На правах рукописи

Ионов Дмитрий Сергеевич

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА И КРЕМНЕЗЕМА. КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ

02.00.04 – Физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном научно-исследовательском центре «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук.

•

Научный руководитель

академик Алфимов Михаил Владимирович

Официальные оппоненты

Ведущая организация

Защита состоится "_" _ 2021 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках Отзывы на автореферат просим присылать по адресу:

Автореферат разослан "_" ____ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Введение

Бензол в окружающем воздухе, согласно рекомендациям ВОЗ, опасен в любых концентрациях. Однако, контроль этого соединения в окружающей среде возможен на сегодняшний день только лабораторными или тест-методами. Для создания компактных индивидуальных приборов, способных обеспечить селективный и непрерывный мониторинг бензола в воздухе, необходимо разработать новые типы химических датчиков. Такие датчики могут быть созданы на основе хемосенсорных материалов, содержащих рецепторные центры, включающие молекулы-индикаторы с изменяющимися при взаимодействии с бензолом спектрально-люминесцентными характеристиками. Для создания рецепторных центров можно использовать молекулы-индикаторы, способные образовывать с ароматическими соединениями донорно-акцепторные комплексы, спектры флуоресценции которых отличны от спектров флуоресценции молекул-индикаторов.

В качестве молекул-индикаторов могут быть использованы флуорофоры, способные образовывать комплексы в электронно-возбужденном состоянии – эксиплексы. Использование света для контроля образования электронно-возбужденных состояний позволяет управлять процессом формирования эксиплексов, и, следовательно, обратимостью реакции и приемлемым для применения ресурсом эксплуатации материала. Среди известных органических флуорофоров лучше всего для поставленных задач подходят β-дикетонаты дифторида бора. Донорно-акцепторные взаимодействия дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) в растворах различной полярности были подробно исследованы в 90-х годах прошлого века [1,2]. Было показано, что DBMBF₂ образует в растворах комплексы и эксиплексы с бензолом и его производными. Флуоресценция DBMBF₂ и его эксиплексов со слабыми ароматическими донорами в растворах не зависит от концентрации кислорода. Поэтому соединения данного класса являются перспективными индикаторами для создания флуоресцентных хемосенсорных материалов, способных детектировать бензол в присутствии атмосферного кислорода.

В диссертационной работе была поставлена цель конструирования и исследования флуоресцентных хемосенсорных материалов на основе β-дикетонатов дифторида бора и кремнеземов (Kromasil 100 Å, Aerosil A380 и ансамблей наночастиц SiO₂). На поверхности кремнеземов могут быть сформированы хеморецепторные центры, состоящие из молекулыиндикатора и поверхностных групп. Такой хемосенсорный материал должен удовлетворять двум главным требованиям к материалам для датчиков контроля окружающей среды, работающих в реальном времени, - обладать высокой газопроницаемостью для анализируемого вещества (рецепторные центры будут доступны для взаимодействия с ароматическими молекулами, поступающими из газовой фазы) и содержать высокую концентрацию рецепторных центров.

Исследования в работе направлены на развитие рационального подхода к созданию флуоресцентных хемосенсорных материалов. Для этого в диссертации исследуются взаимосвязи

между составом и строением хемосенсорных материалов (химическим составом и строением матрицы, структурой и спектрально-люминесцентными характеристиками флуорофоров) и их функциональными характеристиками (чувствительностью и селективностью к ароматическими молекулами).

Цели и задачи работы

Цель данной работы состояла в конструировании флуоресцентных хемосенсорных материалов для детектирования бензола на основе флуорофоров (производных дибензоилметаната дифторида бора) и кремнеземных матриц, и установлении взаимосвязей между функциональными характеристиками материалов (чувствительностью и селективностью к ароматическим молекулам), фотофизическими свойствами флуорофоров, структурой и химическим составом матриц.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи:

- Экспериментальное измерение спектров флуоресценции, спектров возбуждения, кривых затухания и квантовых выходов флуоресценции рецепторных центров, построенных путем адсорбции DBMBF₂ на поверхности силикагеля Kromasil 100 Å в воздухе и при экспонировании в парах бензола, толуола и п-ксилола различных концентраций.
- Расчет из экспериментальных данных излучательных и безызлучательных констант рецепторных центров. Определение природы донорно-акцепторных комплексов рецепторных центров с бензолом и его производными, расчет из экспериментальных данных их излучательных и безызлучательных констант.
- 3. Построение модели, описывающей зависимости спектра флуоресценции материала от концентрации паров бензола и его производных в газовой фазе.
- Конструирование хемосенсорных материалов на основе наночастиц SiO₂ различных размеров, модифицированных и не модифицированных триметилхлорсиланом, с ковалентно связанными с поверхностью производными DBMBF₂.
- 5. Конструирование хемосенсорных материалов на основе Aerosil A380, модифицированного триметилхлорсиланом и трех адсорбированных производных DBMBF₂.
- Измерение площади поверхности и пористости материалов, их спектров флуоресценции на воздухе и при экспонировании в парах бензола, толуола и п-ксилола различных концентраций.
- Анализ взаимосвязей между структурой, химическим составом материала и параметрами модели, описывающей зависимости спектров флуоресценции материалов от концентраций паров ароматических соединений.
- 8. Экспериментальная демонстрация возможности применения полученных хемосенсорных материалов для детектирования ароматических соединений.

Научная новизна и выносимые на защиту положения

Методами стационарной и времяразрешенной спектроскопии впервые исследованы флуорофоры из класса β-дикетонатов дифторида бора и их донорно-акцепторные комплексы с бензолом, толуолом и п-ксилолом, адсорбированные на поверхности кремнеземов. Установлено, что при адсорбции дибензоилметаната дифторида бора на поверхности происходит уменьшение безызлучательной константы дезактивации возбужденных состояний и увеличение времени жизни возбужденных состояний DBMBF₂. При этом на поверхности, в отличие от растворов, эффективно образуются эксиплексы DBMBF₂ с бензолом и толуолом. При переходе от бензола к толуолу наблюдается рост безызлучательной константы дезактивации эксиплекса DBMBF₂.

Впервые путем самосборки из наночастиц, на поверхности которых были привиты молекулы-флуорофоры, с использованием технологии струйной печати получены наноструктурированные хемосенсорные материалы, используя которые можно селективно измерять концентрации бензола, толуола и п-ксилола в трехкомпонентных газовых смесях. Данный подход позволяет получить проницаемый для молекул газа материал с высокой чувствительностью к ароматическим соединениям и коротким временем отклика.

Показано, что увеличение удельной поверхности образцов, состоящих из наночастиц кремнезема различного размера с ковалентно привитым производным DBMBF₂, повышает эффективность образования эксиплексов между флуорофором и ароматическими соединениями. Химическая модификация поверхности наночастиц триметилхлорсиланом понижает эффективность образования эксиплексов с бензолом и толуолом, что обусловлено как понижением полярности микроокружения, так и эффективностью сорбции ароматических соединений.

Показано, что введение донорных или акцепторных групп в пара-положение DBMBF₂ позволяет управлять эффективностью образования эксиплексов с бензолом и толуолом и их флуоресцентными характеристиками.

Разработан метод селективного, количественного контроля ароматических веществ в многокомпонентных газовых смесях на основе флуоресцентных хемосенсорных материалов и экспериментально продемонстрирована его эффективность.

Практическая значимость работы

В долговременной перспективе бензол в любой концентрации способен приводить к развитию рака и апластичной анемии. Деятельность людей, связанная с переработкой нефти и нефтепродуктов, коксованием угля, производством и применением ароматических веществ, ставит под угрозу их здоровье. В настоящее время для контроля концентрации бензола в газовой фазе в присутствии других ароматических соединений имеются только лабораторные методы. Приборы, способные осуществлять мониторинг бензола в воздухе непрерывно, селективно и в реальном времени, на мировом рынке отсутствуют. Отсутствие решений данной задачи и необходимость в датчиках данного типа была подтверждена крупнейшими производителями устройств - компаниями

Drager (Германия) и Honeywell (США). Мировой рынок датчиков ароматических веществ можно оценить в сотни тысяч приборов в год только в области экологического мониторинга и промышленной безопасности; еще больший коммерческий потенциал имеет применение датчиков такого типа в системах умной вентиляции.

