КТ МЦ-лигандом подтверждаются данными время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Кривая затухания люминесценции свободного МЦ-лиганда **7** аппроксимируется моноэкспоненциальной зависимостью, время жизни люминесценции составляет 0.17 нс. Кривая затухания люминесценции свободной КТ-Б аппроксимируется биэкспоненциальной зависимостью, времена жизни составляют τ_s = 1.87 и τ_L = 22.75 нс. При этом, в составе ГНС-Б время жизни люминесценции МЦ-лиганда возрастает до 0.81 нс, а времена жизни люминесценции КТ падают до значений τ_s = 1.07 и τ_L = 15.33 нс, что однозначно говорит о тушении люминесценции КТ МЦ-лигандом по FRET-механизму.

<u>Глава 5</u> посвящена исследованию фотохимических свойств ГНС, полученных как методом обмена лигандов, так и «прямого» синтеза, в зависимости от числа фотоактивных лигандов в оболочке ГНС. Глава содержит четыре раздела, включающие в себя описание фотохимических свойств свободных КТ и ФЛ, ГНС на основе БМ-КТ и ОК-КТ, исследование кинетики фотолиза ФЛ в свободной форме и в составе ГНС, а также фотопереключение люмиесцентных свойств ГНС. **Раздел 5.1** посвящен фотохимическим свойствам свободных ФЛ и КТ. Лиганды СХ и МЦ типа, а также гибридные системы ГНС1-ГНС9, ГНС-А и ГНС-Б содержат

фотоактивный стирилхинолиновый фрагмент (в нейтральной или заряженной формах), который способен подвергаться реакции обратимой фотоизомеризации между *транс*- (*E*) и *цис*- (*Z*) изомерами.

Фотолиз свободных СХ-лигандов (соединения **2**, **3** и **8**) и МЦ-лигандов (соединения **4** и **7**) протекал аналогично фотолизу других производных стирилхинолина (таких как 2-(4-метоксистирил)хинолин, MeOSQ) в других растворителях.

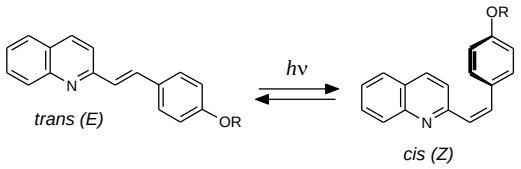
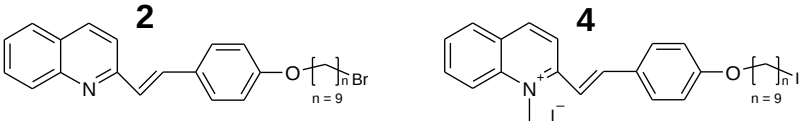


Схема 2. Фотоизомеризация СХ-фрагмента.

Фотолиз лигандов проводили в тех же растворителях, что и полученных с использованием данных лигандов ГНС. Так, фотолиз соединений **2**, **4**, **7** и **8** был проведен в ДМФА, соединений **3** и **7** – в хлороформе. Фотолиз СХ-лигандов проводили светом с длинами волн 313 и 365 нм для соединения **3**, 316 и 370 нм для остальных. Фотолиз МЦ-лигандов проводили светом с длинами волн 408 и 462 нм. Во всех случаях по мере фотолиза уменьшалось поглощение *транс*-изомера в ДВПП, а симбатный рост поглощения *цис*-изомера в коротковолновой области (~ 230 нм) в данном случае перекрывался поглощением растворителя (ДМФА и хлороформа). Спектральные изменения прекращались после достижения фотостационарного состояния (ФС). На рис. 6 представлены характерные спектральные изменения при фотолизе на примере фотолиза соединения **3** (СХ-лиганд) в хлороформе и **4** (МЦ-лиганд) в ДМФА.



