

УДК 535.678

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОТООТВЕРЖДЕННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2019 г. И. А. Матвеева¹, В. Т. Шашкова¹, А. В. Любимов¹, Г. В. Любимова¹,
Л. С. Кольцова¹, А. И. Шиенок¹, Н. Л. Зайченко^{1*}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: zaina@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.03.2019;

после доработки 13.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Исследовано влияние природы линейных акриловых полимеров, различающихся содержанием гидроксильных групп, на спектрально-люминесцентные свойства гибридного соединения, молекула которого объединяет два разных люминофорных фрагмента – гидроксизамещенный 2,4,5-триарилимидазольный и 8-азометин-7-гидроксикумариновый, и модельных соединений, соответствующих этим фрагментам. Подобраны оптимальные условия получения акриловых полимеров, содержащих исследуемые люминофоры, методом фотоотверждения. Установлена зависимость люминесцентных свойств материалов от количества гидроксильных групп.

Ключевые слова: имидазолы, кумарин, азометин, переключаемая люминесценция, фотополимеризация, полимерная матрица, линейный полимер.

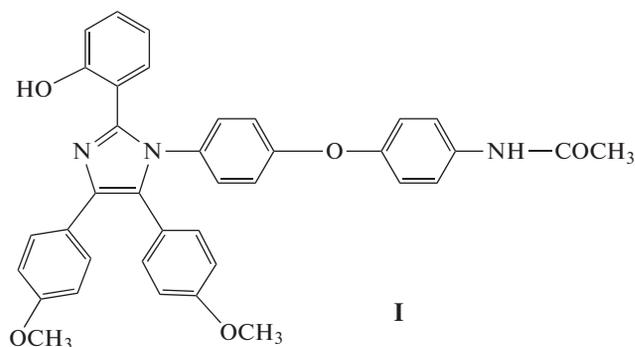
DOI: 10.1134/S0207401X19090048

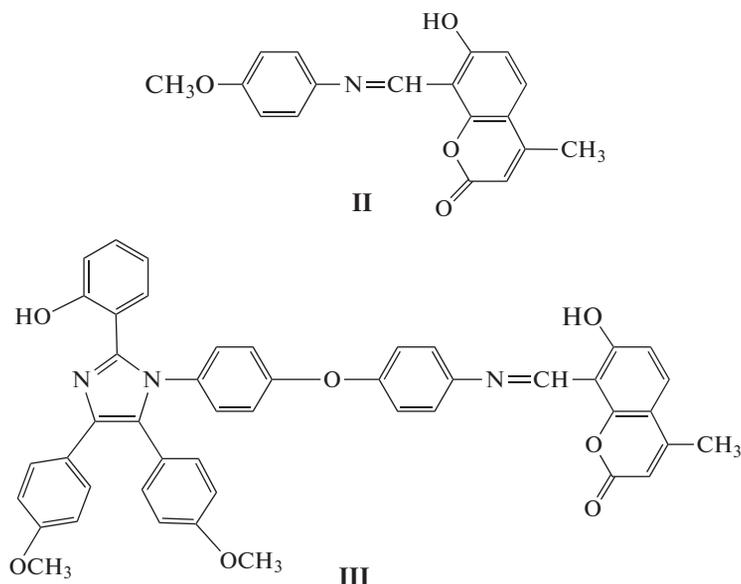
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические люминесцентные материалы используются повсеместно в связи с прогрессом в области искусственного освещения и применения дисплеев и флуоресцентных биомедицинских инструментов [1]. Кроме того, соединения с множественной люминесценцией, зависящей от длины волны возбуждения, могут быть использованы для создания нового поколения так называемых “умных” материалов для молекулярной электроники, т.е. молекулярных переключателей, логических устройств и т.д. Среди соединений с множественной люминесценцией предпочтение отдается органическим материалам по сравнению с их неорганическими аналогами из-за их низкой стоимости, легкости настройки, возможности получения в растворах, низкой токсичности и значительной гибкости при получении устройств для молекулярной электроники [2].

