

А.И. Акимов, А.В. Грачев, О.Ю. Цыганова, В.И. Южаков, С.А. Силинг\*, С.В. Шамшин\*

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ-БИФЛУОРОФОРОВ

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва*

Поступила в редакцию 21.09.99 г.

Приведены спектрально-люминесцентные свойства растворов нового класса бифлуорофорных молекулярных систем (азометинов-бифлуорофоров и полишиффовых оснований-бифлуорофоров) и закономерности внутримолекулярного безызлучательного переноса электронной энергии возбуждения.

Эффективный безызлучательный межмолекулярный перенос энергии электронного возбуждения в растворах обычно происходит при расстоянии между молекулами, являющимися донором и акцептором энергии, порядка 50 Å. Однако при таких больших концентрациях люминофоров [1] в растворах могут возникать нелюминесцирующие молекулярные ассоциаты, которые, активно поглощая возбуждающее излучение и принимая электронное возбуждение от соседних индивидуальных молекул при его переносе, растрачивают это возбуждение на колебательную энергию. Таким образом, происходит концентрационное тушение люминесценции. Поэтому представляются перспективными синтез и использование полимерных молекул, содержащих в основной цепи фрагменты, являющиеся донором и акцептором энергии электронного возбуждения. В отличие от раствора, где молекулы двух сортов распределены в пространстве хаотически, в полимерной цепи фрагменты, содержащие донор и акцептор энергии возбуждения, в значительной степени упорядочены. Изменение этой упорядоченности дает возможность управлять эффективностью различных путей размена энергии электронного возбуждения донора. Кроме того, фотостойкость полимеров, как правило, превышает фотостойкость соответствующих бинарных растворов, что делает их более предпочтительными при решении прикладных задач.

Однако изучение механизма переноса энергии электронного возбуждения в полимерах связано с большими трудностями ввиду специфики строения самой макромолекулы. Поэтому на первом этапе были разработаны методы синтеза соединений, моделирующих элементарное звено полимеров-бифлуорофоров – азометинов-бифлуорофоров, показано, что в таких системах осуществляется безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, и изучены его закономерности. Полученные данные были положены в основу разработки методов синтеза и исследования полишиффовых оснований-бифлуорофоров.

На начальном этапе были синтезированы [2] и исследованы пять азометинов-бифлуорофоров. Методика синтеза заключалась в конденсации диальдегида терефталевой кислоты с двумя моноаминами-флуорофорами.

Индивидуальность полученных соединений подтверждена данными тонкослойной хроматографии, строение – методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В качестве растворителя использовался N-метилпирролидон.

Электронные спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой спектральных областях регистрировались на спектрофотометре Specord M-40, а спектры люминесценции и возбуждения флуоресценции – на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS, обеспечивающем автоматическую корректировку спектров. Квантовые выходы люминесценции определялись относительным методом. В качестве стандарта использовался этанольный раствор кумарина-120 с квантовым выходом флуоресценции  $\phi = 0,61$ . При необходимости определения выходов свечения донорных и акцепторных фрагментов в составе бифлуорофоров их спектры люминесценции раскладывались на отдельные полосы по методу Аленцева–Фока.

На рис. 1 приведены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции кумарина-120 и 6-аминофеналена (а) и азометина-бифлуорофора (б) на их основе.

Электронные спектры поглощения всех исследованных азометинов-бифлуорофоров представляют собой широкие полосы с максимумами при длинах волн, близких соответствующим максимумам поглощения исходных моноаминов-флуорофоров.

Спектрально-люминесцентные характеристики исходных моноаминов и бифлуорофоров обобщены в табл. 1, где, в частности, приведены значения квантовых выходов люминесценции  $\phi$ . При этом за квантовый выход бифлуорофора принималось отношение числа квантов света, испущенных всей молекулой бифлуорофора, т.е. донорной и акцепторной составляющими, к числу поглощенных квантов света при возбуждении на длине волны, соответствующей максимуму поглощения донорного фрагмента. В табл. 2 приведены интегралы перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, квантовый выход безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и константа скорости переноса исследованных азометинов-бифлуорофоров.