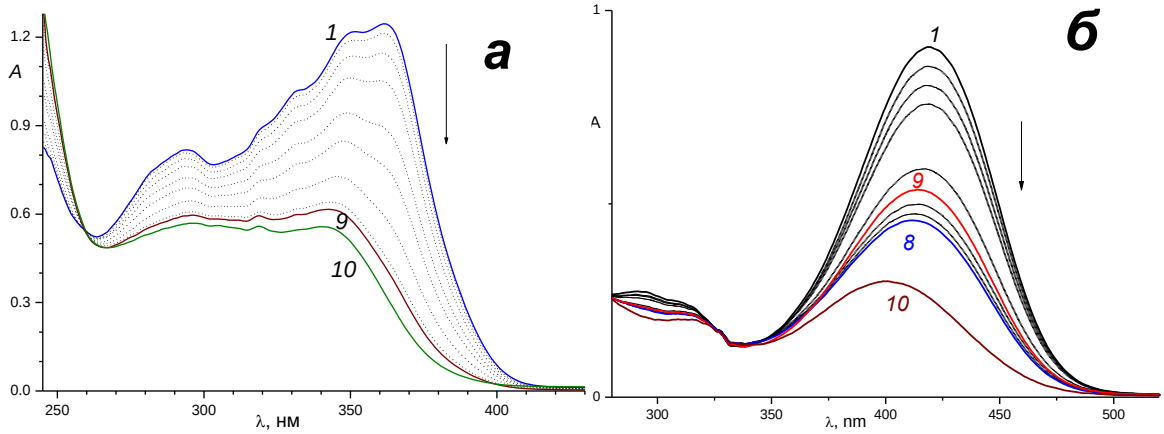


Рис. 6. *а* - Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-изомера СХ-лиганда 3 в хлороформе светом длиной волны 365 нм, интенсивность 1.9×10^{-9} Эйнштейн см$^{-2}$ с$^{-1}$, время фотолиза (1 – 9): 0, 5, 15, 30, 60, 90, 150, 270, 600 с; (10) спектр *цис*-изомера, рассчитанный по методу Фишера. *б* - спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-изомера МЦ-лиганда 4 в ДМФА светом длиной волны 462 нм, интенсивность 1.6×10^{-9} Эйнштейн см$^{-2}$ с$^{-1}$, время фотолиза (1 – 8): 0, 5, 15, 30, 90, 270, 870, 3750 с, 8 – спектр фотостационарного состояния ФС-462; (9) спектр фотостационарного состояния, полученного при облучении светом длиной волны 408 нм в течение 1200 с; (10) спектр *цис*-изомера, рассчитанный по методу Фишера.

В таблице 2 представлены квантовые выходы реакций *транс-цис* и *цис-транс* фотоизомеризации свободных лигандов, а также рассчитанные по методу Фишера доли *цис*-изомера ($\alpha_{h\nu}$) в фотостационарных состояниях. Квантовые выходы СХ-лигандов **2** и **8**, отличающихся только функциональной группой на конце полиметиленовой цепочки, совпадают в пределах ошибки измерения (±20 %), что говорит о независимости реакции фотоизомеризации от заместителя на противоположном от стирилхинолинового ядра конце цепочки. Квантовый выход СХ-лиганда **3** в хлороформе меньше, а **2** и **8** в ДМФА – близок к значениям для модельного соединения 2-(4-метоксистирил)хинолина (MeOSQ) в этаноле, 0.46 и 0.46, соответственно, что связано со сменой растворителя. Составы фотостационарных смесей не зависят ни от функциональной группы на конце полиметиленовой цепочки, ни от растворителя, таблица 2.

Таблица 2. Квантовые выходы *транс-цис* (φ_{tc}) и *цис-транс* (φ_{ct}) фотоизомеризации свободных СХ- и МЦ-лигандов (±20 %).

Тип лиганда	Соединение, растворитель	$\alpha_{h\nu 1}$	$\alpha_{h\nu 2}$	$\varphi_{trans\text{-}cis}$	$\varphi_{cis\text{-}trans}$
СХ	MeOSQ, этанол*	0.67	0.85	0.46	0.46
	3, хлороформ*	0.62	0.86	0.21	0.20
	2, ДМФА**	0.66	0.85	0.48	0.41
	8, ДМФА**	0.64	0.85	0.46	0.46
МЦ	**4**, ДМФА***	0.58	0.71	0.34	0.75
	7, ДМФА***	0.54	0.74	0.26	0.73
	7, хлороформ***	0.52	0.73	0.21	0.69

* $h\nu 1$ = 313 нм, $h\nu 2$ = 365 нм.** $h\nu 1$ = 316 нм, $h\nu 2$ = 370 нм. *** $h\nu 1$ = 408 нм, $h\nu 2$ = 462 нм.

При увеличении размера фотоактивного фрагмента (лиганд **9**) сохраняется способность к обратимой реакции *транс-цис*-фотоизомеризации. При фотолизе **9** в хлороформе относительное содержание *цис*-изомера составляет 44 % для ФС370 и 64 % для ФС408.

Для проверки фотостабильности свободных БМ-КТ был проведен их фотолиз светом с разными длинами волн. При облучении растворов в ДМФА светом с длинами волн 408 и 462 нм не наблюдалось каких-либо спектральных изменений, так как в этой области КТ не поглощают свет. При облучении светом с длинами волн 313 и 365 нм наблюдалось падение оптической плотности в максимуме поглощения, уширение длинноволновой полосы поглощения (первого экситонного пика) и рост фона, что свидетельствовало о постепенной деструкции КТ и ухудшении распределения частиц по размерам.

В отличие от БМ-КТ, ОК-КТ (стабилизированные олеиновой кислотой) являются достаточно фотостабильными на временах сравнимых со временем протекания реакции *транс-цис* фотоизомеризации фотохромных СХ- и МЦ-лигандов. Тем не менее, при длительном фотолизе наблюдается фототравление ОК-КТ – происходит гипсохромное смещение положения экситонного пика (длинноволновой полосы поглощения), рис. 7. При этом сохраняется FWHM пика, а наблюдаемое уменьшение оптической плотности происходит соразмерно падению МПП КТ (МПП является размерно-зависимой величиной).

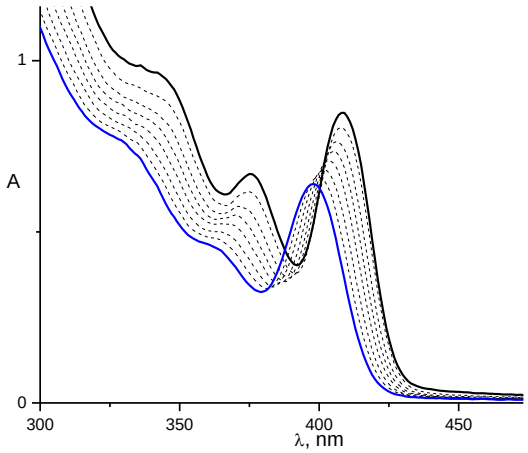


Рис. 7. Спектральные изменения при облучении раствора КТ-Б в хлороформе светом 408 нм (времена облучения 0, 1800, 5400, 9000, 13320, 18720, 24600, 31140 с).