Множественная эмиссия от одного соединения возникает, когда оно может существовать больше чем в одной форме (например, в виде нескольких таутомеров) и общий профиль излучения может быть приписан комбинации отдельных процессов эмиссии от таутомеров [3, 4], а

также когда наблюдается баланс двух одновременно генерируемых возбужденных состояний [5] и в некоторых типах люминесцентных диад [6]. В настоящей работе в качестве люминофоров использованы N-[4-[4-[2-(2-гидроксифенил)-4,5-бис(4-метоксифенил)-1H-имидазол-1-ил]-фенокси]фенил]ацетамид (**I**), 7-гидрокси-8-(4-метоксифенилиминометил)-4-метил-1-бензопиран-2-он (**II**) и 7-гидрокси-8-[4-[4-[2-(2-гидроксифенил)-4,5-ди(4-метоксифенил)-1H-имидазол-1-ил]фенокси]фенилиминометил]-4-метил-1-бензопиран-2-он (**III**):



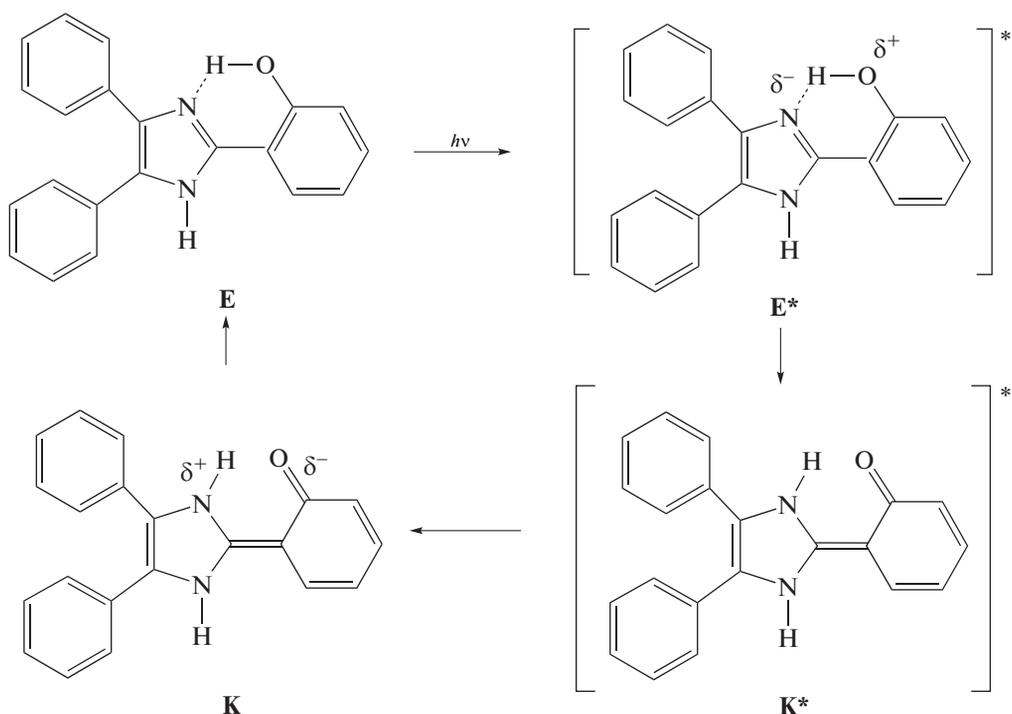


При этом в двух из них (**II** и **III**) наблюдается множественная люминесценция, зависящая от длины волны возбуждения.

Стационарные оптические свойства соединений **I–III** были изучены нами ранее в неполярном апротонном растворителе CH_2Cl_2 и полярном растворителе EtOH , образующем водородные связи [7, 8]. В модельном соединении **I** наблюдается синяя люминесценция с максимумом около 455 нм в CH_2Cl_2 и около 445 нм в

EtOH , что связано с процессом внутримолекулярного переноса протона (ВПП) гидроксильной группы на атом N гетероцикла в возбужденном состоянии (BC) исходной енольной (**E**) формы молекулы с образованием возбужденной молекулы в кетоформе (**K***), которая и испускает люминесценцию. После перехода **K*** в основное состояние происходит обратный перенос протона и молекула возвращается в форму **E**. На *Схеме 1* представлен общий вид ВППВС в триарилмидазолах.

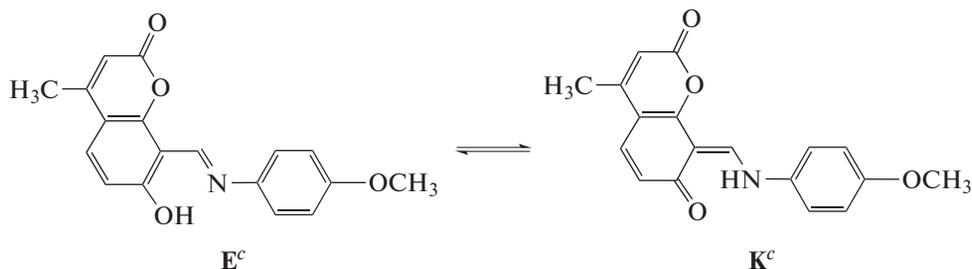
Схема 1. ВППВС в триарилмидазолах



Соединение **II** в растворах существует в равновесии енол–кетон (Схема 2). Следует отметить, что в апротонных средах преобладает енольная форма (**E^c**),

а содержание кетоформы (**K^c**), имеющей полосу поглощения около 450 нм, увеличивается в протонных растворителях, например в этаноле.