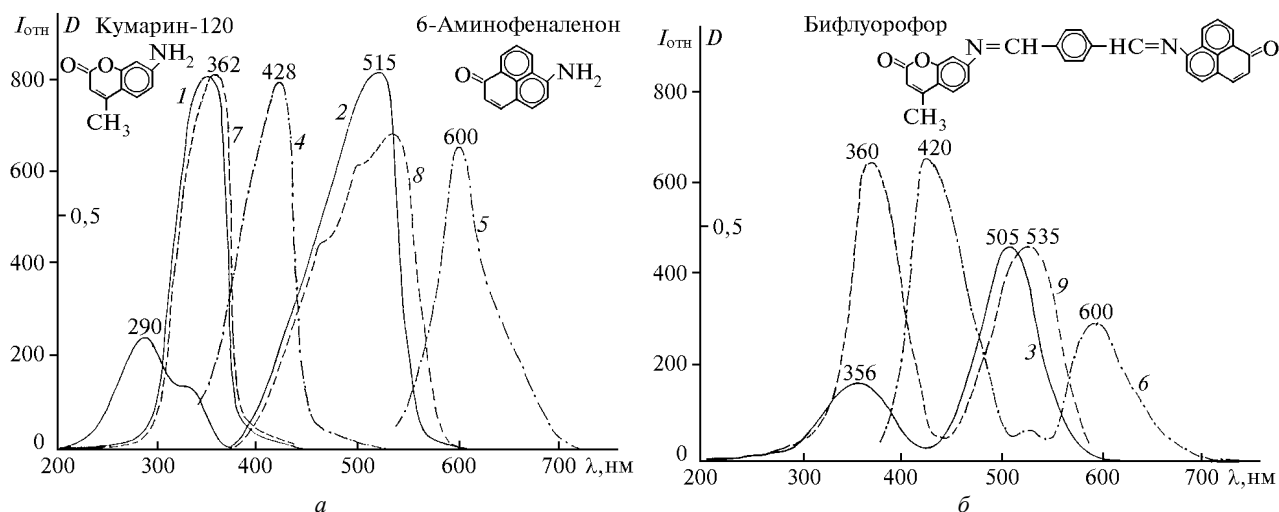


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2, 3), флуоресценции (4, 5, 6) ( $\lambda_{возб} = 360$  нм) и возбуждения флуоресценции (7, 8, 9) исходных флуорофоров кумарина-120 (1, 4, 7) и 6-аминофеналенона (2, 5, 8) (а) и синтезированного на их основе азометина-бифлуорофора (3, 6, 9) (б)

Таблица 1

Соединение	$\lambda_{погл}$ $\lambda_{max}$	$\lambda_{люм}$ $\lambda_{max}$	$\lambda_{возб}$ $\lambda_{max}$	Коэффициент эк- тинкции $\epsilon$ , $\frac{л}{(моль \cdot см)}$	$\Phi_{кв}$	$\Delta\lambda_{Д-А}$ , нм	$\Delta\lambda_{Д-А}$ , нм	$\frac{\epsilon_{max}}{\epsilon_{max}}$
Кумарин-120	355	428	362	41600	0,42			
N-аминоимид- 4-аминонафталевой кислоты	445	520	450	15360	0,30	90	92	2,70
Бифлуорофор I	343	420	350	19965	0,178	101	110	0,91
К-120+НИ	444	530	450	21940				
Кумарин-120	355	428	362	41600	0,42	155	182	2,45
Нильский синий	563	610	565	17000	0,47			
Бифлуорофор II	355	418	360	24940	0,23	200	197	0,86
К-120+НС	555	615	560	29000				
Кумарин-120	355	428	362	41600	0,42	160	172	0,81
6-аминофеналенон	515	600	520	51540	0,75			
Бифлуорофор III	356	420	360	36120	0,54	179	180	1,68
К-120+6АФ	535	600	540	21500				
Акридиновый желтый (АЖ)	410	505	415	15600	0,69	105	95	0,30
6-Аминофеналенон	515	600	520	51540	0,75			
Бифлуорофор IV	416	500	420	90000	0,36	94	90	2,50
АЖ+6АФ	510	590	500	36000				
АЖ	410	505	415	15600	0,69	116	125	0,84
3-Аминобензантрон	526	630	530	18600	0,48			
Бифлуорофор V	416	499	420	62980	0,37	99	111	1,34
АЖ+3АБ	515	610	520	47000				