Структура и объем работы

Диссертация включает шесть глав, выводы и список литературы. Работа изложена на 188 страницах, содержит 27 таблиц, 92 рисунка. Список литературы включает 177 наименований.

Апробация результатов работы

Материалы диссертационной работы докладывались на конференциях:

International symposium on olfaction and electronic nose (Санкт-Петербург, Россия, 3-7 мая, 2007), International conference on environmental odour monitoring and control (Rome, Italy, 6-8 Июля, 2008), Nanotech conference and expo (Houston, USA, 03-07 Мая, 2009), 14th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2012(Nuremberg, Germany, 20 – 23 мая, 2012), Eurosensors XXVI, (Kraków, Poland, 9-12 сентября 2012), Eurosensors 2016, (Budapesht, Hungary, 4-8 Сентября, 2016), The Fourth International Scientific Conference: Advances in Synthesis and Complexing (Москва, Россия, 24-28 Апреля 2017).

<u>Публикации</u>

Основные результаты диссертации изложены в 7 статьях, опубликованных в российских и зарубежных научных журналах, и 7 тезисах научных конференций, а также 3 патентах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко отражено состояние проблемы, изучаемой в диссертационной работе, сформулированы цели и задачи, показана их актуальности, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации – литературном обзоре кратко изложены известные в литературе данные о структуре и спектрально-люминесцентных свойствах DBMBF₂ и его производных, информация о донорно-акцепторных взаимодействиях DBMBF₂ с ароматическими углеводородами в растворах, основные сведения о свойствах поверхности кремнезема и влиянии иммобилизации флуорофоров на поверхности кремнезема на их спектрально-люминесцентные свойства. Обсуждаются известные механизмы взаимодействия флуорофоров с молекулами, находящимися в газовой фазе, а также изложены основные результаты по существующим и перспективным методам детектирования ароматических веществ в газовой фазе.

Согласно литературным данным, первое возбужденное синглетное (S₁) и триплетное (T₁) состояния молекулы DBMBF₂ имеют природу $\pi\pi^*$. Основным каналом безызлучательной дезактивации S₁ является внутренняя конверсия. Константа скорости внутренней конверсии определяется величиной потенциального барьера вращения фенильных групп и сильно зависит от

структуры окружения. Установлено, что введение электронно-донорных заместителей в параположение фенильных колец DBMBF₂ ведет к батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения и флуоресценции и снижает константу скорости безызлучательных процессов.

В неполярном растворителе, циклогексане, DBMBF₂ образует с бензолом и его производными эксиплексы. В полярном растворителе, ацетонитриле, ароматические соединения в основном состоянии образуют с DBMBF₂ слабо связанные комплексы. Тушение флуоресценции DBMBF₂ в ацетонитриле происходит по двум механизмам: путем образования эксиплекса и путем прямого переноса электрона. При этом комплексы в основном состоянии не вносят заметного вклада в процесс тушения флуоресценции. В случае более слабых доноров, чем п-ксилол, в ацетонитриле наблюдается только образование эксиплексов. Для таких эксиплексов с ростом электронно-донорной способности ароматических соединений наблюдается уменьшение значения константы скорости безызлучательного распада.

Поверхность кремнезема обладает высокой гетерогенностью, что связано с наличием на ней различных типов поверхностных групп и воды. Для флуорофоров на поверхности кремнезема характерны неэкспоненциальные кривые дезактивации синглетных состояний, которые могут быть описаны моделями с различными видами распределений констант скоростей распада возбужденного состояния. В целом, для кремнезема без предварительной температурной и химической обработки характерно преобладание силанольных групп на поверхности и близкое к гауссову распределение энергии взаимодействия флуорофора с поверхностью, приводящее к логнормальному распределению констант фотофизических процессов.

Таким образом, на основании литературных данных можно предположить, что в результате адсорбции DBMBF₂, приводящей к повышению потенциального барьера вращения фенильных групп, должна значительно понижаться константа скорости безызлучательной дезактивации S₁.

Вся совокупность литературных данных позволила предположить, что DBMBF₂ в адсорбированном состоянии образует с бензолом и его производными, являющимися слабыми донорами, эксиплексы, и это явление можно использовать для разработки метода селективного контроля бензола и его производных в окружающей среде.

Согласно проведенному анализу литературы, в настоящий момент отсутствуют материалы и датчики непрерывного, селективного контроля бензола в атмосфере воздуха.

Вторая глава описывает материалы и методы, используемые в работе. Флуорофоры DBMBF₂ [3], DBMBF₂-F [4] и DBMBF₂-diCH₃ [5] (см. рис. 5а) были синтезированы по известной методике. В качестве матриц использовали силикагель Kromasil 100 с поверхностью 320 м²/г и средним диаметром пор 100 Å, непористый кремнезем Aerosil A380 с площадью поверхности 380 м²/г, модифицированный триметилхлорсиланом (A380TMS), а также наночастицы SiO₂ с размерами 15, 25, 50 и 100 нм, модифицированные и немодифицированные триметилхлорсиланом. Синтез флуорофоров и наночастиц был выполнен Ю. Н. Кононевичем в лаборатории кремнийорганических

соединений ИНЭОС РАН. При адсорбции флуорофора на силикагеле порошки предварительно выдерживали в течение 24 часов при 190 °С для удаления воды.

Образцы порошков помещали в шаблон в виде круглого отверстия в пленке из фторопласта, приклеенной на предметное стекло. Толщина образцов составляла 30 мкм. Образцы из наночастиц на стеклянных подложках получали методом струйной печати с использованием программноаппаратного комплекса для нанесения хемосенсорных материалов (ПАК-01.13, ЗАО "Инновационная Компания САН", Россия).

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре "Shimadzu RF5301". Корректировка спектров осуществлялась с использованием аппаратной функции, полученной с помощью набора стандартов BAM Spectral Fluorescence Standard Kit. Кривые затухания флуоресценции для образцов были измерены на спектрофлуориметре "Horiba Fluorolog 3". В качестве источника возбуждающего света использовали импульсный LED с длиной волны 370 нм. Фитинг полученных данных осуществлялся методом наименьших квадратов с использованием программы, специально написанной на языке Julia. Для фитинга было использовано следующее выражение:

$$I(t) = \int_{-\infty}^{t} \{ IRF(t - t_{shift}^{IRF}) - I_{BG}^{IRF} \} \cdot \{ I_{model}(t - t') + I_{scatt}^{IRF} \delta(t - t') \} dt' + I_{BG},$$
(1)

где IRF(t) – аппаратная функция прибора, t_{shift}^{IRF} – временной сдвиг IRF относительно кривой затухания, I_{BG}^{IRF} – уровень фонового сигнала в измерении IRF, $I_{model}(t)$ – модельная функция затухания флуоресценции, I_{scatt}^{IRF} – доля рассеянного света от источника, I_{BG} – уровень фонового сигнала измерения.

В ходе фитинга использовались модели на основе одной, двух экспонент, а также модели с логнормальным распределением фотофизических констант, представленные ниже:

$$I_{model}^{1}(t) = A_{1}e^{-k_{1}t}, (2)$$

$$I_{model}^{2}(t) = A_{1}e^{-k_{1}t} + A_{2}e^{-k_{2}t}, \qquad (3)$$

$$I_{model}^{3}(t) = A_{1} \int_{-\infty}^{\infty} exp(-x^{2}) exp(k_{1}t exp(\gamma x)) dx, \qquad (4)$$

$$I_{model}^{4}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} exp(-x^{2}) \cdot \{A_{1}exp(k_{1}t exp(\gamma x)) + A_{2} exp(k_{2}t exp(\gamma x))\} dx.$$
(5)

где $A_1, A_2, k_1, k_2, \gamma$ – параметры моделей, которые находились с помощью фитинга.

Квантовые выходы флуоресценции для порошков измеряли с использованием интегрирующей сферы по схеме, описанной в литературе [6]. Эффект влияния кислорода исследовался путем сравнения спектров флуоресценции в азоте и в смеси из кислорода (21 % об) и азота (79 % об).

