Technical Issues
2/2017 pp. 16-22
ISSN 2392-3954
DOI: 10.26325/techiss.2017.2.3

WŁASNOŚCI SPEKTROSKOPOWE KOMPLEKSÓW UTWORZONYCH PRZEZ TLENEK GRAFENU I POCHODNĄ PORFIRYNY Z GRUPĄ ARYLOWĄ

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF THE COMPLEXES FORMED BY GRAPHENE OXIDE AND DERIVATIVE OF PORPHYRIN WITH ARYL GROUPS

Natalia Rosiak
Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań
e-mail: natalia3991@wp.pl
Andrzej Bogucki
Roman Świetlik
Kornelia Lewandowska
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
Zakład Kryształów Molekularnych
ul. Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

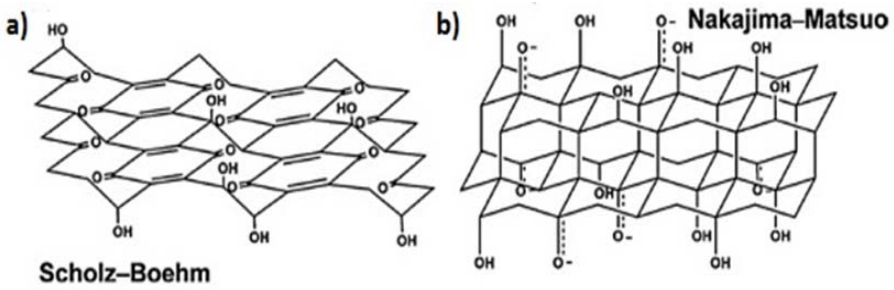
Abstract: Hybrid systems based on graphene oxide (GO) modified by organic molecules with the properties of donor and acceptor are very popular. The researches made in the last few years show that these structures have a really interesting photoelectrochemical properties. The ability of graphene oxide to effectively capture electrons, e.g. of porphyrins suggests the potential use of such materials in photovoltaics and molecular optoelectronics. This implies that further research of this group of molecular materials is very important from the point of view of their applications in diodes and transistors.
The goal of the research was to create new hybrid systems with donor-acceptor properties, consisting of graphite oxide and porphyrin 5,10,15,20-Tetrakis (4-hydroxyphenyl) -21H, 23H-porphine. The resulting hybrid structure has been characterized by spectroscopic investigation in a wide spectral range from ultraviolet to infrared.

Keywords: Graphene Oxide, porphyrin, hybrid system, photovoltaics, UV-Vis spectroscopy, infrared spectroscopy.

Wprowadzenie

Mimo, iż tlenek grafenu (ang. GO) jest znany od 1859 roku, to wciąż jego struktura nie jest jednoznacznie określona. Na przestrzeni lat zaproponowanych zostało wiele jego modeli. W 1969 roku Scholz and Boehm zaproponowali strukturę GO składającą się z pofałdowanych warstw węglowych (rys. 1a). Grupy epoksydowe i eterowe zostały zastąpione przez grupy karbonylowe i hydroksylowe. Z drugiej strony grupa Nakajima zaproponowała model GO, składający się z dwóch warstw węgla połączonych ze sobą przez wiązanie σ węgiel-węgiel o hybrydyzacji sp3, które jest prostopadłe do warstw oraz grup karbonylowych i hydroksylowych (rys. 1b) [4, 11, 14].
GO charakteryzuje się znaczną różnorodnością dostępnych sposobów wiązania innych cząsteczek. Zróżnicowanie podstawników obecnych w GO pozwala na kontrolowanie hydrofilowości materiału oraz zwiększenie jego rozpuszczalności w typowych rozpuszczalnikach, co ułatwia jego dalszą obróbkę [7]. Grupy funkcyjne rozmieszczone na GO silnie wpływają natomiast na jego właściwości elektryczne, mechaniczne i elektrochemiczne [4].
Porfiryny natomiast są znane już od 1912 roku, a badania nad nimi i ich analogami należą do jednej z dynamicznie rozwijających się dziedzin chemii. O dużym zainteresowaniu tymi strukturami świadczy liczba artykułów dotyczących wszystkich możliwych zagadnień związanych z syntezą, budową, właściwościami i zastosowaniem porfiryn [15]. Najważniejszymi cechami charakteryzującymi porfiryny są ich unikatowe właściwości spektroskopowe, luminescencyjne (fluorescencja i fosforescencja), magnetyczne (para- i diamagnetyzm), a także ich trwałość termiczna, fotoprzewodnictwo, fotoemisja oraz aktywność powierzchniowa.