В **разделе 5.2** приведено исследование фотохимических свойств ГНС на основе различных КТ. В **разделе 5.2.1** приведено исследование фотохимических свойств функционализированных СХ-лигандом ГНС с оболочкой из бензилмеркаптана (ряд ГНС1-ГНС5) на примере ГНС2 и ГНС5, для которых рассчитанное среднее содержание (*n*) СХ-лигандов в органической оболочке КТ составляет 1.1 и 9.5, соответственно. Фотохимические свойства функционализированных МЦ-лигандом ГНС с оболочкой из бензилмеркаптана (ряд ГНС6-ГНС9) исследовали на примере ГНС6 и ГНС9 (*n* составляет 1.0 и 5.6, соответственно). Фотолиз проводили в ДМФА.

На рис. 8 представлены спектральные изменения, наблюдаемые при облучении ГНС5 светом длиной волны 370 нм, на вставке показана кинетика изменения оптической плотности на длинах волн облучения. При облучении ГНС2 наблюдается аналогичная картина. При фотолизе светом 370 нм можно выделить два диапазона: вначале идет быстрая реакция, связанная, очевидно с фотоизомеризацией СХ-фотохрома, кинетическая кривая выходит на плато квази-ФС. При дальнейшем фотолизе ГНС происходит медленное общее уменьшение оптической плотности, связанное с фототравлением квантовой точки, при исчерпывающем фотолизе характерная полоса поглощения КТ в области 330 нм полностью исчезает.

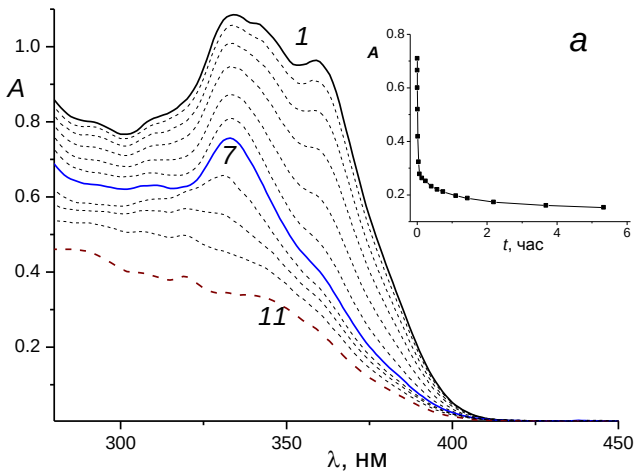


Рис. 8. Спектральные изменения, при облучении ГНС5 в ДМФА светом 370 нм, интенсивность 1.1×10^{-9} Эйнштейн $см^{-2}$ $с^{-1}$, время фотолиза 0 (*1*), 5 (*2*), 15 (*3*), 30 (*4*), 60 (*5*), 120 (*6*), 480 (*7*), 1440 (*8*), 2640 (9), 5160 (10), 19200 с (11). Вставка: кинетика фотолиза на длинах волн облучения.

При фотолизе светом 316 нм скорость фототравления КТ сравнима со скоростью фотолиза лиганда, поскольку спектральные изменения происходят равномерно по всему диапазону длин волн и на кинетической кривой отсутствуют явные изломы. Как показали модельные исследования, фотодеструкция КТ не связана с присутствием СХ-лиганда в оболочке ГНС. При тех же временах фотолиза «чистой» КТ, с оболочкой только из БМ-лиганда, наблюдались спектральные изменения, аналогичные показанным на рис. 8: уменьшение полосы поглощения КТ с одновременным её уширением и сдвигом в коротковолновую область.

Сходные черты и различия в фотохимическом поведении ГНС5 при фотолизе светом разной длиной волны отчетливо видны при анализе спектральных изменений с помощью МГК, рис. 9. Очевидно, что прямолинейные начальные участки на обоих графиках характеризуют реакцию фотоизомеризации СХ-фотохрома, а излом на кривых соответствует моменту достижения квази-ФС, когда прекращаются спектральные изменения, связанные с фотоизомеризацией лиганда и становятся заметными изменения, связанные с фотодеструкцией КТ. Сравнение графиков показывает, что спектральные изменения в обоих случаях схожи, но при облучении светом 370 нм (график *1*) вначале более селективно идет реакция (только) фотоизомеризации, а при облучении светом 316 нм (график *2*) уже на ранних стадиях видна деструкция КТ. Более короткий прямолинейный участок до достижения квази-ФС на кривой *2* объясняется меньшим вкладом лиганда в поглощение на длине волны 316 нм.

Для подтверждения тезиса о том, что начальные спектральные изменения при облучении ГНС светом 370 нм обусловлены именно реакцией фотоизомеризации лиганда, с помощью МГК были обработаны в общем базисе данные по фотолизу свободного СХ-лиганда и обеих наносистем, ГНС2 и ГНС5, рис. 10, графики *1*, *2* и *3*, соответственно. Видно, что начальные прямолинейные участки на кривых *2* и *3* практически параллельны прямой *1*, что свидетельствует о том, что во всех случаях происходят однотипные спектральные изменения, связанные с протеканием реакции фотоизомеризации СХ-фотохрома. На глубоких стадиях фотолиза, после излома на кривых *2* и *3*, когда начинается разложение КТ, также наблюдаются

однонаправленные спектральные изменения, то есть для обеих ГНС продукты фотодеструкции имеют близкие спектральные характеристики.