Таблица 2

Соединение	$I_A/I_D$	Интеграл перекрытия $\int_0^{\infty} F_D(\nu)\epsilon_A(\nu)\frac{d\nu}{\nu^4}$	Константа скорости переноса $K_{Д-А}$ , $c^{-1}$	Квантовый выход переноса
Бифлуорофор I	0,50	0,296	$1,14 \cdot 10^{12}$	0,12
Бифлуорофор II	0,38	0,214	$1,05 \cdot 10^{12}$	0,15
Бифлуорофор III	0,30	0,215	$1,09 \cdot 10^{12}$	0,39
Бифлуорофор IV	0,67	0,711	$0,43 \cdot 10^{12}$	0,36
Бифлуорофор V	0,61	0,742	$1,46 \cdot 10^{12}$	0,37

Приведенные в табл. 2 константы скорости переноса энергии электронного возбуждения рассчитаны из предположения  $\Phi^2 = 0,9$  для всех бифлуорофоров ( $\Phi$  – ориентационный фактор). Это значение было получено из квантово-химических расчетов всех возможных *цис*-, *транс*-изомеров бифлуорофора II и вероятностей пребывания его молекулы в каждой из форм. Для остальных бифлуорофоров значение ориентационного фактора не рассчитывалось

и было принято за 0,9, что находится в согласии с имеющимися литературными данными по бифлуорофорам. Так, для бифлуорофора на основе 3-аминофталимида (донор) и стилибена (акцептор) эта величина равнялась  $3,5 \cdot 10^{12} c^{-1}$ , для бифлуорофора на основе 2,6-дифенилоксазола (донор) и родамина В (акцептор) эта величина, которая была определена по кинетике восстановления поглощения фрагмента-донора энергии, составляет  $10^{12} c^{-1}$  [3].

Второй этап данной работы заключался в синтезе полишиффовых оснований-бифлуорофоров (полимеров) и изучении фотопроцессов, происходящих в них. Общая формула элементарного звена приведена под табл. 3.

Полимеры-флуорофоры и бифлуорофоры, полишиффовы основания-бифлуорофоры перспективны для использования в качестве активных сред жидких и твердотельных лазеров, сцинтилляторов, особенно для индикации жесткого излучения, для трансформации коротковолнового излучения в длинноволновое при передаче информации по волоконно-оптическим линиям связи,

для увеличения мощности солнечных батарей, для защиты ценных бумаг, для изготовления рекламных щитов и т.д. Полишиффовы основания-бифлуорофоры ранее в литературе описаны не были.

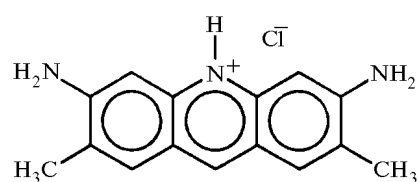
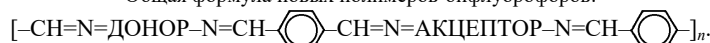
Полимеры получали поликонденсацией терефталевого альдегида и двух диаминов-флуорофоров, из которых один является донором, а другой – акцептором энергии электронного возбуждения. На рис. 2 приведены структурные формулы используемых диаминов-флуорофоров, а на рис. 3 – исследованных полимеров-бифлуорофоров.