Схема 2. Таутомерные формы соединения **II**



В CH_2Cl_2 наблюдается одна полоса люминесценции с максимумом при 535 нм, обусловленная ВППВС протона гидроксильной группы на атом N связи C=N (Схема 3). В этаноле наблюдается несколько полос, соотношение которых зависит от длины волны возбуждения: при возбуждении светом с длиной волны 330 нм – три полосы (390, 440 и 530 нм), при возбуждении 375 нм – две (440

и 530 нм) и при возбуждении 460 нм – одна с максимумом при 530 нм. Полоса люминесценции с максимумом при 390 нм – это люминесценция енольной формы кумаринового фрагмента, с максимумом при 440 нм – люминесценция ассоциата кумарина со спиртом или аниона **A** (Схема 4), с максимумом при 530 нм – люминесценция, возникающая в результате ВППВС [7].

Схема 3. ВППВС в модельном соединении **II**

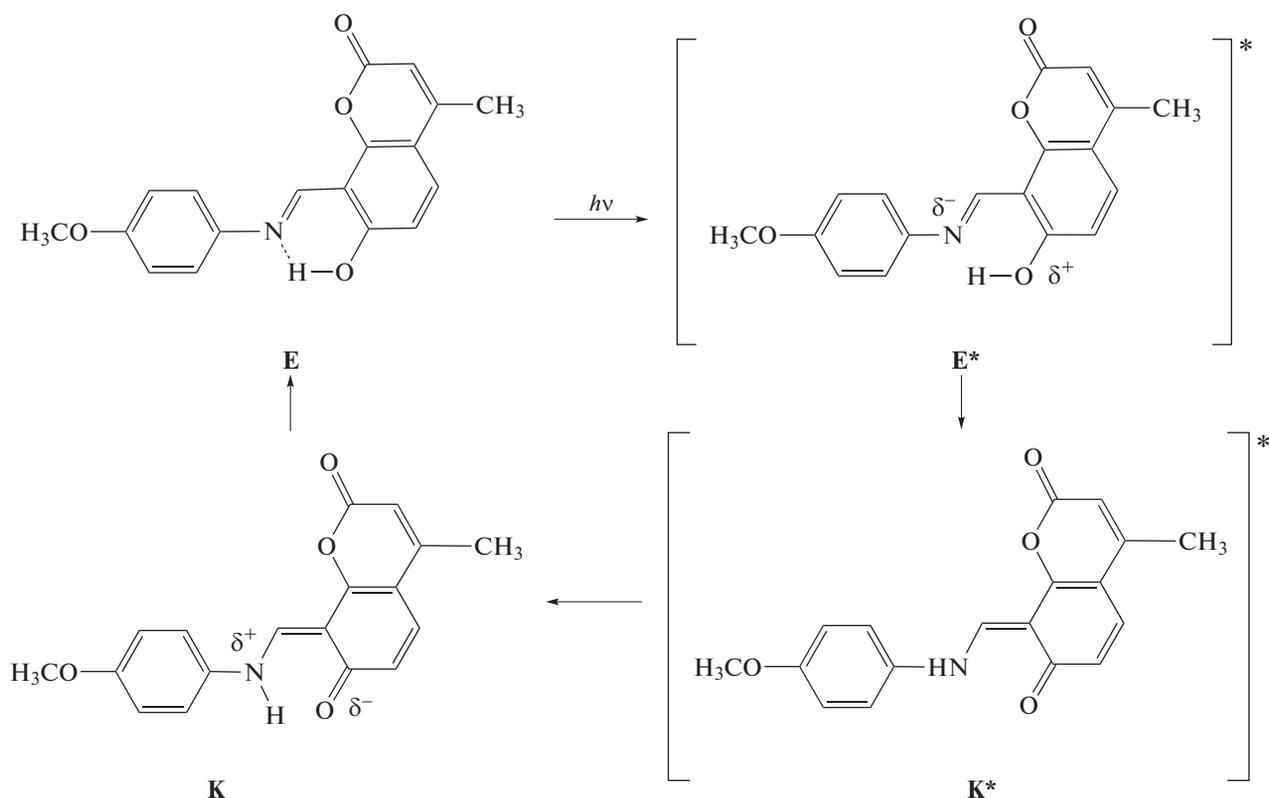
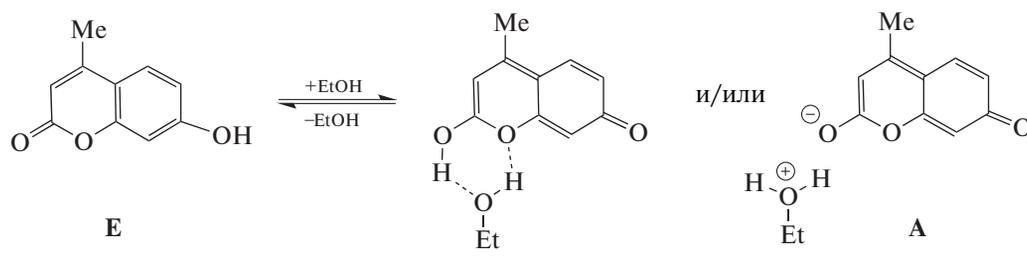