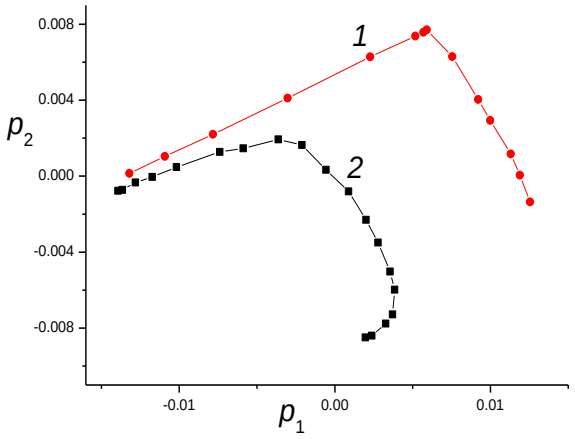


Рис. 9. Анализ методом главных компонент спектральных изменений, происходящих при фотолизе ГНС5 светом (*1*) 370 нм, (*2*) 316 нм; экспериментальные спектры представлены в базисе двух первых сингулярных векторов p_1 и p_2.

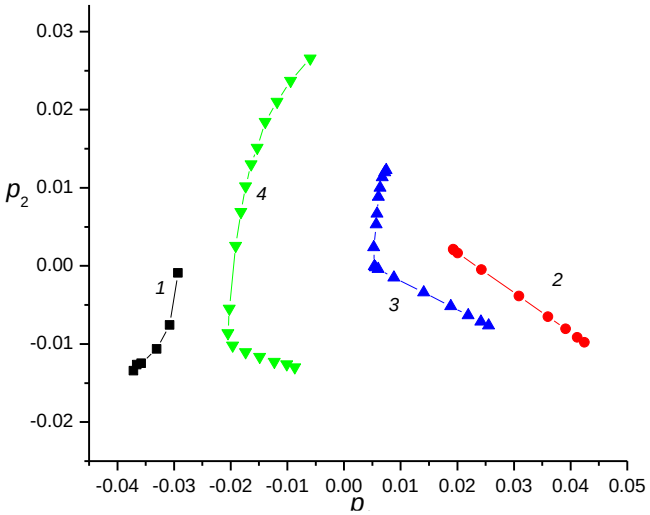


Рис. 10. Анализ методом главных компонент спектральных изменений, происходящих при фотолизе светом с длиной волны 370 нм: (*1*) свободной БМ-КТ, (2) свободного СХ-лиганда, (3) ГНС5, (4) ГНС2; экспериментальные спектры представлены в базисе двух первых сингулярных векторов p_1 и p_2.

При фотолизе МЦ-содержащих ГНС6 и ГНС9 происходит медленное падение полосы поглощения лиганда ниже полосы поглощения *цис*-изомера, что, судя по всему, связано с разложением фотохромного лиганда.

В **разделе 5.2.2** приведено исследование фотохимических свойств ГНС на основе КТ, стабилизированных олеиновой кислотой (ГНС-А и ГНС-Б), в хлороформе. При фотолизе СХ-содержащей гибридной системы ГНС-А происходит реакция фотоизомеризации лиганда до достижения фотостационарного состояния (ФС, рис. 11), спектральные изменения схожи со спектральными изменениями при фотолизе свободного лиганда – по мере фотолиза уменьшалось поглощение *транс*-изомера в ДВПП. Спектральные изменения прекращались после достижения фотостационарного состояния (ФС). При фотолизе МЦ-содержащей гибридной системы ГНС-Б светом с длинами волн 462 и 408 нм (рис. 12) происходит полное исчезновение полосы поглощения МЦ-лиганда, что, очевидно, говорит о деструкции фотохрома. При фотолизе ГНС-Б светом с длинной волны 408 нм после исчезновения полосы поглощения МЦ-лиганда наблюдаются те же изменения, что и при фотолизе чистой КТ светом 408 нм, то есть происходит фототравление КТ.

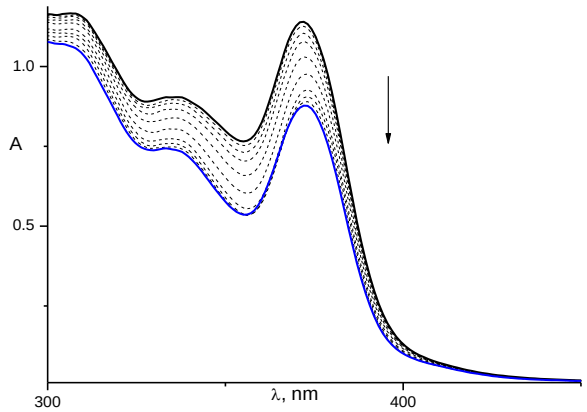


Рис. 11. Фотолиз ГНС-А светом с длиной волны 365 нм. Время достижения фотостационарного состояния 660 с, интенсивность света 1.75×10^{-9} Эйнштейн*см$^{-2}$*с$^{-1}$.