Зависимости спектров флуоресценции образцов от концентрации бензола, толуола и пксилола измеряли с помощью разработанного в рамках диссертационной работы специализированного стенда контроля хемосенсорных характеристик. Стенд позволяет измерять временные зависимости спектров люминесценции хемосенсорных материалов при экспонировании в парогазовых смесях (ПГС). Возможно исследовать до 5 образцов материалов одновременно. ПГС могут содержать до 4 компонентов с концентрациями от 0,01 мг/м³ до насыщенных паров. Стенд позволяет изменять по заданной программе следующие параметры эксперимента:

о концентрации компонентов ПГС;

- о температура ПГС;
- о скорость потока ПГС;
- о частота регистрации спектров люминесценции;
- о включение/выключение источника возбуждения.

Размеры наночастиц, используемых в работе, измеряли методом динамического светорассеяния для дисперсий в дихлорэтане и ацетонитриле с помощью установки PhotocorComplex (ООО "Фотокор", Россия), а также методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа HITACHI HT7700.

Сканирование поверхности образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SolverBio (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме.

Микрофотографии люминесценции пленок получали с помощью люминесцентного микроскопа IX81 (Olympus, Япония) и цифровой ССD камеры С7780 (Hamamatsu, Япония). Возбуждение производилось в УФ области.

В **третьей** главе изложены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств хемосенсорного материала, полученного путем адсорбции DBMBF₂ на поверхности кремнезема, а также изменений спектрально-люминесцентных свойств хемосенсорного материала при его взаимодействии с ароматическими углеводородами.

На рис. 1а представлен спектр флуоресценции и возбуждения флуоресценции хемосенсорного материала (DBMBF₂ адсорбирован на силикагеле Kromasil 100) на воздухе и при экспонировании в насыщенных парах циклогексана, бензола, толуола и п-ксилола. Спектральные изменения при экспонировании образцов в парах циклогексана, ацетонитрила идентичны и не зависят от полярности растворителя. При экспонировании в парах бензола и его производных положение максимумов спектров флуоресценции значительно сдвигается в длинноволновую область. Величина сдвига при этом возрастает в ряду "бензол, толуол, п-ксилол" и коррелирует с уменьшением потенциала ионизации в данном ряду, что свидетельствует о дополнительных специфических донорно-акцепторных взимодействиях DBMBF₂ с ароматическими молекулами.

Зависимости спектра флуоресценции от концентрации паров ароматических соединений имеют изоэмиссионные точки (см. рис. 1б), следовательно спектр является суммой двух компонент. Таким образом, полосы соответствуют донорно-акцепторным комплексам между ароматическими молекулами и DBMBF₂ в возбужденном состоянии. В спектрах флуоресценции комплексов отсутствует колебательная структура. Спектры возбуждения флуоресценции комплексов

незначительно уширены по сравнению со спектрами в парах циклогексана и ацетонитрила, что может быть объяснено сольватацией и слабым комплексообразованием между DBMBF₂ и ароматическими соединениями [2,7]. При концентрации паров в пять раз меньше концентрации насыщенных паров в спектре возбуждения флуоресценции комплексов не наблюдается уширения. Следовательно, доля комплексов в основном состоянии незначительна, что коррелирует со значениями энергии образования комплексов в основном состоянии менее 1 ккал/моль, полученными в ацетонитриле [2]. Таким образом, основным каналом образования комплексов в возбужденной молекулы флуорофора с ароматической молекулой, а наблюдаемый комплекс в возбужденном состоянии — эксиплекс.



Рис. 1. (а) - Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции DBMBF₂, адсорбированного на силикагеле, а также изменение формы спектров при воздействии насыщенных паров различных растворителей: 1 — DBMBF₂; 2 – 5 — спектры DBMBF₂ при воздействии паров бензола, толуол, п-ксилола и циклогексана, соответственно; (б) - Концентрационная зависимость спектров флуоресценции DBMBF₂, адсорбированного на силикагеле, от концентрации паров толуола; на врезке произведено вычитание спектра в отсутствие паров.

На рисунке 2а приведена кривая затухания флуоресценции адсорбированного DBMBF₂ в воздушной среде, измеренная при 24100 см⁻¹ (415 нм) в области максимума флуоресценции DBMBF₂. Кинетика затухания флуоресценции DBMBF₂ носит неэкспоненциальный характер, что, согласно литературным данным, является следствием гетерогенной поверхности силикагеля. Распределение молекул флуорофора по адсорбционным центрам с различным микроокружением приводит к распределению энергии активации вращения фенильных групп E_A^{rot} , и, следовательно, к распределению константы скорости внутренней конверсии флуорофора. Согласно литературным данным распределение E_A^{rot} может быть описано функцией Гаусса, а распределение констант скоростей внутренней конверсии логарифмически нормальной функцией [8]. Установлено, что излучательная константа слабо зависит от микроокружения [27], а кинетику дезактивации синглетного состояния можно описать уравнением (4), которое значительно лучше аппроксимирует полученные данные, по сравнению с двухэкспоненциальной моделью (3), при меньшем числе параметров. Среднее время жизни флуоресценции DBMBF₂ в адсорбированном состоянии, полученное с использованием рассматриваемой модели, значительно больше, чем в растворе (110 пс и 320 пс в н-гексане и ацетоне, соответственно [27]), и становится сравнимым с излучательным временем жизни в растворе (2.4 нс в ацетонитриле [16] и циклогексане [27]).

Квантовый выход флуоресценции DBMBF₂ (ϕ) в адсорбированном состоянии $\phi = 0.32$, что в два раза больше, чем в ацетоне, и почти в десять раз больше, чем в н-гексане [27]. Значение ϕ совпадает с оценочными значениями, полученными для флуорофора в акриловой полимерной матрице [6].

Константы скорости излучательных (\bar{k}_r) и безызлучательных (\bar{k}_{nr}) процессов, определенные с использованием модели (4), приведены в таблице 1. Полученные значения почти в десять раз ниже, чем в циклогексане, и почти в четыре раза ниже, чем в ацетонитриле. Эти факты хорошо согласуются с предположением об увеличении энергии активации вращательных колебаний фенильных групп вследствие взаимодействия с поверхностью [16, 28].

Кривые затухания флуоресценции эксиплексов DBMBF₂ с бензолом и толуолом на поверхности силикагеля имеют неэкспоненциальный характер. На рисунке 26 представлена кривая затухания флуоресценции DBMBF₂ на поверхности силикагеля при экспонировании в парах бензола, измеренная на 22200 см⁻¹ (450 нм). Неэкспоненциальный характер полученных кривых может быть обусловлен двумя причинами. Во-первых, кривые затухания флуоресценции в случае образования эксиплексов могут иметь как моноэкспоненциальный, так и биэкспоненциальный характер. Вид кривых зависит от соотношения констант скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации DBMBF₂ и эксиплексов, а также констант скоростей ассоциации и диссоциации эксиплексов и концентрации донора [33]. Во-вторых, отсутствие экспоненциального характера затухания может быть обусловлено гетерогенностью поверхности силикагеля. Излучательные [1,9] и безызлучательные [2,10] константы скорости дезактивации эксиплексов существенно зависят от степени переноса заряда и соответствующих констант DBMBF₂, которые чувствительны к микроокружению.

Анализ кинетик затухания флуоресценции с помощью моделей (2-5) показывает, что полученные данные с хорошей точностью описываются моделью (4) в предположении о логнормальном распределении констант фотофизических процессов. Этот результат хорошо соответствует спектрам флуоресценции, полученным в насыщенных парах бензола и толуола (см. рис. 1а). В спектрах флуоресценции присутствует только вклад флуоресценции эксиплекса. Флуоресценция флуорофоров, не взаимодействующих с ароматическими молекулами, полностью потушена. Следовательно, для измеряемых кинетических кривых должна наблюдаться моноэкспоненциальная зависимость, на которую накладывается распределение фотофизических констант, возникающее вследствие гетерогенности поверхности.



Рис. 2. (а) – Кинетика затухания флуоресценции DBMBF₂, адсорбированного на Kromasil 100, на воздухе и моделирование полученных данных в рамках различных моделей: 1 – импульс источника возбуждения; 2 – затухание флуоресценции на 415 нм; 3 – аппроксимация кривой затухания на 415 нм с использованием двухэкспоненциальной модели ($\chi 2 = 1.53$); 4 – аппроксимация кривой затухания на 415 нм с использованием модели с гауссовым распределением свободных энергий ($\chi 2 = 1.27$). (б) – кинетика затухания флуоресценции DBMBF₂, сорбированного на силикагеле, в насыщенных парах бензола и результаты моделирования: 1 – затухание флуоресценции на 450 нм; 2 – расчетная кривая затухания на 450 нм с использованием гауссова распределения свободных энергий ($\chi 2 = 0.955$).