Схема 4. Взаимодействие 4-метил-7-гидрокси кумарина с этанолом



Очевидно, что сочетание этих люминесцирующих фрагментов в диаде **III** позволяет ожидать проявления различных комбинаций люминесцентных откликов гибридного соединения на световое возбуждение в зависимости от условий возбуждения и природы среды. Действительно, синтезированная люминесцентная диада демонстрирует дальною люминесценцию полос в CH_2Cl_2 с максимумами при 455 нм (ВППВС в имидазольном фрагменте) и 536 нм (ВППВС в азометинокумариновом фрагменте), соотношение интенсивностей которых зависит от длины волны возбуждения [8]. В этаноле при возбуждении светом с длиной волны 330 нм наблюдаются три полосы люминесценции с максимумами при 390 нм (люминесценция енольной формы кумаринового ядра), 445 и 530 нм, при возбуждении светом с длиной волны 375 нм – полосы две (445 и 530 нм) и с длиной волны 460 нм – одна полоса с максимумом при 530 нм.

Цель настоящей работы – изучение особенностей проявления люминесцентных свойств исследуемых люминофоров в матрицах линейных полимеров, различающихся количеством гидроксильных групп, полученных методом фотоотверждения акриловых композиций, который широко используется при производстве изделий различного назначения [9–11]. Такое исследование соединений с множественной люминесценцией проводится впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения **I** описан в работе [12], соединения **II** – в [7] и соединения **III** – в [8]. Для приготовления растворов исследуемых соединений использовали органические растворители фирмы “Acros” марки “для спектроскопии”.

Для получения полимерных пленок использовали низковязкие полимеризационно-способные акриловые мономеры: метакриловый эфир этиленгликоля (МЭГ) компании Sigma-Aldrich $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ ([ОН] = 13%) и синтезированный нами его метакриловый аналог МОК-1 [13], не содержащий гидроксильные группы ([ОН] = 0%): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_2\text{CH}_3$. Для оценки влияния концентрации

гидроксильных групп на люминесценцию в пленках использовали также полимерные матрицы, содержащие 4.9% ОН (МЭГ/МОК 4) и 7% ОН (МЭГ/МОК 7).

Полимерные пленки с добавкой исследуемых соединений приготовлены методом фотополимеризации мономеров МЭГ и МОК или их смесей в присутствии добавок люминофоров в метилхлориде (с последующим его удалением) и фотоинициатора Дарокур 4265 компании Sigma-Aldrich. Фотоотверждение проводили при облучении УФ-лампой ДРТ-1000 через фильтр ПС 13 в течение 3 мин, что обеспечивало глубину отверждения ~92–98% и сохранность спектров поглощения люминофоров в мономере. Концентрация люминофора во всех экспериментах составляла 10^{-4} м/л, концентрация фотоинициатора – 1 вес.%. Толщина полученной полимерной пленки составляла ~800–900 мкм. Спектры поглощения растворов и пленок регистрировали на спектрофотометре Cary 50 Scan фирмы “Varian Inc.” (США). Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse фирмы “Varian Inc.” (США). Ширины щели монохроматоров эмиссии и возбуждения – 5 нм.

Конверсию двойных связей при полимеризации контролировали по золь-фракции на гель-хроматографе системы “БРИЗ”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [14], молекулы люминофоров могут трансформироваться под действием света. В зависимости от световой дозы диапазон этих изменений может быть очень широким – от небольших изменений структуры молекулы, связанных с нарушением слабых взаимодействий – водородных или гидрофобных связей – до ее разрушения в результате разрыва ковалентных связей. Чтобы избежать фотораспада исследуемых люминофоров в условиях фотоотверждения акриловых композиций, было изучено влияние времени облучения нефилтрованным светом УФ-ламп ДРТ-1000 на спектры поглощения люминофоров в растворе EtOH. Зафиксированные при этом существенные изменения спектров поглощения соединения **III**, а также соединений **I** и **II**, представ-