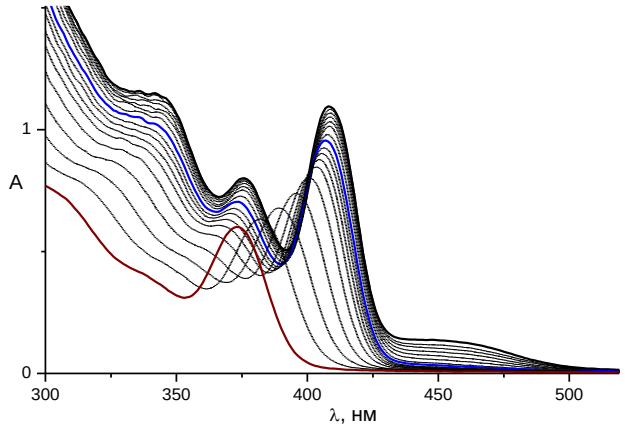


Рис. 12. Фотолиз ГНС-Б в хлороформе светом с длиной волны 408 нм, интенсивность 7.76×10^{-9} Эйнштейн*см$^{-2}$*с$^{-1}$, времена фотолиза 0, 5, 15, 30, 60, 120, 300, 600, 1200, 1800, 2700, 3900, 6300, 9900, 13500, 17100, 23160 с.

Раздел 5.3. посвящен исследованию кинетики фотолиза ФЛ – в свободной форме, и в составе ГНС. Как было показано в разделе 5.1 стирилхинолиновый фрагмент ФЛ способен подвергаться реакции обратимой фотоизомеризации между *транс*- (*E*) и *цис*- (*Z*) изомерами (схема 2). Кинетика изменения оптической плотности (*A*) раствора при облучении реакционной смеси в данном случае определяется следующим дифференциальным уравнением

$$\frac{dA}{dt} = -(1-10^{-A})I_0\frac{1}{A}(\varepsilon_t - \varepsilon_c)(A_t\varphi_{tc} - A_c\varphi_{ct}) \quad \textbf{(1)}$$

В тоже время, для ГНС QD$(E)_N$ необходимо записать N реакций $(E) \rightarrow (Z)$ и столько же обратных реакций $(Z) \rightarrow (E)$, то есть получаем систему из $2N$ дифференциальных уравнений, содержащую $2N$ квантовых выходов, которые необходимо определить. Эту систему можно существенно упростить, если учесть, что скорость превращения конкретного фотохрома пропорциональна доле света, поглощенного этим фотохромом (в отсутствие переноса энергии между фотохромами в оболочке ГНС), а эта доля равна отношению МПП фотохрома к МПП всей ГНС. Кроме того, в качестве первого приближения, примем, что для всех наносистем QD$(E)_{N-m}(Z)_m$, независимо от значений N и m, квантовые выходы однотипных реакций имеют одинаковое значение, φ_{tc} для реакции *транс-цис* фотоизомеризации $(E) \rightarrow (Z)$ и φ_{ct} для реакции цис-транс фотоизомеризации $(Z) \rightarrow (E)$. Таким образом, в общем случае фотолиз наносистемы, содержащей N фотохромов, определяется системой из N дифференциальных уравнений для концентрации каждой ГНС QD$(E)_{N-m}(Z)_m$ плюс уравнение материального баланса. Даже в предположении, что квантовые выходы однотипных реакций имеют одинаковое значение, их расчет требует оптимизации слишком большого числа параметров (концентраций всех компонентов реакционной смеси). В предположении, что на начальных участках фотолиза до достижения квази-ФС фотоизомеризация каждого фотохрома в ГНС происходит независимо, КТ можно

рассматривать как инертную шторку, поглощение которой (A_{QD}) не меняется и его необходимо добавить к поглощению *транс*- и *цис*-изомеров лиганда. Оптическая плотность раствора в таком случае определяется уравнением (2):

$$A = A_t + A_c + A_{QD} \quad \textbf{(2)}$$

Учитывая, что A_{QD} = const, кинетика фотолиза ГНС QDL_N в таком случае будет определяться тем же дифференциальным уравнением (1), что и для свободного лиганда.

Из полученных нами данных по фотолизу «чистой» БМ-КТ и гибридных наносистем коротковолновым светом можно оценить, что квантовый выход фотодеструкции БМ-КТ составляет порядка 0.01, то есть существенно меньше, чем квантовый выход фотоизомеризации СХ-лиганда. Именно поэтому вкладом реакции фотодеструкции КТ на ранних стадиях фотолиза БМ-ГНС можно пренебречь (а поглощение КТ учесть как инертную шторку), и кинетика изменения оптической плотности подчиняется уравнению 1. При этом ОК-КТ стабильны во всем диапазоне времен фотолиза лиганда.

На рис. 13 показана аппроксимация экспериментальных данных по фотолизу СХ-содержащих систем ГНС2 и ГНС5 (*а*) и ГНС-А (*б*) оптимизированными кривыми, рассчитанными по уравнению 1 с учетом уравнения 2, при этом для свободного лиганда учитывался весь диапазон времени, а для ГНС – только начальный диапазон времени до достижения квази-ФС (характеризующий реакцию *транс-цис* фотоизомеризации). Видно, что модель «квантовая точка – инертная шторка» адекватно описывает кинетику фотоизомеризации. Найденные значения квантовых выходов фотоизомеризации фотоактивных лигандов приведены в таблице 3.