Т а б л и ц а 3

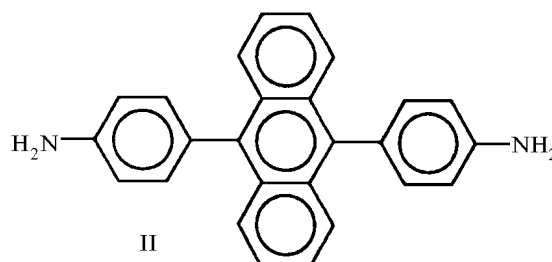
Спектрально-люминесцентные характеристики новых полимеров-бифлуорофоров

Полимер	Донор	Акцептор	$\lambda_{\text{погл. макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{люм. макс}}$ , нм	$B_{\text{кв}}$	$K_{\text{переноса}}$ , с <sup>-1</sup>
1	АЖ	6-амино-1-имино-феналенин солянокислый [ФХ]	410, 460, 600	502, 630	0,19	$1,02 \cdot 10^9$
2	5-амино-2-( <i>n</i> -амино-фенил) бензи- мидазол (мягчитель)	АЖ	348	420, 500	0,32	$1,73 \cdot 10^9$
3	мягчитель (М)	9,10-бис( <i>n</i> -амино-фенил) антра- цен (БАФА)	310, 420	415, 543	0,34	$1,76 \cdot 10^9$
4	БАФА	сафранин Т	290, 380, 545	334, 498, 570	0,15	$0,85 \cdot 10^9$
5	ЗМ	1АЖ	280, 405	410, 505	0,26	$1,43 \cdot 10^9$
6	1М	3АЖ	348, 410, 470	415, 500, 536	0,16	$1,22 \cdot 10^9$

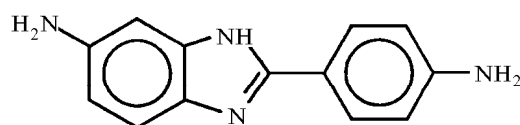
Общая формула новых полимеров-бифлуорофоров:



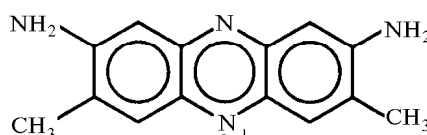
I  
2,8- Диамино- 3,7- диметилакридин  
солянокислый (АЖ)



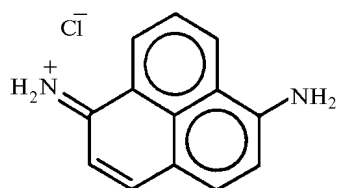
II  
9,10- Бис- (n-аминофенил)-антрацен



III  
2-(4-Аминофенил)-6-аминобензимидазол



IV  
Сафранин Т



V  
6-Амино-1-иминофенален солянокислый

Рис. 2. Структурные формулы используемых диаминов-флуорофоров

На рис. 4, а приведены спектры поглощения 1, 3 и люминесценции 2, 4 соответственно акридинового желтого (АЖ) и диамина 6-амино-1-имино-феналинин солянокислый (ФХ), а на рис. 4, б – спектры поглощения 1 и люминесценции 2 полимера 1, полученного на их основе, в которых проявляются полосы, соответствующие полосам поглощения обоих исходных диаминов. Отметим, что аналогичная карти-

на наблюдалась и для остальных полимеров, т.е. спектры поглощения исходных составляющих и полимеров-бифлуорофоров были достаточно близки. Это позволило нам предположить, что при возбуждении всех изученных полимеров на длине волны, соответствующей возбуждению флуоресценции донора энергии электронного возбуждения, при которой возбуждение акцептора минимально (значение

подбиралось экспериментально по спектрам поглощения и возбуждения растворов диаминов акцепторов энергии электронного возбуждения), свечение акцептора в полимере возможно только после переноса энергии возбуждения с донора. При этом в эксперименте использовались растворы малых концентраций ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/л), что позволяет исключить возможность эффективного излучательного переноса энергии. В спектре флуоресценции полимера 1 при возбуждении на длине волны, соответствующей возбуждению донора, наблюдается интенсивный пик его флуоресценции и малоинтенсивная полоса флуоресценции акцептора. Следовательно, для данного полимера эффективность внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии мала, что можно объяснить относительно небольшой областью перекрытия спектров излучения донора со спектром поглощения акцептора энергии электронного возбуждения.