В таблице 1 представлены параметры моделирования кинетических кривых затухания флуоресценции для образцов в насыщенных парах бензола и толуола для двух длин волн. В насыщенных парах бензола и толуола среднее время жизни увеличивается, что хорошо согласуется с данными, полученными для эксиплексов DBMBF₂ в растворе [1,11]. Среднее время жизни флуоресценции образцов в насыщенных парах бензола совпадает с временем жизни флуоресценции растворов DBMBF₂ в бензоле. Квантовый выход флуоресценции в парах бензола составляет 0.46, в парах толуола – 0.17. Полученные значения средних времен жизни флуоресценции были использованы для оценки значений излучательных и безызлучательных констант скорости дезактивации эксиплексов, приведенных в таблице 1.

	λ, нм	τ_{obs} , HC	γ	χ^2	φ	τ_f , HC	k_f , $10^6 c^{-1}$	\bar{k}_{nr} , 10 ⁶ c ⁻¹
	415	1,0	0,726	1,27	0.32	2,7	370	630
Кремнезем/Воздух	450	0,9	1,01	1,12	0,32	2,2	450	660
Кремнезем /пары	415	1,8	0,482	1,25	0.46	3,7	270	290
бензола	450	2	0,475	0,955	0,40	4,1	240	260
Кремнезем /пары	415	2	0,664	1,11	0.17	10,3	97	400
толуола	450	2,33	0,707	1,16	0,17	11,7	85	340
Циклогексан [12]	-	0,18	-	-	0,075	2,4	420	5130
Ацетонитрил [12]	-	0,34	-	-	0,16	2,1	470	2470
Циклогексан /Бензол [1]	-	3	-	-	0,51	5,4	185	150
Циклогексан /Толуол [1]	-	5,5	-	-	0,52	10,8	92	88

Таблица 1. Время жизни флуоресценции (τ_{obs}), квантовые выходы флуоресценции (φ), излучательные (k_f) и безызлучательные (\bar{k}_{nr}) константы DBMBF₂, эксиплексов DBMBF₂/бензол и DBMBF₂/толуол на поверхности силикагеля и в растворах, в ацетонитриле и гексане.

Увеличение константы скорости безызлучательной дезактивации эксиплексов с ростом электронодонорной способности метилбензолов не согласуется с результатами, полученными для эксиплексов в циклогексане, где наблюдается противоположный эффект [1]. Согласно модели,

обсуждаемой Йоханссоном [2], Гоулдом и Фаридом [10], безызлучательный процесс в эксиплексах представляет собой сумму процессов безызлучательной дезактивации состояния с переносом заряда (обратный перенос электрона) и безызлучательного процесса дезактивации локально возбужденного состояния (собственный безызлучательный процесс DBMBF₂).

В растворе циклогексана основной вклад в безызлучательный процесс дезактивации эксиплексов вносит безызлучательный процесс молекулы DBMBF₂. На поверхности силикагеля, как было показано выше, скорость данного процесса уменьшается на порядок, кроме этого, в эксиплексах увеличивается степень переноса заряда. Эти два фактора приводят к увеличению вклада обратного переноса электрона в безызлучательный процесс дезактивации эксиплексов. Скорость обратного переноса электрона увеличивается по мере возрастания электронодонорной способности производных бензола, что, по-видимому, наблюдается для эксиплексов, локализованных на поверхности.

Основным аналитическим сигналом флуоресцентных датчиков является изменение интенсивности флуоресценции хемосенсорных материалов в заданном спектральном диапазоне, происходящее в присутствии паров бензола и его производных. Поэтому ключевым вопросом является установление количественной взаимосвязи между спектрами флуоресценции материалов и концентрацией ароматических веществ в газовой фазе. Экспериментальные результаты, полученные в работе, позволяют предложить схему фотопроцессов, происходящих в исследуемой системе, представленную на рисунке 3.



Рис. 3. – схема образования эксиплексов между DBMBF₂ – акцептором (A) и ароматической молекулой – донором (D) на поверхности кремнезема.

Первой стадией в приведенном механизме является диффузионно-контролируемое образование «комплекса встреч» между возбужденной молекулой DBMBF₂ (A*) И метилбензолом (D). Образование «комплекса встреч» может происходить как в результате прямого столкновения ароматической молекулы из газовой фазы с флуорофором, так и путем адсорбции на поверхности с последующей

поверхностной диффузией. Следующим шагом происходит образование эксиплекса, либо обратный распад «комплекса встреч» на отдельные компоненты. После образования эксиплекс может излучательно или безызлучательно перейти в основное состояние, либо перейти обратно в «комплекс встреч».

В случае химических реакций на поверхности необходимо учитывать, что диффузия реагентов происходит в двух измерениях. Проблема описания кинетики реакций в случае двух измерений была рассмотрены в ряде теоретических работ [13–16], где было показано, что кинетика реакций на поверхности не описывается выражениями, получаемыми из формально-кинетической модели для реакции в объеме с диффузией. Однако, вид стационарных решений совпадает с решениями, получаемыми для реакций в объеме, если считать, что константы скорости реакций зависят от концентрации реагентов. В случае образования эксиплексов это означает, что константы скорости образования — k_{ex} и диссоциации эксиплексов — k_{-ex} зависят от концентрации ароматических соединений. Таким образом, выражения зависимости спектра флуоресценции от концентрации анализируемых веществ в газовой фазе можно получить из формально-кинетической модели, учитывая данное замечание.

Для образца, находящегося в равновесии с парами растворителя, можно записать следующую систему уравнений:

$$I_0 + k_{-ex}[A^*D] - k_{ex}[A^*][D] - k_f[A^*] - k_{nr}[A^*] = 0$$
(6)

$$-k_{-ex}[A^*D] + k_{ex}[A^*][D] - k_f^{ex}[A^*D] - k_{nr}^{ex}[A^*D] = 0,$$
(7)

где [A*] — концентрация молекул мономера в возбужденном состоянии, I₀ — интенсивность поглощенного света, [D] — поверхностная концентрация молекул растворителя, [A*D] — концентрация комплекса в возбужденном состоянии, $k_{\rm f}$ — константа скорости флуоресценции DBMBF₂, $k_{\rm nr}$ — константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния DBMBF₂, k_{f}^{ex} — константа скорости флуоресценции комплекса в возбужденном состоянии, $k_{\rm nr}^{ex}$ — суммарная константа скорости всех безызлучательных процессов дезактивации комплекса в возбужденном состоянии.

Переобозначим константы:

$$k_f^{ex} + k_{nr}^{ex} = k_{\Sigma}^{ex}, \tag{8}$$

$$k_f + k_{nr} = k_{\Sigma} , \qquad (9)$$

$$K_{ex} = \frac{k_{ex}}{k_{-ex} + k_{\Sigma}^{ex}}.$$
(10)

Поверхностная концентрации [D] связана с концентрацией в газовой фазе $[D]_{\Gamma}$ изотермой адсорбции. Например, в случае изотермы Генри $[D] = K_{\rm H}[D]_{\Gamma} (K_{\rm H} - константа Генри), в случае изотермы Ленгмюра <math>[D] = \frac{\beta[A_0][D]_{\Gamma}}{1+\beta[D]_{\Gamma}} ([A_0] - емкость монослоя, \beta - константа Ленгмюра). Тогда выражения для формы спектров, нормированные на интеграл спектра DBMBF₂ в отсутствие паров, равный <math>I = \frac{k_f I_0}{k_{\Sigma}}$, можно представить в виде, удобном для анализа экспериментальных данных:

$$S_N^H(\lambda) = \frac{S_0(\lambda)}{1 + k_1^H[D]_{\Gamma}} + \frac{k_2^H[D]_{\Gamma}S_1(\lambda)}{1 + k_1^H[D]_{\Gamma}},$$
(11)

где $k_1^H = K_{\text{ex}} \frac{k_{\Sigma}^{ex}}{k_{\Sigma}} K_{\text{H}}$, а $k_2^H = \frac{k_f^{ex}}{k_f} K_{\text{ex}} K_{\text{H}}$, а $S_0(\lambda)$ – спектр флуоресценции DBMBF₂, $S_1(\lambda)$ – спектр