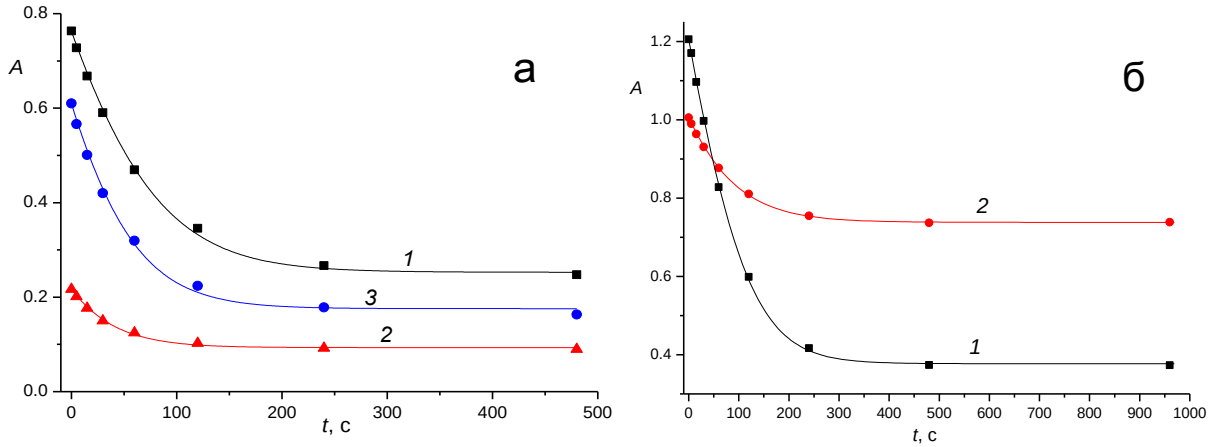


Рис. 13. Кинетика изменения оптической плотности на длине волны облучения *а* – 370 нм при фотолизе: *1* – свободного СХ-лиганда **8**, *2* – ГНС2, *3* – ГНС5 (для наглядности кривая опущена по оси ординат на 0.1) в ДМФА; *б* – 365 нм при фотолизе: *1* – свободного СХ-лиганда **3**, *2* – ГНС-А в хлороформе; экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые, рассчитанные по уравнению 1 (с учетом уравнения 2 для ГНС).

Из таблицы 3 видно, что квантовые выходы *транс-цис* фотоизомеризации (φ_{tc}) лиганда в пределах ошибки измерения не меняются при вхождении СХ-лиганда в оболочку ГНС независимо от типа оболочки КТ и растворителя, а также числа

лигандов в составе ГНС. Квантовые выходы обратной реакции *цис-транс* фотоизомеризации (φ_{ct}) заметно увеличиваются в ГНС. Учитывая гибкость полиметиленовой цепочки, можно предположить, что увеличение φ_{ct} связано со стерическими затруднениями, которые создает органическая оболочка ГНС для неплоского *цис*-изомера СХ-лиганда. В случае ГНС, исследованных в данной работе, кинетические кривые фотолиза хорошо аппроксимируются одним уравнением для обратимой *транс-цис* фотоизомеризации, из чего можно сделать вывод, что скорости реакций (квантовые выходы фотоизомеризации) для всех фотохромов в составе этих ГНС одинаковы, то есть квантовый выход фотоизомеризации конкретного СХ-лиганда не зависит от изомерного состояния остальных лигандов.

Таблица 3 Квантовые выходы *транс-цис* (φ_{tc}) и *цис-транс* (φ_{ct}) фотоизомеризации СХ-лиганда в свободном виде и в составе ГНС при фотолизе светом 370 нм (±20 %).

Образец	Тип КТ ГНС	Растворитель	φ_{tc}	φ_{ct}
СХ2-лиганд	-	ДМФА	0.46	0.46
ГНС2	БМ-КТ		0.45	0.78
ГНС5			0.47	0.74
СХ1-лиганд	-	Хлороформ	0.21	0.20
ГНС-А	ОК-КТ		0.19	0.39

Таким образом, исследование фотохимических свойств ГНС с ядрами из КТ CdS, окруженных различной органической оболочкой, содержащей от 1 до 10 молекул фотохромного лиганда – производного стирилхинолина (СХ), показало, что в составе ГНС СХ-лиганд сохраняет высокие квантовые выходы фотоизомеризации. На ранних стадиях фотолиза, независимо от числа молекул СХ-лиганда в оболочке наносистемы, кинетика фотолиза подчиняется уравнению для фотолиза мономолекулярной системы с учетом поглощения квантовой точки как инертной шторки. При длительном фотолизе ГНС происходит фототравление КТ.

В **разделе 5.4.** показана возможность фотопереключения люминесцентных свойств ГНС-А и ГНС-В. ФС, полученные при облучении фотоактивных лигандов **СХ** и **9** светом разной длиной волны, имеют разное содержание *транс*-изомера ФЛ. При этом *цис*-изомеры данных лигандов не обладают люминесценцией. Помимо этого, *цис*-изомеры также имеют значительно меньшее значение МПП в длинноволновой области, нежели *транс*-изомеры. Следовательно, чем больше содержание *цис*-изомера в ФС, тем меньше эффективность тушения люминесценции КТ. Облучение светом различной длины волны было использовано для управления каналами излучения ГНС-А и ГНС-В.