Porfiryny posiadają silne właściwości kompleksujące, mogą ulegać reakcjom substytucji wolnorodnikowej oraz aromatycznej substytucji elektrofilowej zachodzącej w pozycjach meso lub beta.

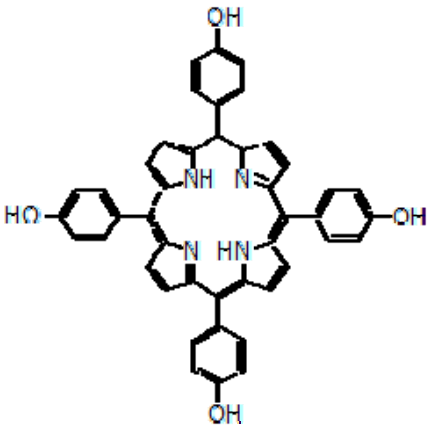


Rys. 1. Struktury tlenku grafenu zaproponowane przez: a) Scholza-Boehma b) Nakajima-Matsuo [4, 14].

Porfiryny natomiast są znane już od 1912 roku, a badania nad nimi i ich analogami należą do jednej z dynamicznie rozwijających się dziedzin chemii. O dużym zainteresowaniu tymi strukturami świadczy liczba artykułów dotyczących wszystkich możliwych zagadnień związanych z syntezą, budową, właściwościami i zastosowaniem porfiryn [15]. Najważniejszymi cechami charakteryzującymi porfiryny są ich unikatowe właściwości spektroskopowe, luminescencyjne (fluorescencja i fosforescencja), magnetyczne (para- i diamagnetyzm), a także ich trwałość termiczna, fotoprzewodnictwo, fotoemisja oraz aktywność powierzchniowa. Porfiryny posiadają silne właściwości kompleksujące, mogą ulegać reakcjom substytucji wolnorodnikowej oraz aromatycznej substytucji elektrofilowej zachodzącej w pozycjach meso lub beta.
Połączenie dwóch tak interesujących struktur o charakterystycznych właściwościach fizykochemicznych, stwarza możliwości otrzymania materiałów o unikalnych parametrach fotoelektrochemicznych, które w przyszłości mogą stać się podstawowymi elementami w optoelektronice. W ostatnich latach ukazało się wiele prac potwierdzających możliwość stworzenia takich struktur i opisujących ich potencjalne zastosowanie [8, 12, 15, 16, 19].

Materiał i metody

W badaniach został wykorzystany tlenek grafenu (GO) otrzymany na drodze syntezy modyfikowaną metodą Hummersa. Synteza GO została przeprowadzona na Wydziale Metali Nieżelaznych na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Porfiryna 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine (rys. 2), oznaczona jako P3 została zakupiona z firmy Sigma-Aldrich. Układ hybrydowy tlenku grafenu modyfikowanego porfirynami otrzymano mieszając ze sobą roztwór GO o stężeniu 100 mg/l z porfiryną o stężeniu 10^{-4} M. Rozpuszczalnikiem dla próbek był dimetyloformamid (DMF).



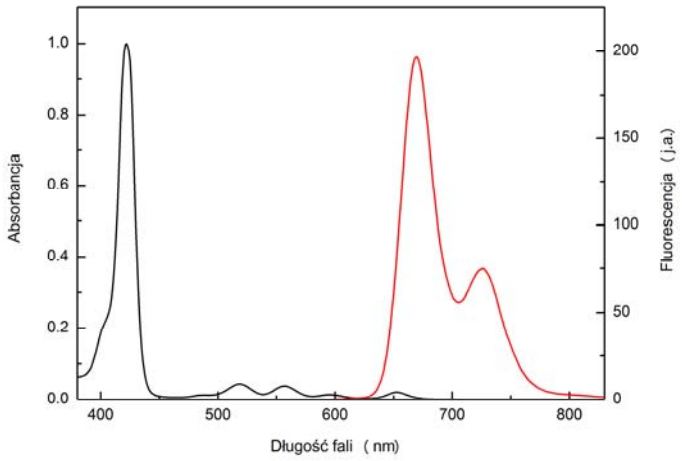
Rys. 2. Wzór strukturalny porfiryny użytej do modyfikacji powierzchni GO.