флуоресценции эксиплекса, нормированы на интеграл под спектром.

$$S_N^L(\lambda) = \frac{S_0(\lambda)(1+k_3^L[D]_r)}{1+(k_3^L+k_1^L)[D]_r} + \frac{k_2^L[D]_r S_1(\lambda)}{1+(k_3^L+k_1^L)[D]_r},$$
(12)

где $k_1^L = K_{\text{ex}} \frac{k_{\Sigma}^{ex}}{k_{\Sigma}} \beta[A_0], k_2^L = \frac{k_f^{ex}}{k_f} K_{\text{ex}} \beta[A_0], k_3^L = \beta.$

Для упрощения процедуры фитинга и исключения зависимых параметров целесообразно представить уравнения (11) и (12) в следующей разностной форме:

$$\Delta S_{N}^{H}([D]_{\Gamma},\lambda) = S_{N}^{H}([D]_{\Gamma},\lambda) - S_{N}^{G}(0,\lambda) = \frac{\left(k_{2}^{H}S_{1}(\lambda) - k_{1}^{H}S_{0}(\lambda)\right)[D]_{\Gamma}}{1 + k_{1}^{H}[D]_{\Gamma}} = \frac{dS^{H}[D]_{\Gamma}}{1 + p^{H}[D]_{\Gamma}}, \quad (13)$$

$$\Delta S_{N}^{L}([D]_{\Gamma},\lambda) = S_{N}^{L}([D]_{\Gamma},\lambda) - S_{N}^{L}(0,\lambda) = \frac{\left(k_{2}^{L}S_{1}(\lambda) - k_{1}^{L}S_{0}(\lambda)\right)[D]_{\Gamma}}{1 + (k_{3}^{L} + k_{1}^{L})[D]_{\Gamma}} = \frac{dS^{L}[D]_{\Gamma}}{1 + p^{L}[D]_{\Gamma}}. \quad (14)$$

Как видно из уравнений (13) и (14), обе модели приводят к одинаковому виду зависимости разностного спектра от концентрации аналита, поэтому в дальнейшем при обсуждении индексы Н и L можно опустить.

$$\Delta S_N([D]_{\Gamma}, \lambda) = \frac{dS[D]_{\Gamma}}{1 + p[D]_{\Gamma}} = \frac{dS[D]_{\Gamma}}{1 + p[D]_{\Gamma}}.$$
(15)

Чувствительностью хемосенсорного материала принято называть производную от аналитического сигнала по концентрации. В случае предложенной модели, в соответствии с формулой (15), чувствительность хемосенсорного материала можно определить по формуле:

$$\frac{d(\Delta S_N([D]_{\Gamma},\lambda))}{d[D]_{\Gamma}} = \frac{dS}{(1+p[D]_{\Gamma})^2}.$$
(16)

Полученные зависимости спектров флуоресценции от концентрации бензола и его производных находятся в хорошем соответствии с данной моделью, как показано на рисунке 4.



Рис.4. Соответствие между экспериментальными данными и моделью на длинах волн максимума мономера (415 нм) и эксиплекса для бензола (а), толуола (б), п-ксилола (в).

В четвертом разделе диссертации приведены результаты исследования влияния структурных характеристик кремнеземной матрицы, химической модификации ее поверхности и строения молекулы флуорофора на чувствительность хемосенсорных материалов к ароматическим соединениям. Влияние структуры кремнезема исследовано на примере материалов, сконструированных на основе наночастиц SiO₂ различных размеров с ковалентно привитым производным DBMBF₂ (DBMBF₂Si), см. рис. 5а. Влияние поверхностных групп матрицы исследовалось на примере наночастиц с ковалентно привитым DBMBF₂Si, модифицированных

триметилхлорсиланом (TMS). Влияние структуры флуорофора исследовано на примере трех производных DBMBF₂ (см. рис. 56-г), адсорбированных на Aerosil A380, модифицированного TMS.

Основные характеристики наночастиц SiO₂ с модельными размерами 15, 25, 50 и 100 нм (NP-15, NP-25, NP-50 и NP-100 соответственно) и материалов на их основе приведены в таблице 3. Для наночастиц была выбрана плотность прививки флуорофора $\approx 10^{-2}$ нм⁻², при которой не наблюдается образование эксимеров и агрегация флуорофора.



Рис. 5. (a) – структура ковалентно пришитого функционального производного дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂Si); (б) – дибензолметанат дифторида бора (DBMBF₂); (в) - 2,2-дифтор-4фенил-6-(4-фторфенил)-1,3,2-(2H)-диоксаборин (DBMBF₂-F); (г) - 2,2-дифтор-4,6-ди(4-метилфенил)-1,3,2-(2H)-диоксаборин (DBMBF₂-diCH₃).

Таблица 2. Значения параметров для материала на основе наночастиц NP-100, полученных в результате фитинга по уравнению (15). р – искомый параметр модели, ρ0 – плотность насыщенных паров при 20°С. β·ρ0 – значение параметра изотермы Ленгмюра [17].

Аналит	р, м ³ /кг	ρ ₀ , кг/м ³	$p \cdot \rho_0$	β·ρ0
Бензол	0,57	3,21	1,8	4,6
Толуол	2,0	1,10	2,3	4
п-Ксилол	15,1	0,38	5,8	10

В спектрах флуоресценции материалов, полученных из наночастиц, измеренных при экспонировании в парах ароматических соединений в длинноволновой области наблюдается рост новой полосы. Батохромный сдвиг максимума новой полосы флуоресценции увеличивается в ряду бензол, толуол, п-ксилол (см. таблицы 2 и 3). Эти полосы соответствуют флуоресценции эксиплексов между DBMBF₂Si и

ароматическими соединениями. При формировании материала часть флуорофоров может оказаться недоступной для взаимодействия с молекулами ароматических веществ из газовой фазы из-за возможного образования замкнутых полостей. В ходе исследований показано, что в рассматриваемых материалах все флуорофоры доступны для взаимодействия с ароматическими молекулами (см. текст диссертации). Параметр модели (15) - р для материалов на основе наночастиц NP-100 представлен в таблице 2. Этот параметр хорошо коррелирует с параметром Ленгмюра *β* для силикагеля, который также приведен в таблице 2.

По мере уменьшения размера наночастиц наблюдается росту удельной поверхности материалов, уменьшение квантового выхода флуоресценции и батохромный сдвиг максимума спектра флуоресценции эксиплексов с толуолом, а также значительный рост параметра модели р (см. таблицу 3).

Рост параметра р может быть обусловлен двумя факторами. Во-первых, увеличение площади межчастичных контактов при уменьшении размера наночастиц приводит к увеличению числа

вицинальных силанольных групп [18], обладающих лучшей адсорбционной способностью, по сравнению со свободными группами. Во-вторых, как показывают теоретические исследования кинетики реакций на поверхности сферы [7], равновесные концентрации реагентов и продуктов в случае обратимых реакций зависят от кривизны поверхности. Данный факт в рассматриваемом случае может выражаться в зависимости констант k_{ex} и k_{-ex} и, следовательно, параметров модели р и dS от размера наночастиц.

Таблица 3. Параметры синтезированных наночастиц и материалов на их основе: D – диаметр наночастиц, определенный методом DLS; N/N4 – среднее количество молекул флуорофора, пришитое на одну наночастицу; N/S – среднее число молекул флуорофора на 100 нм²; $v_{max}^{f}(\lambda_{max}^{f})$ – волновое число (длина волны), соответствующее максимуму спектра флуоресценции; p_{benz} , p_{tol} – параметры модели (15) для бензола и толуола, соответственно; S_{yd} – удельная поверхность порошков наночастиц.

Наночастицы	D, нм		Ń	ν^{f}_{ma}	þ	I			
		Z	S E	DBMBF ₂	+бензол	+толуол	penz	Jtol,	S _{уд}
		N	IM ²				Ę,	M ³ .	, м
		4	$\cdot 10$				⁵ / K	/кг	$^{2}/\Gamma$
			-2				Г		
NP-100	180	147	5	24000 (417)	23600 (424)	23300 (429)	0,6	2,2	20
NP-50	84	16	2	24000 (417)	23600 (424)	23300 (429)	0,9	3,0	40
NP-25	18	13	7	24000 (417)	23500 (425)	23100 (433)	4,1	29,3	220
NP-15	15	1,6	2	24000 (417)	23500 (425)	23100 (433)	7,2	31,5	370

Для исследования роли поверхностных групп полученные наночастицы были дополнительно модифицированы триметилхлорсиланом (TMS). Всего было получено четыре типа наночастиц: NP-100-TMS, NP-50-TMS, NP-25-TMS, NP-15-TMS. Основные параметры модифицированных наночастиц и результаты фитинга концентрационных зависимостей спектров флуоресценции моделью (15) приведены в таблице 4. Максимумы спектров флуоресценции при экспонировании в парах бензола и толуола для образцов, полученных из наночастиц с модифицированной поверхностью, сдвинуты гипсохромно относительно значений для исходных наночастиц SiO₂ (см. таблицы 3 и 4).