Из рис. 5 видно, что при возбуждении полимера 2 на длине волны 348 нм, при которой возбуждается преимущественно донорная компонента, в спектре флуоресценции полимера наблюдаются интенсивная флуоресценция акцептора (500 нм) и слабая флуоресценция донора (420 нм).

Отметим хорошее перекрытие спектров люминесценции донора и поглощения акцептора. Учитывая сделанные выше замечания, можно судить о возможности эффективного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в полимере 2. Иная картина наблюдается при изучении спектрально-люминесцентных характеристик полимера 3 и исходных диаминов. Спектр излучения диамина-донора в значительной мере перекрывается со спектром поглощения диамина-акцептора, однако при возбуждении донорной компоненты флуоресценция акцептора в полимере, а следовательно, и эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения малоэффективны. Т.е. значительное влияние на эффективность переноса энергии оказывает конформационное строение полимера (расстояние между донорными и акцепторными компонентами и их взаимная ориентация), которое в данном случае, по-видимому, является неблагоприятным. В частности, если расстояние между центрами свечения большое (полимер 4), то безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения не наблюдается, что подтверждается экспериментально.

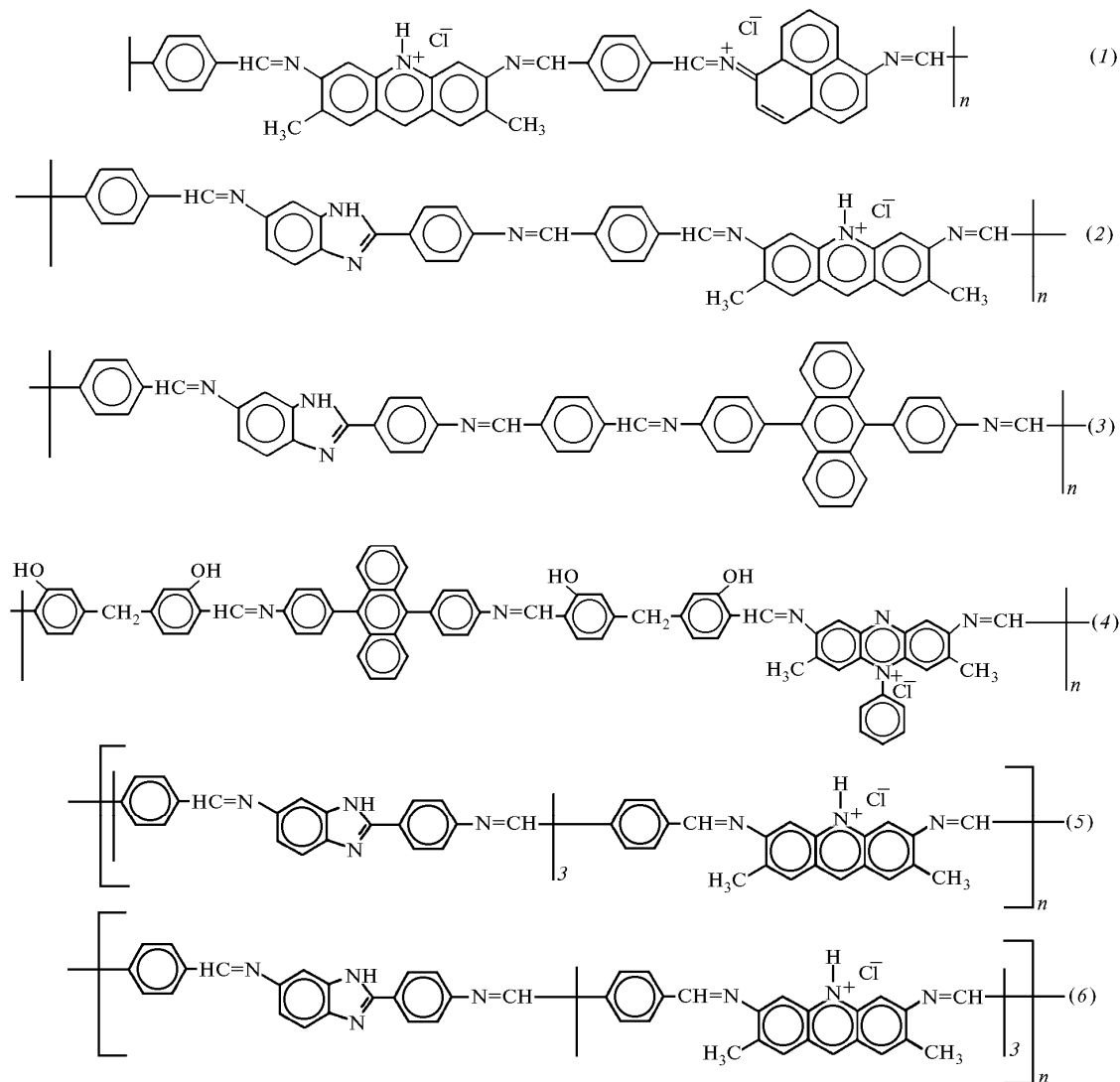


Рис. 3. Структурные формулы элементарного звена полимеров-бифлуорофоров со статистическим (1)–(4) и нестатистическим (5), (6) распределением флуоресцирующих фрагментов по полимерной цепи: 1 – АЖ+ФХ; 2 – М+АЖ; 3 – М+БАФА; 4 – БАФА+сафранин Т; 5 – 3М+1АЖ; 6 – 1М+3АЖ

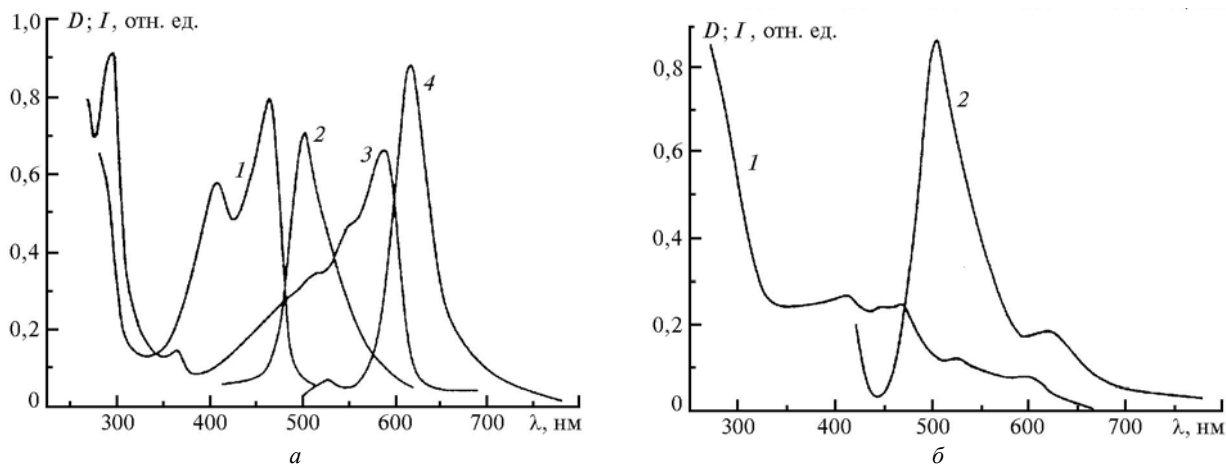


Рис. 4. Спектры растворов диаминов АЖ и ФХ и полимера 1 (АЖ+ФХ) в N-метилпирролидоне (а: 1, 3 – спектры поглощения диаминов АЖ и ФХ; 2, 4 – спектры люминесценции диаминов М и АЖ при возбуждении на  $\lambda = 348$  и  $410$  нм, б: 1 – спектр поглощения полимера 1; 2 – спектр люминесценции полимера 1 при возбуждении на  $\lambda = 410$  нм)