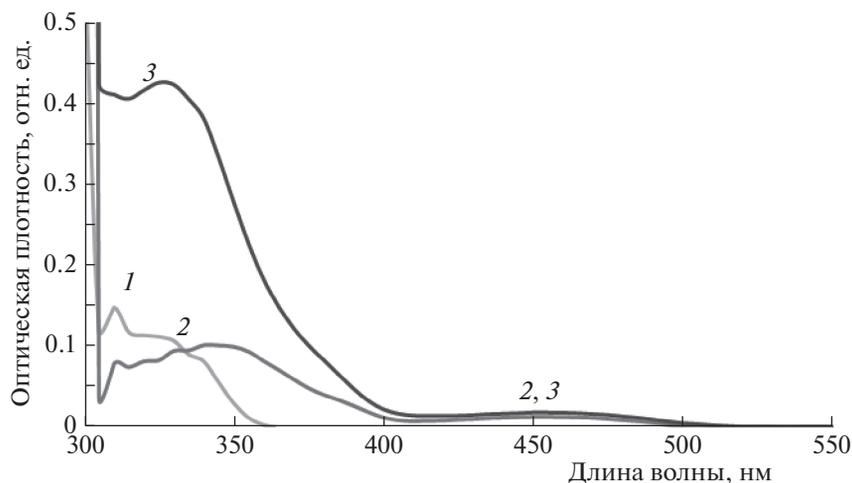


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – соединение I, 2 – соединение II, 3 – соединение III в растворе МЭГ. Концентрация I–III – 10^{-5} моль/л. Кювета длиной 0.5 см.

ляющих его фрагменты, исключают применение облучения нефилтрованным светом УФ-лампы с целью получения люминесцирующих полимерных материалов. В связи с полученными результатами была проведена работа по подбору фильтров для УФ-лампы ДРТ-1000, позволяющих, кроме сохранности люминофора, обеспечить при облучении распад введенного фотоинициатора и, соответственно, максимальную конверсию двойных связей в процессе фотополимеризации акриловых композиций.

Использованный нами фотоинициатор Дарокур 4265 состоит из двух компонентов (Дарокур ТРО – 50% и Дарокур 1173–50%) и характеризуется абсорбционными пиками в метаноле при 240, 272 и 380 нм. Оптимальное соотношение требуемых параметров было достигнуто при облучении через фильтр ПС 13, который использовали в дальнейшем для получения всех полимерных люминесцирующих образцов.

На рис. 1 представлены спектры поглощения соединений I–III в растворе МЭГ, из которых видно, что соединение I поглощает до 350 нм, а соединение II имеет максимум в спектре поглощения при 340–350 нм и поглощение с максимумом при 450 нм, характерное для К^c. В диаде III наблюдаются максимумы поглощения при 330 и 450 нм. В растворе МОК наблюдается поглощение в области только до 400 нм, и характер спектров остается такой же, как в МЭГ.

В табл. 1 приведены интенсивности и максимумы спектров люминесценции соединений I–III в полимерных матрицах разной природы при возбуждении светом с длиной волны 330 и 350 нм. Как видно из приведенных в этой таблице данных, все фотополимерные пленки, полученные

при облучении лампой ДРТ-1000 через фильтр ПС 13, обладают люминесцентными свойствами.

Как видно из полученных данных, люминофор I во всех изученных полимерных пленках характеризуется только синей люминесценцией с максимумом при 445–455 нм, обусловленной протеканием ВППВС (Схема 1), как и в растворах CH_2Cl_2 и EtOH [12]. Следует отметить, что интенсивность этой полосы в пленке МОК в ~2.3 раза превышает ее интенсивность в гидроксилсодержащей матрице МЭГ (см. табл. 1), так как гидроксилсодержащая среда препятствует протеканию ВППВС из-за образования водородных связей между люминофором и матрицей.

Соединение II во всех полимерных пленках характеризуется двумя полосами люминесценции: полосой с максимумом при 415–420 нм, которая относится к люминесценции ассоциата кумаринового ядра с гидроксилем или аниона, и полосой с максимумом при 521–538 нм, относящейся к люминесценции возбужденной *цис*-кетотормы, которая может образоваться либо в результате ВППВС из енольной формы, либо при прямом возбуждении *цис*-кетотормы [7]. Причем соотношение интенсивностей этих полос изменяется в зависимости от длины волны возбуждения (см. табл. 1) аналогично ситуации с раствором EtOH.