Pomiary widm w zakresie UV-Vis były wykonane za pomocą spektrofotometru firmy Hitachi (model U-2800). Rejestracji widm dokonano w zakresie 200-1000 nm w kuwetach kwarcowych 1 mm i 10 mm w zależności od stężenia badanego materiału. Pomiary widm fluorescencji były wykonane za pomocą fluorymetru firmy Hitachi (model F-7000). Długość fali wzbudzenia była uwarunkowana maksimum pasma absorpcji Soreta i

wynosiła 418 nm. Pomiary widm w zakresie podczerwieni były wykonywane przy pomocy spektrometru fourierowskiego FT-IR Equinox 55 firmy Bruker wyposażonego w mikroskop Bruker Hyperion 1000. Badania zostały przeprowadzone metodą transmisyjną w zakresie 400 - 4000 cm^{-1}, dla materiałów w postaci proszków. Widma rozpraszania ramanowskiego zostały zarejestrowane przy pomocy spektrometru dyspersyjnego Labram HR 800 Horiba Jobin Yvon przy użyciu długości fali lasera 458 nm. Moc wiązki lasera wynosiła około 0,28 mW.

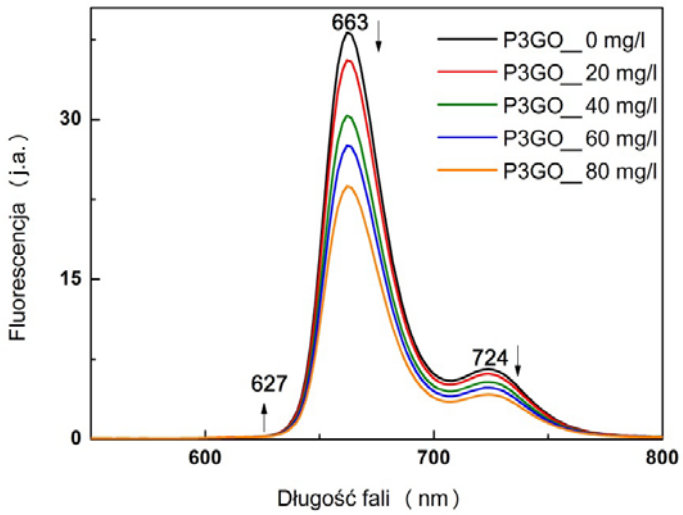
Wyniki i dyskusja

Zarejestrowane widmo absorpcji dla porfiryny (rys. 3) jest charakterystyczne i zgodne z danymi literaturowymi dla tej grupy materiałów i wyróżnia się intensywnym pasmem Soreta, położonym przy 422 nm oraz czterema pasmami Q z maksimami przy 518, 556, 595 i 652 nm. Widmo fluorescencji natomiast odznacza się dwoma maksimami przy 663 i 726 nm (rys. 3) [19].



Rys. 3. Zestawienie widm absorpcji (lewe) i fluorescencji (prawe) dla porfiryny o stężeniu 10^{-4} M przy długości fali wzbudzającej 418 nm [13].