Как следует из расчетов по методу Фишера, относительное содержание *цис*-изомера СХ-лиганда в ФС365 больше, чем в ФС313, 86 % и 62 %, соответственно. «Обогащенное» *транс*-изомером ФС313 было использовано в качестве исходного состояния ГНС-А для моделирования работы фотоперелючателя. В ФС313 излучение на длине волны 420 нм, относящееся преимущественно к лиганду, преобладало над излучением квантовой точки на длине волны 537 нм, рис. 14, графики 1 и 2. При облучении светом 365 нм доля *транс*-изомера лиганда уменьшалась, приводя к уменьшению его излучения на длине волны 420 нм (рис. 14, график 1), и преобладающим оказывалось излучение квантовой точки на длине волны 537 нм, (рис. 14, график 2). Последующее облучение гибридной системы светом 313 нм приводило к увеличению доли *транс*-изомера лиганда и, соответственно, к увеличению сигнала люминесценции на длине волны 420 нм, однако не до исходного уровня (рис. 14, график 1). При этом наблюдалось падение интенсивности люминесценции КТ действием более жесткого света с длиной волны 313 нм. Облучение ГНС более мягким светом 365 нм не приводило к ухедшению люминесценции КТ.

Для ФЛ **9** относительное содержание *цис*-изомера в ФС408 больше, чем в ФС370, 64 % и 44 %, соответственно. На рис. 15 показано фотопереключение люминесценции ГНС-В при последовательном облучении системы светом длинами волн 408 и 370 нм. В качестве исходного состояния ГНС-В для моделирования работы фотоперелючателя было использовано «обогащенное» *цис*-изомером ФС408. При облучении ФС408 светом длиной волны 370 нм увеличивается доля *транс*-изомера, что, в свою очередь, приводит к росту интенсивности полосы люминесценции лиганда **9** в составе ГНС. При последующем облучении полученного ФС370 светом длиной волны 408 нм «переключению» лиганда в исходное состояние ФС408. При этом происходит постепенное снижение интенсивности люминесценции ФЛ как в состоянии ФС370, так и ФС408.

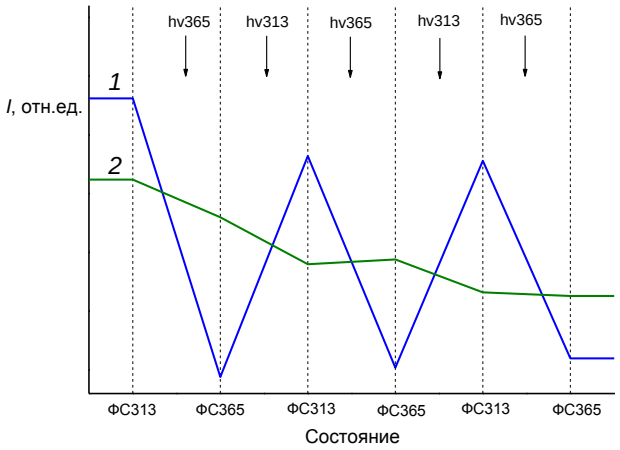


Рис. 14. Изменение интенсивности люминесценции гибридной системы ГНС-А (возбуждение 360 нм) на длине волны (1) 420 нм и (2) 537 нм при последовательном облучении светом с длиной волны 365 нм (20 с) и 313 нм (60 с); исходное состояние системы - ФС313, конечное – ФС365.

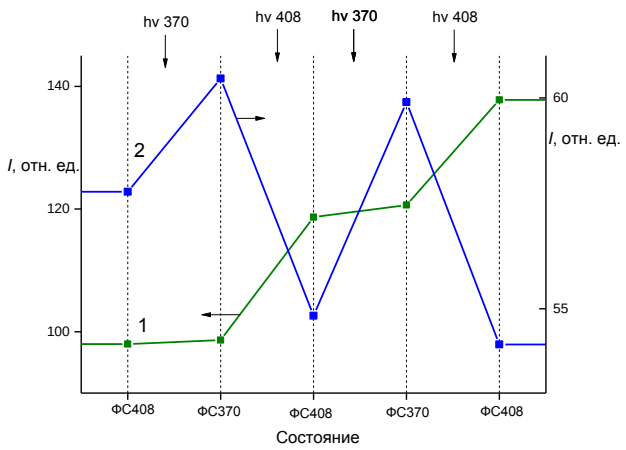


Рис. 15. Изменение интенсивности люминесценции гибридной системы ГНС-В (возбуждение 339 нм) на длине волны (1) 405 нм и (2) 500 нм при последовательном облучении светом с длиной волны 370 нм (60 с) и 408 нм (120 с); исходное и конечное состояния системы – ФС408.