Для полимерных пленок, содержащих соединение II, следует отметить, что наличие гидроксила в матрице полимера (МЭГ) по-разному влияет на интенсивность полос люминесценции: почти не влияет на интенсивность люминесценции при 414–420 нм и существенно снижает люминесценцию возбужденной кетотормы (максимум при 520–540 нм), т.е. подавляет ВППВС за счет образования водородных связей с полимером

Таблица 1. Влияние природы полимерной матрицы на люминесцентные свойства пленки, фотоотвержденной в присутствии люминофора с концентрацией 10^{-4} моль/л (время облучения – 3 мин, светофильтр ПС 13)

| Соединение | Полимерная матрица | λ_{ex} , нм | λ_{fl} , нм | I |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|------|
| I | МЭГ | 330 | 447 | 912 |
| | | 350 | 444 | 118* |
| I | МЭГ/МОК 7 | 330 | 452 | 536* |
| | | 350 | 449 | 292* |
| I | МЭГ/МОК 4 | 330 | 448 | 617* |
| | | 350 | 450 | 340* |
| I | МОК | 330 | 454 | 473* |
| | | 350 | 452 | 229* |
| II | МЭГ | 330 | 420 | 106 |
| | | | 522 | 176 |
| | | 350 | 417 | 88 |
| | | | 521 | 315 |
| II | МЭГ/МОК 7 | 330 | 418 | 88 |
| | | | 524 | 198 |
| | | 350 | 418 | 78 |
| | | | 531 | 328 |
| II | МЭГ/МОК 4 | 330 | 417 | 98 |
| | | | 525 | 260 |
| | | 350 | 417 | 93 |
| | | | 529 | 425 |
| II | МОК | 330 | 416 | 138 |
| | | | 535 | 351 |
| | | 350 | 418 | 129 |
| | | | 531 | 545 |
| III | МЭГ | 330 | 455 | 555 |
| | | | 517 | 339 |
| | | 350 | 442 | 327 |
| | | | 526 | 382 |
| III | МЭГ/МОК 7 | 330 | 451 | 711 |
| | | | 520 | 409 |
| | | 350 | 449 | 402 |
| | | | 525 | 408 |
| III | МЭГ/МОК 4 | 330 | 450 | 774 |
| | | | 519 | 389 |
| | | 350 | 448 | 460 |
| | | | 530 | 405 |
| III | МОК | 330 | 451 | 593 |
| | | | 527 | 459 |
| | | 350 | 449 | 357 |
| | | | 534 | 476 |

Примечание: λ_{ex} – длина волны возбуждения флуоресценции, λ_{fl} – максимум полосы флуоресценции, I – относительная интенсивность люминесценции.

*Ширина щели монохроматора возбуждения – 2.5 нм.

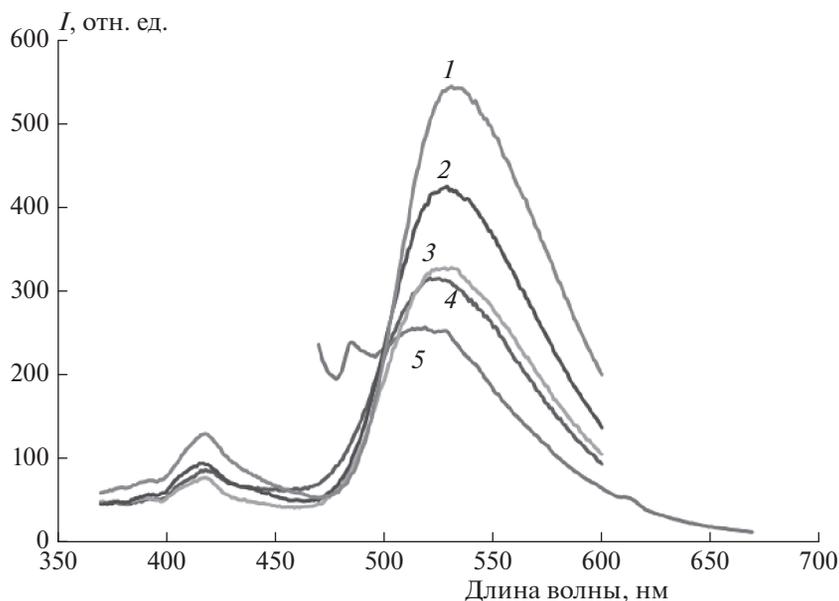


Рис. 2. Спектры люминесценции соединения **II** в полимерных матрицах в зависимости от [ОН]: 1 – МОК, 2 – МЭГ/МОК 4, 3 – МЭГ/МОК 7, 4 – МЭГ при $\lambda_{ex} = 350$ нм, 5 – МЭГ при $\lambda_{ex} = 450$ нм.

(рис. 2). При возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 330$ и 350 нм интенсивность люминесценции этой полосы неуклонно уменьшается при переходе в ряду концентраций ОН в полимере 0%, 4%, 7%, 13%, так как взаимодействие с ОН-группами полимера снижает эффективность ВППВС. Только в матрице МЭГ при возбуждении светом с длиной волны в интервале 430–450 нм (в полосу поглощения **K**^c) наблюдается одна длинноволновая полоса люминесценции (кривая 5 на рис. 2).