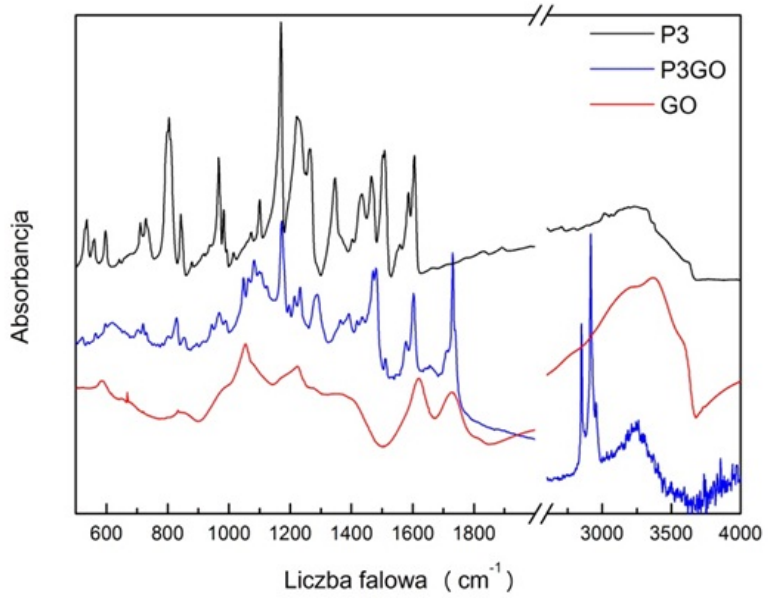
Dla układu P3GO zmierzone widma absorpcji przy różnych stężeniach tlenku grafenu nie wykazują większych zmian w kształcie i położeniu maksimów. Natomiast widma fluorescencji zarejestrowane dla ww. próbek, przy stężeniu GO 100 mg/l pokazują wyraźne wygaszanie fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia GO (rys. 4). Dla próbek porfiryny o stężeniu 10^{-4} M i GO 100 mg/l widać, że wraz ze wzrostem stężenia GO intensywność fluorescencji maleje.



Rys. 4. Widma fluorescencji układów porfiryny o stężeniu 10^{-4} M z GO dla pięciu różnych stężeń GO o wyjściowym stężeniu 100 mg/l w mieszaninie w DMF przy długości fali wzbudzającej 418 nm [13].

Obserwuje się również przesunięcia pasm fluorescencji od 1 do 7 nm. Takie zmiany w widmach fluorescencji świadczą o istnieniu konkurencyjnego do fluorescencji procesu dezaktywacji stanów wzbudzonych w układach porfiryna-GO. Najbardziej prawdopodobne jest istnienie fotoindukowanego transferu elektronu (photoinduced electron transfer (PET) lub/i transferu energii (energy transfer (ET) [17]. Podobne bowiem wygaszanie fluorescencji zaobserwowano dla układów porfiryn z nanorurkami [3]. Również wiele innych badań pokazało, że struktury węglowe, będące w otoczeniu takich molekuł jak porfiryny, wykazują właściwości silnych akceptorów elektronu [9]. W tym przypadku możemy więc mieć do czynienia z przeniesieniem ładunku ze wzbudzonego stanu singletowego porfiryny do tlenku grafenu, co łączy się z zaobserwowanym wygaszaniem fluorescencji, jak i powstawaniem nowych pasm fluorescencyjnych sugerujących powstanie kompleksu utworzonego prawdopodobnie przez grupy karboksylowe.

Widmo absorpcji tlenku grafenu w podczerwieni charakteryzuje się dwoma pasmami przy 1056 cm^{-1}, 1727 cm^{-1} odpowiadającymi odpowiednio drganiom rozciągającym wiązań C-O i C=O, oraz pasmem 1223 cm^{-1} charakterystycznym dla drgań rozciągających wiązań C-O-C (rys. 5).



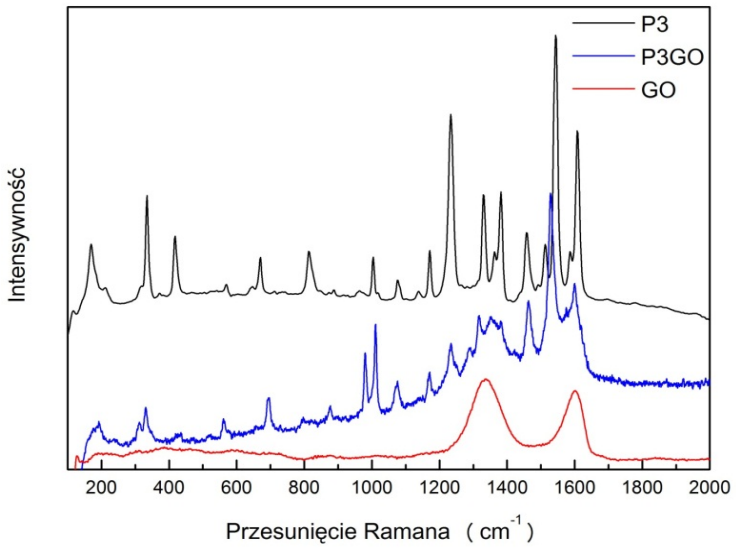
Rys. 5. Zestawienie widm absorpcji dla czystego tlenku grafenu (GO), czystej porfiryny (P3) i kompleksu tlenek grafenu-porfiryna (P3GO) [13].