Значения параметра р для наночастиц с модифицированной поверхностью значительно меньше значений для немодифицированных частиц. Данный параметр не зависит от размера наночастиц. В случае малых концентраций бензола и толуола наблюдается зависимость коэффициента наклона концентрационных зависимостей интенсивности флуоресценции от размера наночастиц.

Данный результат соответствует модели на основе изотермы Ленгмюра при условии $K_{ex} \frac{k_{\Sigma}^{ex}}{k_{\Sigma}} [A_0] \ll 1$, в этом случае $p = \beta$, и данный параметр не зависит от размера наночастиц, а определяется только энергией взаимодействия ароматических веществ с поверхностью. При этом коэффициент наклона при малых концентрациях определяется выражением $dS = \left(\frac{\varphi_{ex}}{\omega}S_1(\lambda) - \right)$

 $S_0(\lambda) K_{\text{ex}} \frac{k_{\Sigma}^{ex}}{k_{\Sigma}} \beta[A_0]$. В данном выражении K_{ex} , по-видимому, зависит от радиуса сферической

поверхности, на которой происходит образование эксиплексов [19].

Таблица 4. Параметры наночастиц, модифицированных ТМЅ, и материалов на их основе. D - диаметр наночастиц, определенный методом DLS; N/N4 - среднее количество молекул флуорофора, пришитое на одну наночастицу; N/S - среднее число молекул флуорофора на 100 нм²; $v_{max}^{f}(\lambda_{max}^{f})$ – волновое число (длина волны), соответствующее максимуму спектра флуоресценции; $p_{benz,} p_{tol}$ – параметры модели (15) для бензола и толуола, соответственно; $a_{benz,} a_{tol}$ – коэффициент наклона концентрационной зависимости интенсивности флуоресценции при малых концентрациях для бензола и толуола, соответственно; S_{yd} – удельная поверхность порошков наночастиц.

Наночастицы	D, нм	Z	N/S e	v_{max}^{f}	$\nu^{\mathrm{f}}_{\mathrm{max}}$ ($\lambda^{\mathrm{f}}_{\mathrm{max}}$), cm ⁻¹ (HM)			Ptol, Pbenz	abenz,	a_{tol} ,	Syn
		/Ny	1M ² ·10 ⁻²	DBMBF ₂	+бензол	+толуол	, М ³ / КГ	М ³ /КГ	М ³ /МКГ	м ³ /мкг	, M^2/Γ
NP-100-TMS	180	547	17	23800 (420)	23500 (425)	23300 (429)	0,5	0,9	0,02	0,25	20
NP-50-TMS	84	113	14	23800 (420)	23500 (425)	23300 (429)	0,5	0,9	0,025	0,36	60
NP-25-TMS	18	19	10	23800 (420)	23500 (425)	23300 (429)	0,5	0,9	0,07	0,5	310
NP-15-TMS	15	3	4	23800 (420)	23500 (425)	23300 (429)	0,5	0,9	0,07	0,56	420

Взаимосвязь структуры флуорофора с чувствительностью сенсорных материалов была исследована на примере материалов, сконструированных путем адсорбции DBMBF₂ и его производных на поверхности аэросила A380, модифицированного TMS (A380-TMS). Были выбраны производные DBMBF₂, имеющие электронодонорные (CH₃) и электроноакцепторный (F) заместители (см. рис. 5б-г), введенные в пара-положение фенильных групп. Поверхность кремнезема была модифицирована для исключения влияния водородных связей между силанольными группами поверхности и флуорофором.

Спектры флуоресценции всех флуорофоров, адсорбированных на поверхности, имеют хорошо выраженную колебательную структуру, при этом спектры DBMBF₂ и DBMBF₂-F незначительно отличаются по интенсивности коротковолнового плеча, как и в случае растворов в тетрагидрофуране [4].

В спектрах флуоресценции адсорбированных флуорофов, измеренных при экспонировании в насыщенных парах бензола и толуола, наблюдается возникновение новых полос в длинноволновой области спектра. Новые полосы характеризуются существенными батохромными сдвигами и не имеют колебательной структуры (рис. 6а), поэтому их возникновение можно объяснить образованием эксиплексов.

На рис. 66 представлены зависимости изменения интегральной интенсивности флуоресценции флуорофоров, адсорбированных на A380TMS, в диапазоне длин волн 410 – 600 нм от концентрации толуола $\Delta S_N^{int}([C])$.

$$\Delta S_N^{int}([C]) = \int_{410}^{600} \Delta S_N([C], \lambda) d\lambda.$$
(17)

Проинтегрировав уравнение (15) по диапазону длин волн 410 – 600 нм, получим:

$$\Delta S_{N}^{int}([C]) = \int_{410}^{600} \left(\frac{\varphi_{ex}}{\varphi_{0}} S_{ex}(\lambda) - S_{0}(\lambda)\right) k_{1}[C] d\lambda =$$

$$= k_{1}[C] \int_{410}^{600} dS_{1}(\lambda) d\lambda = k_{1} dS^{int}[C] = a[C].$$
(18)



Рис. 6. а) — Спектры флуоресценции ($\lambda_{8036} = 340$ нм) образцов A380TMS с адсорбированными DBMBF₂-F в чистом воздухе (сплошная кривая S₁) и при экспонировании в насыщенных парах метилбензолов в течение 10 мин (пунктирные кривые S₂); б) - Значения $\Delta S_N^{int}([C])$ для различных флуорофоров при экспонировании в парах толуола. Точки — экспериментальные данные, линии получены в результате фитинга. 1 — DBMBF₂; 2 — DBMBF₂-F; 3 — DBMBF₂-diCH₃.

Таблица 5. Значения интегралов $dS^{int} = \int_{410}^{600} dS_{ex}(\lambda) d\lambda$, коэффициентов наклона концентрационных зависимостей а, констант k_1 и отношений квантовых выходов эксиплексов к квантовым выходам флуорофоров φ_{ex}/φ_0 .

Флуорофор - метилбензол	dS _{int}	а, м ³ /мкг	k ₁ , м ³ /мк г	ϕ_{ex}/ϕ_0
DBMBF ₂ - бензол	1,6	0,034	0,021	2,9
DBMBF2-F - бензол	1,46	0,025	0,017	2,7
DBMBF2-diCH3 - бензол	0,38	0,019	0,039	1,3
DBMBF ₂ – толуол	0,78	0,38	0,49	1,5
DBMBF ₂ -F - толуол	0,7	0,3	0,44	1,3
DBMBF ₂ -diCH ₃ - толуол	0,32	0,15	0,48	1,1

Значения отношения квантовых выходов эксиплексов к квантовым выходам флуорофоров φ_{ex}/φ_0 вычисляются из спектров флуорофора на воздухе И при экспонировании В насыщенных парах бензола и толуола (для примера на рис. ба представлены спектры для DBMBF₂-F). Значение как коэффициент а находят линейной регрессии экспериментальных зависимостей $\Delta S_N^{int}([C])$, k_1 вычисляют из (19) по известным *а* и dS^{int}. Значения указанных величин для исследованных

флуорофоров и МБ представлены в таблице 5. Как видно из таблицы 5, параметр k₁ в случае взаимодействия флуорофоров с толуолом имеет одинаковые значения в пределах точности эксперимента. В случае взаимодействия с бензолом константа для DBMBF₂-diCH₃ в два раза больше константы для DBMBF₂.

$$k_1^H = K_{\text{ex}} \frac{k_{\Sigma}^{ex}}{k_{\Sigma}} K_{ads}, \tag{19}$$

где $K_{ads} = K^H$ или $K_{ads} = \beta[A_0]$, $K_{ads} = K^H$ или $K_{ads} = K^H$ или $K_{ads} = \beta[A_0]$, в зависимости от рассматриваемой модели.