Люминесцентная диада **III** во всех полимерных матрицах характеризуется двумя полосами эмиссии, которые можно отнести к структурам с переносом протона в обоих фрагментах – имидазольном и азометинокумариновом (рис. 3). Наиболее интенсивная эмиссия имидазольного фрагмента с максимумом при 440–460 нм накладывается на менее интенсивную полосу люминесценции от кумаринового ассоциата или аниона с максимумом при 420 нм. Следует особо отметить, что при объединении фрагментов в диаду интенсивность обеих полос люминесценции существенно превысила соответствующую люминесценцию модели **II**.

Из рис. 4 видно, что интенсивность длинноволновой полосы эмиссии понижается с увеличением [ОН] в полимере, так же как и для соединения **II**. Коротковолновая полоса эмиссии демонстрирует более сложную зависимость. Соотношение этих полос зависит также от длины волны возбуждения – при возбуждении светом с $\lambda = 330$ нм (рис. 4) преобладает полоса с максимумом при 450 нм, обусловленная ВППВС в имидазольном фрагменте,

а при $\lambda = 350$ нм (рис. 5) их интенсивности выравниваются. Как видно из спектров поглощения рассмотренных моделей (рис. 1), поглощение соединения **I** при $\lambda = 330$ нм выше, чем у соединения **II**, а при $\lambda = 350$ нм – наоборот. Это объясняет наблюдаемую для соединения **III** зависимость интенсивности полос люминесценции от длины

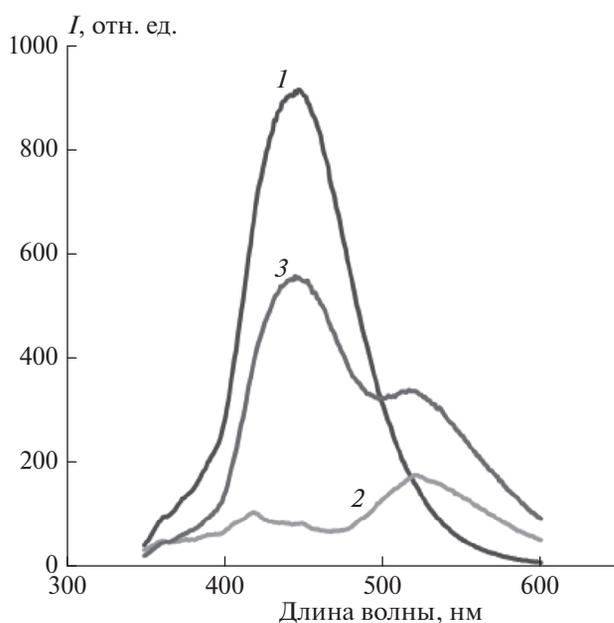


Рис. 3. Спектры люминесценции соединений **I–III** в пленке МЭГ при $\lambda_{ex} = 330$ нм: 1 – соединение **I**, 2 – соединение **II**, 3 – соединение **III**.

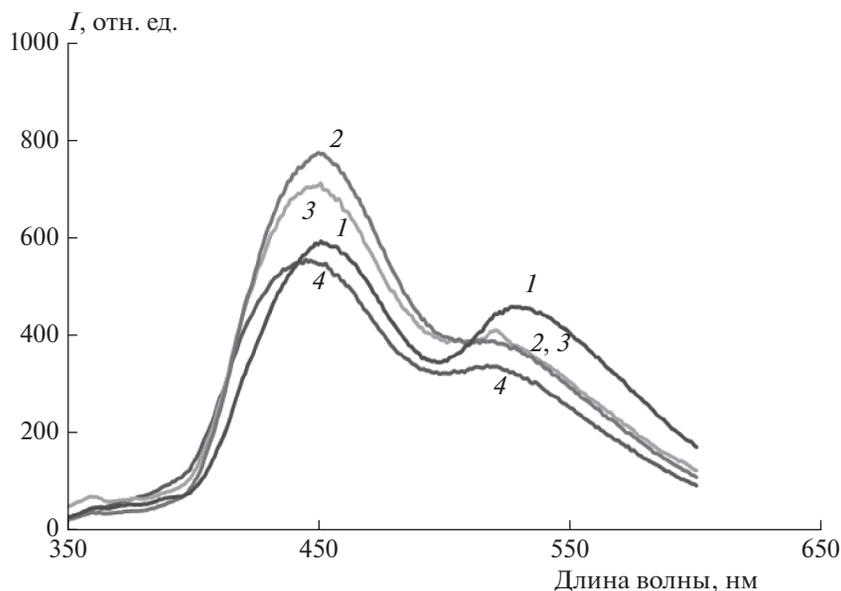


Рис. 4. Спектры люминесценции диады III в пленках полимеров в зависимости от концентрации [ОН] при $\lambda_{ex} = 330$ нм: 1 – МОК, 2 – МЭГ/МОК 4, 3 – МЭГ/МОК 7, 4 – МЭГ.