Około 3500 cm^{-1} obserwowane jest również bardzo szerokie pasmo związane z drganiem rozciągającym C-OH-pochodzącym od grup OH tlenku grafenu, ale również mogą pochodzić z zaabsorbowania wody na powierzchni GO podczas jego syntezy. Przy 1616 cm^{-1} obserwowane jest natomiast pasmo, związane z drganiami szkieletu nieutlenionych domen grafitowych [5, 18].

Widmo rozpraszania ramanowskiego dla tlenku grafenu (rys. 6) charakteryzuje się pasmami zarejestrowanymi przy 1334 cm^{-1} (pasmo D) oraz 1603 cm^{-1} (pasmo G), które w innych badaniach obserwowano przy wartościach ~1350 cm^{-1} oraz ~1580 cm^{-1} [10]. Intensywność pasma D (ang. Defects) jest wyznacznikiem obecności defektów w strukturze grafenowej oraz stopnia funkcjonalizacji egzohedralnej, odpowiada tym samym za nieuporządkowanie struktury i w przypadku macierzystego grafitu ma względnie małą intensywność świadczącą o wysoce krystalicznej strukturze badanej próbki. Pasmo D powstaje w wyniku rozpraszania fotonu na fononach optycznych iTO (ang: In plane Transverse Optical - drgania zachodzące w płaszczyźnie grafenu, poprzeczne) z okolicy punktu K strefy Brillouin'a. Natomiast kształt i intensywność pasma G, które również powstaje w wyniku rozpraszania fotonu na fononie optycznym iTO, odpowiada obecności domen o hybrydyzacji sp^2. Stosunek intensywności pasm ID/IG dający informacje o strukturze i jej uporządkowaniu dla badanego GO wynosi 1,18 i potwierdza zwiększenie nieuporządkowania w strukturze GO, gdzie przeważają węgle o odmiennej hybrydyzacji a sam produkt ulega częściowej eksfoliacji [6].

Analizując eksperymentalne widma absorpcji w zakresie IR i rozpraszania ramanowskiego (rys. 5 i 6), można wyróżnić wiele charakterystycznych pasm dla porfiryny. Przy niskich częstotliwościach można zaobserwować pasma: 535, 560, 597, 729, 804, i 983 cm^{-1}. Trzy pierwsze związane są z drganiami wachlarzowymi wiązań C-H przy pierścieniu benzenowym i deformacją pierścienia porfirynowego. Kolejne trzy pasma odpowiadają odpowiednio drganiom wachlarzowym wiązań N-H w pierścieniu porfirynowym, w tym drugie pasmo posiada dodatkowo składową związaną z drganiami wachlarzowymi wiązań C-H również przy pierścieniu porfirynowym, natomiast trzecie pasmo

obserwowane przy 983 cm^{-1} jest związane z oddychaniem pierścieni pirolowych w porfirynie. Charakterystyczne również są pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-C i C=C zarówno w pierścieniu porfirynowym jak i benzenowym. W widmach absorpcji obserwowane są one odpowiednio przy 1465, 1508, 1586 i 1605 cm^{-1}. Natomiast pasmo w okolicach 1230 cm^{-1}, odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C-C między pierścieniem porfirynowym i grupą arylową. Pasmo to bardziej widoczne i dużo silniejsze jest w widmie rozpraszania ramanowskiego i położone jest przy 1234 cm^{-1}. Przy wyższych częstotliwościach widocznych jest jeszcze kilka pasm położonych przy: 1381, 1459, 1516, 1544 i 1608 cm^{-1}. Ostatnie pasmo widoczne jest również w widmie absorpcyjnym i odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C-C i C=C w pierścieniu benzenowym. Natomiast pozostałe pasma są związane w większości z drganiami rozciągającymi wiązań C-C i C=C oraz C-N w pierścieniu porfirynowym i drganiami kołyszącymi wiązań C-H i N-H przy pierścieniu porfirynowym. W widmach absorpcyjnych w podczerwieni dla porfiryny widoczne są również dość silne i charakterystyczne pasmo przy 1169 cm^{-1} związane z drganiem zginającym wiązań C-O-H w grupie arylowej, jak i pasmo 1263 cm^{-1} związane z drganiem rozciągającym wiązań C-O w ww. podstawniku [1].