Константа K_{ads} зависит только от структуры ароматической молекулы и химического состава поверхности, на которой происходит адсорбция, и не зависит от флуорофора. Следовательно, увеличение константы k_1 в случае взаимодействия DBMBF₂-diCH₃ с бензолом обусловлено фотофизическими константами флуорофора и эксиплекса. Это предположение подтверждается данными по временам жизни флуоресценции DBMBF₂ и DBMBF₂-diCH₃, приведенными в работе [7]. Таким образом, изменения коэффициентов наклона *a*, отвечающих за чувствительность образцов к ароматическим соединениям, обусловлены изменениями соотношения квантовых выходов флуоресценции эксиплексов и флуорофора. Эти отношения значительно квантовых выходов флуоресценции DBMBF₂ и DBMBF₂-fi CH₃, так как квантовый выход данного флуорофора значительно больше квантовых выходов флуоресценции DBMBF₂ и DBMBF₂-F и близок к единице [7].

Результаты исследования показывают, что для оптимизации чувствительности хемосенсорных материалов необходимо использовать матрицы с минимальным размером частиц. При этом рецепторные центры должны строиться на основе поверхностных групп, обладающих наибольшей энергией взаимодействия с ароматическими соединениями. Однако, поверхностные группы с высокой полярностью или зарядом могут приводить к понижению квантового выхода флуоресценции эксиплекса. Следовательно, химический состав поверхности необходимо оптимизировать для достижения максимальной чувствительности к заданному производному бензола. Соотношение квантового выхода эксиплекса к квантовому выходу флуорофора при этом должно быть максимальным.

В пятом разделе диссертации изложены результаты разработки флуоресцентных хемосенсорных материалов и устройств для детектирования ароматических соединений. Спектр излучения эксиплекса и эффективность его образования зависят от типа молекул, между которыми происходит комплексообразование, а также от параметров микроокружения. Уменьшение потенциала ионизации в ряду бензол – 9,24 эВ, толуол – 8,83 эВ, п-ксилол – 8,44 эВ сдвигает максимум флуоресценции эксиплекса в длинноволновую область. Данная зависимость может быть использована для достижения селективности между структурно близкими ароматическими молекулами, одновременно присутствующими в смеси.

Выше была предложена физико-химическая модель, позволяющая описать зависимость спектров флуоресценции хемосенсорных материалов от концентрации анализируемых веществ в газовой смеси. Согласно полученной модели, спектр флуоресценции материала в присутствии ароматических веществ представляет собой линейную комбинацию спектров флуоресценции флуорофора и его эксиплексов с данными веществами. Коэффициенты, с которыми эти спектры входя в линейную комбинацию, зависят от концентрации анализируемых ароматических

соединений. Зная формы спектров, с помощью решения обратной задачи можно найти коэффициенты линейной комбинации, а из них получить концентрации. Формы спектров и другие параметры могут быть найдены путем калибровки измерительной системы по отдельным веществам, калибровка по смесям веществ не требуется. Разработанный способ позволяет непрерывно и в реальном времени измерять концентрации ароматических веществ в двух- и трехкомпонентных смесях в воздухе, что было продемонстрировано экспериментально.

На рис. 7 приведено сравнение значений концентраций бензола, толуола и п-ксилола в воздухе, который поступал в экспериментальную ячейку, и значений, измеренных с использованием разработанного хемосенсорного материала. Измерение проводилось путем поиска коэффициентов разложения спектра флуоресценции материала на сумму четырех спектров и последующего вычисления по найденным коэффициентам концентраций. Спектры, на которые производилось разложение, получали заранее в процессе калибровки, используя процедуру многомерной нелинейной регрессии в соответствии с разработанной моделью. На верхнем графике представлено сравнение значений концентрации бензола, на среднем – толуола, на нижнем – п-ксилола.



Рис. 7. Сравнение концентраций бензола, толуола и ксилола, поданных в экспериментальную ячейку и измеренных с помощью разработанных материалов. На рисунке красным показано изменение концентрации в ходе эксперимента, синим – показания датчика. Сверху обозначены моменты подачи ароматических веществ.

Вначале в ячейку подаются наборы концентраций бензола, потом толуола, затем п-ксилола. После этого подается одна концентрация бензола, одна концентрация толуола и смесь данных веществ. Затем подается последовательно по одной концентрации бензола, толуола и п-ксилола и их трехкомпонентная смесь. Из графиков видно, что как в случае отдельных веществ, так и в случае смесей, измеренные концентрации хорошо совпадают с поданными в ячейку. Как следует из представленных результатов, разработанный способ позволяет измерять концентрации ароматических веществ в двух- и трехкомпонентных смесях в воздухе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1. Методами времяразрешенной и стационарной спектроскопии исследованы спектральные свойства кремнезема, модифицированного флуорофором DBMBF₂, на воздухе и в парах бензола, толуола и п-ксилола. Показано, что изменения спектров флуоресценции, наблюдаемые в парах ароматических растворителей, связаны с образованием эксиплексов между флуорофором, адсорбированным на поверхности кремнезема, и ароматическими молекулами. Определены средние излучательные и безызлучательные константы скорости дезактивации DBMBF₂, эксиплексов DBMBF₂/бензол и DBMBF₂/толуол на поверхности кремнезема. На основании полученных результатов предложена структура рецепторного центра и модель физического процесса, описывающего изменение спектров флуоресценции хемосенсорного материала при взаимодействии с парами ароматических соединений. Модель позволяет установить взаимосвязи между функциональными характеристиками материалов и фотофизическими свойствами флуорофоров, а также адсорбционными характеристиками матрицы.
- Показано, что структура и химический состав поверхности кремнезема существенным образом влияют на образование эксиплексов. Путем химической модификации поверхности кремнезема и структуры флуорофора можно управлять эффективностью образования эксиплексов с ароматическими молекулами, что делает возможным настройку сенсорных материалов на определение заданных ароматических веществ.
- Разработан метод селективного измерения ароматических веществ в многокомпонентных газовых смесях на основе флуоресцентных хемосенсорных материалов и экспериментально продемонстрирована возможность его реализации. Разработан прототип датчика, реализующий данный метод.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

- Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Smits E.C.P., Ionov D., Kononevich Y., Yakimets I., Alfimov M., Schoo H.F.M. Gas Response Behaviour and Photochemistry of Borondiketonate in Acrylic Polymer Matrices for Sensing Applications // J. Fluoresc. 2014. Vol. 24, № 6. P. 1735–1744.
- Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Sabik S., Ionov D., Smits E., Kalathimekkad S., Van Steenberge G., Alfimov M., Pośniak M., Dobrzyłska E., Szewczyńska M., Benczek K., Schoo H. Flexible optical chemical sensor platform for BTX // Procedia Eng. 2012. Vol. 47. P. 607–610.
- Ionov D., Yurasik G., Kononevich Y., Sazhnikov V., Muzafarov A., Alfimov M. Simple Fluorescent Sensor for Simultaneous Selective Quantification of Benzene, Toluene and Xylene in a Multicomponent Mixture // Procedia Eng. 2016. Vol. 168. P. 341–345.
- Ионов Д.С., Сажников В.А., Юрасик Г.А., Сафонов А.А., Кононевич Ю.Н., Алфимов М.В. Эксиплексы фтор- и метилпроизводных дибензоилметаната дифторида бора с бензолом и толуолом на поверхности триметилсилилированного аэросила // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52, № 6., С. 473–479.