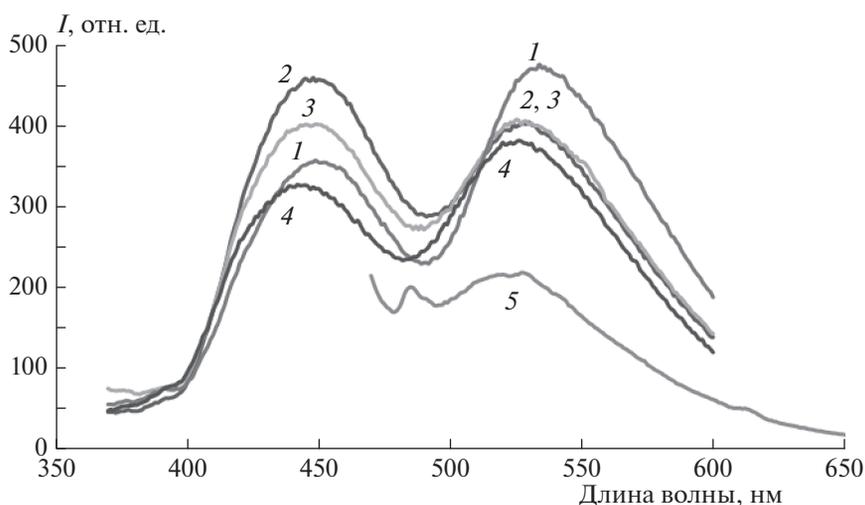


Рис. 5. Спектры люминесценции диады III в пленках полимеров в зависимости от концентрации [ОН]: 1 – МОК, 2 – МЭГ/МОК 4, 3 – МЭГ/МОК 7, 4 – МЭГ при $\lambda_{ex} = 350$ нм; 5 – МЭГ при $\lambda_{ex} = 450$ нм.

волны возбуждения и свидетельствует об отсутствии передачи энергии между фрагментами диады. Следует отметить (см. рис. 5), что возбуждение светом с длиной волны ≥ 400 нм приводит, как и в случае соединения II, к проявлению только в МЭГ одной длинноволновой эмиссии (кривая 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизированы условия получения люминесцирующих полимеров методом фотоотверждения акриловых композиций. Получены люминес-

цирующие полимерные пленки, содержащие гибридное органическое соединение, молекула которого объединяет два разных люминофорных фрагмента, или модельные соединения, соответствующие этим фрагментам. В случае двух соединений (II и III) наблюдается множественная люминесценция, зависящая от длины волны возбуждения и концентрации гидроксильных групп в линейных акриловых полимерах.

Работа выполнена в рамках госзадания 0082-2014-0015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasovitskii B.M., Bolotin B.M.* Organic Luminescent Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 1988.
2. *Klauk H.* Organic electronics: materials, manufacturing, and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
3. *Brancato G., Signore G., Polli D. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 6144.
4. *Mukherjee S., Thilagar P.* // Dyes and Pigments. 2014. V. 110. P. 27.
5. *Cao H., Chang V., Hernandez R., Heagy M.D.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 4929.
6. *Park S., Kwon J.E., Kim S.H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14043.
7. *Liubimov A.V., Venidiktova O.V., Valova T.M. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1365.
8. *Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Любимов А.В. и др.* // Матер. Всерос. научн. конф. "Технологии и материалы для экстремальных условий". М: МЦАИ РАН, С. 35.
9. *Барачевский В.А., Котова А.В., Матвеева И.А. и др.* Фотохромная полимеризационноспособная композиция, фотохромный сетчатый оптический материал и способ его получения: Патент РФ 2402578 // Б.И. 2010. № 30.
10. *Матвеева И.А., Шашкова В.Т., Котова А.В. и др.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 9. С. 22.
11. *Zaichenko N.L., Zapadinskii B.I., Kotova A.V. et al.* // Additives in Polymers: Analysis and Applications. Waretown, Oakville: Apple Academic Press Inc., 2016. P. 21.
12. *Любимов А.В., Любимова Г.В., Шиенок А.И.* // Евразийский союз ученых. 2017. Т. 40. № 7. С. 19.
13. *Берлин А.А., Королёв Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
14. *Комлев И.В.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: РХТУ, 2016.