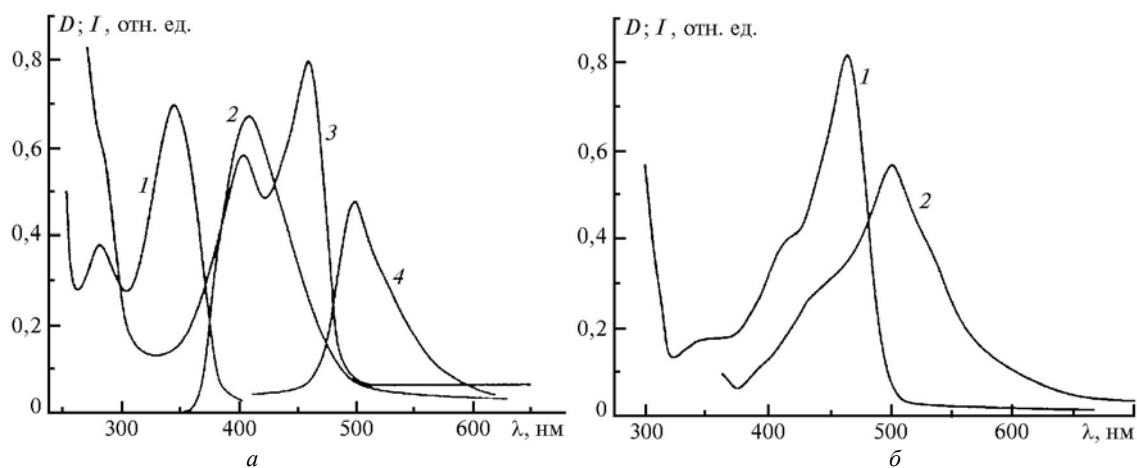


Рис. 5. Спектры растворов диаминов мягчитель (М) и АЖ и полимера 2 (М+АЖ) в N-метилпирролидоне (а: 1, 3 – спектры поглощения диаминов М и АЖ; 2, 4 – спектры люминесценции диаминов М и АЖ при возбуждении на  $\lambda = 348$  и  $410$  нм; б: 1 – спектр поглощения полимера 2; 2 – спектр люминесценции полимера 2 при возбуждении на  $\lambda = 348$  нм)