ФС408 гибридной системы обладает б**о**льшим содержанием *транс*-изомера ФЛ, нежели ФС370. Следовательно, благодаря переносу энергии с КТ на ФЛ, в ФС408 эффективность тушения люминесценции КТ выше, чем в ФС370. Таким образом, при фотопереключении ФЛ в составе ГНС, для интенсивности люминесценции полосы КТ ожидаемы изменения, противоположные изменению люминесценции ФЛ. Действительно, при облучении системы в состоянии ФС370 светом 408 нм наблюдается рост интенсивности полосы люминесценции КТ при одновременном падении интенсивности полосы ФЛ. Однако при облучении системы в состоянии ФС408 светом 370 нм наблюдается незначительный рост интенсивности люминесценции полосы КТ. Непрерывный рост люминесценции КТ в ГНС-В предположительно может быть связан с фотоактивацией КТ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе исследования гибридных органо-неорганических наносистем «квантовая точка CdS – органический фотохромный лиганд» разработана новая, одностадийная методика синтеза гибридных систем («прямой синтез»).
2. Найдено, что при «прямом синтезе» гибридных наносистем со стирилхинолиновым лигандом среднее количество молекул лиганда в оболочке гибридной наносистемы экспоненциально зависит от относительной концентрации этого лиганда в исходной реакционной смеси; наблюдаются эффект непропорциональности и кооперативный эффект. Для гибридных наносистем с мероцианиновым лигандом наблюдается линейная зависимость и критическая концентрация вхождения лиганда в оболочку гибридной системы.
3. Впервые исследовано фототравление растворов квантовых точек CdS: стабилизированных бензилмеркаптаном в диметилформамиде и стабилизированных олеиновой кислотой в хлороформе. Показана возможность прецизионного контроля размеров стабилизированных олеиновой кислотой квантовых точек при помощи фототравления.
4. Впервые исследована кинетика фотолиза органических фотоактивных лигандов, закрепленных на поверхности полупроводниковых квантовых точек. Показано, что в составе гибридных наносистем сохраняются высокие квантовые выходы фотоизомеризации фотохромных лигандов.
5. Обнаружено, что фотолиз гибридных наносистем состоит из двух этапов – протекающей на начальном этапе реакции *транс*-*цис*-фотоизомеризации фотохромного лиганда и последующего фототравления квантовых точек при длительном облучении. Показано, что, независимо от числа молекул фотохромного лиганда в оболочке гибридных наносистем, кинетика фотолиза подчиняется уравнению для фотолиза мономолекулярной системы (модельного фотохрома) с учетом поглощения квантовых точек как инертной шторки.
6. Показана возможность фотопереключения люминесцентных свойств полученных гибридных наносистем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Будыке М.Ф., а также сотрудникам лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии к.х.н. Гавришовой Т.Н., к.х.н. Ли В.М. и к.х.н. Поташовой Н.И. за помощь в работе над диссертацией. Автор благодарит за полезные замечания рецензентов д.х.н. Бричкина С.Б. и д.ф.-м.н. Смирнова В.А..

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах из перечня ВАК и 9 тезисов устных и стендовых докладов.

Публикации из перечня ВАК РФ.

1. М.Ф. Будыка, О.В. Чащихин, Т.Н. Гавришова, М.Г. Спирин, С.Б. Бричкин // Гибридная система на основе стирилхинолинового лиганда и квантовых точек CdS // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – N. 3-4. – С. 14-20.
2. М.Ф. Будыка, О.В. Чащихин, П.А. Никулин // Влияние координирующего лиганда на спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек CdS при микроволновом синтезе // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – N. 1-2. – С. 2-6.
3. М.Ф. Будыка, О.В. Чащихин, П.А. Никулин // Микроволновой синтез гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек CdS и фотоактивного стирилхинолинового лиганда // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – N 1-2. – С. 67-73.
4. М.Ф. Будыка, О.В. Чащихин // Фотохимические свойства гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек CdS и стирилхинолинового лиганда // Химия высоких энергий. – 2016. – Т. 50. – N. 5. – С. 369-375.

Тезисы докладов.

1. Будыка М.Ф., Чащихин О.В., Гавришова Т.Н., Спирин М.Г., Бричкин С.Б. Синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных наносистем на основе 2-(4-[4-меркаптонон-1-окси]стирил)хинолина и квантовой точки CdS // Сборник тезисов докладов. XXV конференция «Современная химическая физика». Туапсе. 20 сентября - 1 октября 2013 г. С.154.
2. В.В. Трепалин, О.В. Чащихин. Синтез перхлората N-метил-2-(E)-(4-[9-меркаптононокси]-стирил)хинолиния для модификации квантовых точек // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2014.

3. О.В. Чащихин, В.М. Ли, Т.Н. Гавришова, М.Ф. Будыка, В.В. Трепалин. Синтез перхлората N-метил-2-(E)-(4-[9-меркаптононокси]-стирил)хинолиния для модификации квантовых точек // Сборник тезисов докладов. Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования. Москва. 21-25 апреля 2014 г. С. 323.
4. О.В. Чащихин, В.М. Ли, Т.Н. Гавришова, М.Ф. Будыка. Синтез квантовых точек CdS при помощи микроволнового нагрева // Сборник тезисов докладов. XXVI Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе. 20 сентября - 1 октября 2014 г. С. 127.
5. О.В. Чащихин, П.А. Никулин, М.Ф. Будыка. Синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек CdS и стирилхинолинового лиганда // Сборник тезисов докладов. XXVI Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе. 20 сентября - 1 октября 2014. С. 127.
6. П.А. Никулин, О.В. Чащихин. Одностадийный микроволновый синтез гибридных органо-неорганических наносистем на основе стирилхинолиновых лигандов и квантовых точек CdS // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2015.
7. Chaschikhin O.V., Nikulin P.A., Lee V.M., Gavrishova T.N., Budyka M.F. One-step microwave-assisted synthesis of photoswitchable hybrid organic-inorganic nanostructures based on styrylquinoline ligands and CdS quantum dots // 5th Virtual Nanotechnology Poster Conference Nanoposter. Венгрия. 13.04.2015-19.04.2015, p15-02
8. Чащихин О.В., Никулин П.А., Будыка М.Ф. Микроволновой синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек CdS и фотоактивного стирилхинолинового лиганда // Сборник тезисов докладов. XXVII Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе. 20.09.2015-01.10.2015, С.128.
9. Будыка М.Ф., Чащихин О.В. Особенности микроволнового синтеза гибридных органо-неорганических систем – квантовых точек CdS с оболочкой из органического лиганда // Сборник тезисов докладов. X Всероссийская конференция «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических» реакций. Московская область, пос. Юность.12.10.2015-15.10.2015. С.12 .