Rys. 6. Zestawienie widm Ramana dla czystego tlenku grafenu (GO), czystej porfiryny (P3) i kompleksu tlenek grafenu-porfiryna (P3GO) [13].

Widmo absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla układu P3GO (rys. 5) charakteryzuje się pasmami obserwowanymi dla czystej porfiryny, niemniej jednak pasma te różnią się kształtem, względną intensywnością pasm, a ich maksima ulegają przesunięciom. Szczególnie widoczne jest to dla pasm rejestrowanych dla P3 przy 804, 966, 1263, 1433, 1465 cm^{-1}, związanych zarówno z drganiami wachlarzowymi wiązań C-H i N-H przy molekule porfiryny, jak i szeroko pojętym oddychaniem pierścienia porfirynowego, a także z drganiami rozciągającymi C-C w pierścieniu benzenowym czy drganiami zginającymi wiązań C-OH w podstawniku arylowym. Takie zmiany mogą wypływać np. z usztywnienia molekuły porfiryny, znajdującej się w obrębie płaszczyzn tlenku grafenu. Różnice są również obserwowane w obrębie pasma 1727 cm^{-1}, które w GO odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C=O. Dla kompleksu P3GO pasmo to zmienia swój kształt, za co mogą być odpowiedzialne oddziaływania grupy karboksylowej GO z porfiryną. Poza tym pojawia się dodatkowy ostry pik w 1731 cm^{-1}, który przypisujemy rozpuszczalnikowi DMF.

Z danych literaturowych [2] wynika dodatkowo, że w układach tego typu zanika charakterystyczne pasmo dla GO przy 1380 cm^{-1}, co z kolei jednoznacznie wskazuje na powstanie wiązania kowalencyjnego między porfiryną i tlenkiem grafenu, poprzez grupę karboksylową. Niestety, w naszym przypadku nie można jednoznacznie określić, czy pasmo to zanika, niemniej jednak na pewno zmiany w widmie P3GO w tym zakresie zachodzą, co może sugerować powstanie ww. wiązania. Dla układu P3GO pojawia się też pasmo 1285 cm^{-1}, które może być zarówno związane z istniejącym pasmem 1263 cm^{-1} w widmie P3 odpowiadającym drganiom rozciągającym C-O, jak również może być zupełnie nowym pasmem związanym z drganiami wiązań C-O-C, które mogą powstawać podczas tworzenia hybrydy P3GO. Bardzo widoczne są także zmiany powyżej 3000 cm^{-1}, gdzie zlokalizowane są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-H, O-H i N-H. O ile dla samych porfiryn pasma związane z drganiem C-H są o bardzo małej intensywności położone na szerokim paśmie związanym z drganiem rozciągającym wiązań O-H, o tyle dla kompleksu P3GO widocz-

ne są dwa bardzo silne pasma przy 2851 i 2919 cm^{-1}, które pochodzą od rozpuszczalnika DMF.
Dla modyfikowanego GO molekułą porfiryny P3 widmo rozpraszania ramanowskiego zachowuje swój charakter widma dla czystego GO, widać bowiem w zakresie 1300-1600 cm^{-1} szersze masywy, na których znajdują się węższe pasma odpowiadające tym zarejestrowanym dla czystej porfiryny P3.W większości w widmie dla P3GO obserwowane są prawie wszystkie charakterystyczne pasma dla P3. Zanikają tylko (ich intensywność drastycznie spada) pasma przy 417 i 814 cm^{-1} odpowiadające deformacji pierścienia benzenowego jak i drganiom zginającym C-C-C w tym pierścieniu oraz drganiom wachlarzowym wiązań N-H, a także niewielkim drganiom rozciągającym wiązań C-O w grupie arylowej. Pozostałe pasma ulegają przesunięciom, rzędu od 1 do 22 cm^{-1} [13]. Zmiany takie mogą sugerować oddziaływanie między molekułami porfiryn i tlenkiem grafenu.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują na wygaszanie fluorescencji wraz ze wzrostem ilości tlenku grafenu w układzie jako przejaw transferu elektronu/energii od porfiryny do GO. Zmiana położenia i intensywności pasm w widmach z zakresu podczerwieni sugerują istnienie oddziaływań między porfiryną i GO, przypuszczalnie przy udziale grup karboksylowych i hydroksylowych. Widma w podczerwieni pokazały, że w procesie syntezy kompleksu zaabsorbowany został rozpuszczalnik DMF.
Z przeprowadzonych badań spektroskopowych można wnioskować, iż próba stworzenia kompleksu molekularnego polegającego na modyfikacji powierzchni tlenku grafenu molekułami porfiryn zaowocowała stworzeniem układu, w którym prawdopodobnie występują oddziaływania „π-π stacking" i wiązania wodorowe o czym świadczą powyższe zmiany.