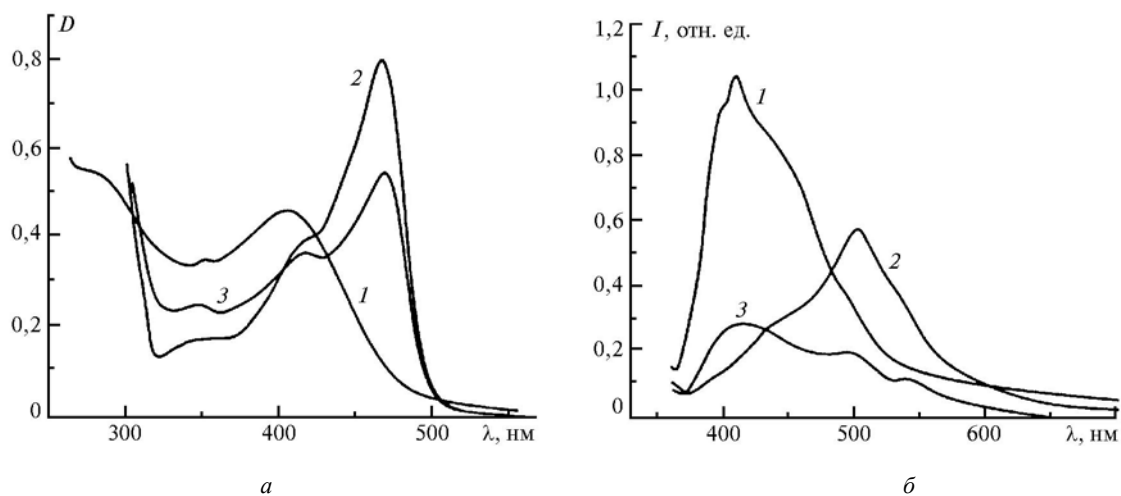


Рис. 6. Спектры полимера 5, полимера 6 и для сравнения полимера 2 в N-метилпирролидоне (а: 1, 2, 3 – спектры поглощения полимеров 5, 2, 6; б: 1, 2, 3 – спектры люминесценции полимеров 5, 2, 6 при возбуждении на  $\lambda = 348$  нм)

Для исследования влияния расположения и различия в количественном соотношении флуоресцирующих фрагментов в полимерной цепи на эффективность процесса безызлучательного переноса энергии был разработан метод получения полимеров поликонденсацией олигомера на основе донора (3 части диамина мягчителя в элементарном звене) и диамина-акцептора, а также олигомера на основе акцептора (3 части диамина АЖ) и диамина-донора. В результате были получены полимер 5, с преобладанием в цепи молекул донора, и полимер 6, в котором преобладали молекулы акцептора (см. рис. 3). На рис. 6 представлены спектры поглощения и флуоресценции полимеров 5 и 6, а для сравнения приведен спектр флуоресценции полимера 2 на основе этих же диаминов-флуорофоров, но со статистическим распределением последних по полимерной цепи. Из рисунка видно, что у полимера 5 – интенсивное излучение донора, а излучение акцептора отсутствует. В полимере 6 слабо флуоресцирует акцептор. Максимальная по интенсивности флуоресценция акцептора при возбуждении на длине волны, соответствующей поглощению донора, наблюдается в полимере 2. В табл. 3 приведены основные спектрально-люминесцентные характеристики исследованных полимеров. (Отметим, что приведенные значения константы скорости переноса рассчитаны при условии  $\Phi^2 = 0,9$  для всех полимеров). Данное сопоставление

позволяет сделать вывод о том, что синтез полимеров со статистическим распределением флуорофорных фрагментов является предпочтительным для реализации систем с эффективной внутримолекулярной миграцией энергии электронного возбуждения, а сами полимеры перспективны для использования в качестве активных сред как жидких, так и твердотельных лазеров.

Таким образом, нами впервые синтезированы полишиффовы основания-бифлуорофоры и исследовано влияние состава и строения таких систем на возможность осуществления в них безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

Полученные результаты будут использованы для создания научных основ целенаправленного синтеза полимеров-бифлуорофоров, на которых возможен селективный процесс размена энергии электронного возбуждения в твердых и жидких средах. Тем самым будет осуществлен новый подход к решению одной из фундаментальных проблем фотофизики – разработке методов управления процессами преобразования энергии.

1. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986.
2. *Силинг С.А., Шамишин С.В., Грачев А.В., Цыганова О.Ю., Южаков В.И.* // J. Oxidation Comm. 1999. Book 4. V. 22.
3. *Ernsting N.P., Kaschke M., Kleinschmidt J., Drexhage K.H., Huth V.* // Chem. Phys. 1988. V. 122. N 3.

*A.I. Akimov, A.V. Grachev, O.Y. Tsyganova, V.I. Yuzhakov, S.A. Siling, S.V. Shamshin. Spectral-Luminescent Properties of New Polymer-Bifluorofors.*

Spectral-luminescent properties of a new class bifluorofor molecular systems (azometine-bifluorofors and polyshiff bases-bifluorofors) have been shown, as well as regularities of intramolecular non-radiation electronic energy transfer.