- 5. Ионов Д.С., Сажников В.А., Юрасик Г.А., Антонов А.В., Кононевич Ю.Н., Алфимов М.В. Модель формирования эксиплексов дибензоилметаната дифторида бора с ароматическими углеводородами на поверхности кремнезема // Химия высоких энергий. 2015. том. 49, № 3. С. 210–215.
- Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Кононевич Ю.Н., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Сажников В.А., Музафаров А.М., Алфимов М.В. Струйная печать хемосенсорных слоев на основе поверхностнофункционализированных кремнеземных наночастиц // Российские нанотехнологии. 2017. Том. 12, № 7–8. С. 13–24.
- Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Молчанов С.П., Сажников В.А., Аристархов В.М., Кононевич Ю.Н., Мешков И.Б., Воронина Н.В., Музафаров А.М., Алфимов М.В. Получение методом струйной печати хемосенсорных материалов на основе кремнеземных наночастиц с ковалентно привитыми флуорофорами // Российские нанотехнологии. 2016. Том. 11, № 7–8. С. 55–60.
- 8. Хлебунов А.А., Ионов Д.С., Комаров П.В., Аристархов В.М., Сажников В.А., Петров А.Н., Алфимов М.В. Экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов // Приборы и техника эксперимента. 2009. Том. 52, № 1. С. 145–150.
- 9. Способ анализа содержания летучих органических соединений в газовой среде и матричный анализатор для его осуществления: пат. 2427822 Рос. Федерация, МПК7 G01N 21/64/ Алфимов М.В., Бовсуновский И.В., Дерябин А.Э., Ионов Д.С., Маркелов В.П., Святославский Н.Л., Святославская Т.А. № 2009144885/28; заявл. 03.12.2009; опубл. 27.08.2011, Бюл. № 24, 8 с.
- 10. Способ определения концентрации паров нафталина в газовой смеси с использованием флуоресцентного материала: пат. 2649038 Рос. Федерация, МПК7 G01N 21/64/ Ионов Д.С., Алфимов М.В., Сажников В.А., Юрасик Г.А. № 2016149214; заявл. 14.12.2016; опубл. 29.03.2018, Бюл. № 10, 10 с.
- 11. Способ одновременного измерения концентрации паров бензола, толуола, ксилолов в газовой смеси с помощью материалов на основе ДБМБФ2: пат. 2534729 Рос. Федерация, МПК7 G01N 21/64/ Ионов Д.С., Сажников В.А., Алфимов М.В. № 2013125316/28; заявл. 31.05.2013; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 34, 11 с.
- 12. Khlebunov A.A., Ionov D.S., Savenkov I.V., Aristarkhov V.M., Sazhnikov V.A., Alfimov M.V. A system for studying characteristics of optical sensor materials. International symposium on olfaction and electronic nose, S.-Peterburg, Russia, 2007, pp. 217-218.
- Khlebunov A.A., Ionov D.S., Aristarkhov V.M., Sazhnikov V.A., Alfimov M.V. A study of optical chemosensor materials. International conference on environmental odour monitoring and control, Rome, Italy, 6-8 July, 2008, pp. 293-300.
- 14. Alfimov M.V., Sazhnikov V.A., Khlebunov A.A., Ionov D.S., Petrov A.N., Aristarkhov V.M., Men'shikova A.Y., Shevchenko N.N., Yakimansky A.V., Kalinin D.V., Plekhanov A.I. Optical chemical sensors on the base of arrays of ink-jet printed micro- and nanoparticles. Nanotech conference and expo, Houston, USA, 03-07 May, 2009, pp.554-557.
- 15. Espinoza D.A, Sazhnikov V., Sabik S., Ionov D., Smits E., Kalathimekkad S., Van Steenberge G., Alfimov M, Pośniak M., School H. Flexible Optical Chemical Sensor Platform for BTX // 14th International Meeting on Chemical Sensors // IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors, Nürnberg, Germany, 20-23 May 2012, pp. 655-658.
- 16. Yurasik G.A., Ionov D. S., Kononevich Yu. N., Surin N. M., Svidchenko E. A., Sazhnikov V. A., Muzafarov A. M., Alfimov M. V. Ink-jet printed chemosensing layers based on surface-functionalized silica nanoparticles // conf. proc. of The Fourth International Scientific Conference: Advances in Synthesis and Complexing in 2 parts (Moscow, 24-28 April 2017). Moscow. 2017. part 2. p. 106
- 17. Юрасик Г.А., Ионов Д.С. Экспериментальный комплекс для высокопроизводительного скрининга фотолюминесцентных хемосенсорных материалов // Приборы и техника эксперимента, 2020. № 1, С. 121–129.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Chow, Y.L. The Structure and Decay Dynamics of Exciplexes Derived from Dibenzoylmethanatoboron Difluoride and Alkylbenzenes in Cyclohexane / Y.L. Chow, Z. Liu, C.I. Johansson, J. Ishiyama // Chem.
 A Eur. J. — 2000. — Vol.6. — № 16. — P. 2942–2947.
- Johansson, C.I. Excited state pi electron donor-acceptor interactions: the influence of electronic structure on the physical properties and processes of dibenzoylmethanatoboron difluoride/benzene exciplexes. PhD dissertation / C.I. Johansson. — Simon Fraser University. — 1994. — 277 p.
- Sakai, A. White light emission from a single component system: remarkable concentration effects on the fluorescence of 1,3-diaroylmethanatoboron difluoride / A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda // Tetrahedron Lett. — 2012. — Vol.53. — № 32. — P. 4138–4141.
- Kononevich, Y.N. Synthesis and photophysical properties of halogenated derivatives of (dibenzoylmethanato)boron difluoride / Y.N. Kononevich, N.M. Surin, V.A. Sazhnikov, E.A. Svidchenko, V.M. Aristarkhov, A.A. Safonov, A.A. Bagaturyants, M. V. Alfimov, A.M. Muzafarov // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. — 2017. — Vol.175. — . — P. 177–184.
- Sakai, A. New Fluorescence Domain "excited Multimer" Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroylmethanatoboron Difluoride Molecules with Fused π-Orbitals in Crystals / A. Sakai, E. Ohta, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda // Chem. - A Eur. J. — 2015. — Vol.21. — № 50. — P. 18128–18137.
- 6. de Mello, J.C. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency / J.C. de Mello, H.F. Wittmann, R.H. Friend // Adv. Mater. 1997. Vol.9. № 3. P. 230–232.
- 7. Сафонов, А.А. Структуры и энергии связи комплексов дибензоилметаната дифторида бора с ароматическими углеводородами в основном и возбужденном электронных состояниях. Расчеты методом теории функционала плотности / А.А. Сафонов, А.А. Багатурьянц, В.А. Сажников // Химия высоких энергий. 2014. Vol.48. № 1. Р. 43.
- 8. Albery, W.J. A general model for dispersed kinetics in heterogeneous systems / W.J. Albery, P.N. Bartlett, C.P. Wilde, J.R. Darwent // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol.107. № 7. P. 1854–1858.
- 9. Beens, H. Dipolar Nature of Molecular Complexes Formed in the Excited State / H. Beens, H. Knibbe, A. Weller // J. Chem. Phys. 1967. Vol.47. № 3. P. 1183–1184.
- 10. Gould, I.R. Radiationless decay in exciplexes with variable charge transfer / I.R. Gould, S. Farid // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol.111. № 24. P. 6782–6787.
- Chow, Y.L. Exciplex Binding Energy and Kinetic Rate Constants of the Interaction between Singlet Excited State (Dibenzoylmethanato)boron Difluoride and Substituted Benzenes / Y.L. Chow, C.J. Johansson // J. Phys. Chem. — 1995. — Vol.99. — № 49. — P. 17566–17572.
- Сажников, В.А. Флуоресцентные свойства и конформация дибензоилметаната дифторида бора в растворах / В.А. Сажников, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, Е.С. Шибнева, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов // Химия высоких энергий. — 2011. — Vol.45. — № 6. — Р. 539– 542.
- Medhage, B. Diffusion-influenced fluorescence quenching dynamics in one to three dimensions / B. Medhage, M. Almgren // J. Fluoresc. — 1992. — Vol.2. — № 1. — P. 7–21.
- 14. Razi Naqvi, K. Recipes for analyzing diffusion-controlled reactions in two dimensions: Time-resolved and steady-state measurements / K. Razi Naqvi, J. Martins, E. Melo // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol.104. № 50. P. 12030–12038.
- 15. Kim, H. Practical approximations for diffusion-influenced reactions on two-dimensional surfaces / H. Kim // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V. 2011. Vol.507. № 4–6. P. 265–268.
- Овчиников, А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А.А. Овчиников, С.Ф. Тимашев, Ф.Ф. Белый. Москва: Химия. 1986. 288 р.
- Wang, C. Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite / C. Wang, K. Chang, T. Chung. — 2004. — P. 527–531.
- 18. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Москва: Наука. 1972. 459 р.
- Grebenkov, D.S. Reversible reactions controlled by surface diffusion on a sphere / D.S. Grebenkov // J. Chem. Phys. — 2019. — Vol.151. — № 15.