Literatura

1. Aydin, M., DFT and RAMAN spectroscopy of porphyrin derivatives: Tetraphenylporphine (TPP), *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 68: pp. 141-152.
2. Bala Murali Krishna, M., Venkatramaiah, N., Venkatesanb, R., Narayana Rao, D., Synthesis and structural, spectroscopic and nonlinear optical measurements of graphene oxide and its composites with metal and metal free porphyrins, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, pp. 3059-3068.
3. Baskaran, D., Mays, J.W., Peter Zhang, X., Bratcher, M.S., Carbon Nanotubes with Covalently Linked Porphyrin Antennae: Photoinduced Electron Transfer, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, pp. 6916-6917.
4. Chen, D., Feng, H., Li, J., Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, *American Chemical Society*, 2012, 13, pp. 6027−6053.
5. Choi, E.-Y., Han, T.H., Hong, J., Kim, J.E., Lee, S.H., Kim, H.W., Kim, S.O., Electronic Supplementary Information (ESI) for Noncolvalent Functionalization of Graphene with End-Functional Polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, pp. 1907-1912.
6. Ciszewski, M., Badania procesu utleniania i interkalacji grafitu wybranymi pierwiastkami i ich związkami, Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice, 2014.
7. Compton, O.C., Nguyen, S.T., Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials, *Small*, 2010, 6, pp. 711-723.
8. Dargiewicz-Nowicka, J., Radzki, S., Chemi- i biosensory optyczne wykorzystujące porfiryny, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica. Inżynieria Biomedyczna*, 2002, 8, pp. 119-131.
9. Fowler, P.W., Cedemans, A., Electron Deficiency of the Fullerenes, *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, pp. 508-510.
10. Grodecki, K., Spektroskopia ramanowska grafenu, *Materiały Elektroniczne*, 2013, 1, s.47-53.
11. Hummers, W.S., Jr., Offeman, R.E. 1958. Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6), pp. 1339-1339.
12. Karousis, N., Sandanayaka, A.S.D., Hasobe, T., Economopoulos, S. P., Sarantopouloua, E., Tagmatarchis, N., Graphene oxide with covalently linked porphyrin antennae: Synthesis,characterization and photophysical properties, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(1), pp. 109-117.
13. Rosiak, N., Własności spektroskopowe kompleksów utworzonych przez tlenek grafenu i pochodne porfiryn z grupami arylowymi, Praca Dyplomowa Inżynierska, 2016.
14. Szabo, T., Berkesi, O., Forgo, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dekany, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, *Chem. Mater*., 2006, 18(11), pp. 2740-2749.
15. Trytek, M., Makarska, M., Polska, K., Radzki, S., Fiedurek, J., 2005. Porfiryny i ftalocyjaniny, Cz. I, Właściwości i niektóre zastosowania, *Biotechnologia*, 2005, 71(4), pp. 109-127.
16. Yamuna, R., Ramakrishnan, S., Dhara, K., Devi, R., Kothurkar, N.K., Kirubha, E., Palanisamy, P.K., Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of graphene oxide functionalized with tetra-amino porphyrin, *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15, p. 1399.

17. Xu, Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Y., Tian, J., Huang, Y., Ma, Y., Zhang, X., Chen, Y., A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property, *Adv. Mater*., 2009, 21, pp. 1275–1279.
18. Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., Shi, G., Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(18), pp. 5856-5857.
19. Zheng, W., Shan, N., Yu, L., Wang, X., UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins, *Dyes and Pigments*, 2008, 77(1), pp. 153-157.

Praca naukowa finansowana w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Iuventus Plus” w latach 2015-2017, nr projektu IP2014 025673.