

На правах рукописи

ГОСТЕВА Оксана Юрьевна

**ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ
БИФЛУОРОФОРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

Специальности: 01.04.05 – оптика

01.04.21 - лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва-2007

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: кандидат физико-математических наук, доцент В.И. Южаков

кандидат физико-математических наук, доцент А.В. Грачев

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор В.З. Пашенко

доктор физико-математических наук, профессор В.А. Смирнов

Ведущая организация: Оренбургский государственный университет

Защита состоится «23» мая 2007 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.45 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г.Москва, Ленинские Горы, ГСП-2, НИИЯФ МГУ, 19 корпус, аудитория 2-15 .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИЯФ МГУ.

Автореферат разослан «20» апреля 2007 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.45,
доктор физико-математических наук



А.Н.Васильев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одной из основных задач молекулярной спектроскопии является выяснение зависимости между строением и оптическими характеристиками различных соединений. Для успешного решения фундаментальных проблем химии, физики, биологии и других наук, а также многочисленных задач повседневной практики необходимо располагать методами исследования, позволяющими определять качественный и количественный составы вещества, его строение, свойства и другие параметры в широких пределах температур и давлений, в различных агрегатных состояниях, при малых и больших концентрациях и т.д. В частности, это необходимо для выработки научных основ целенаправленного синтеза органических красителей - люминофоров, область применения которых (оптические преобразователи радиации в различные виды энергии, функциональные элементы квантовой электроники, различные сцинтилляторы, фотобиология, средства записи информации, текстильная промышленность и т.п.) определяется их спектрально-люминесцентными свойствами.

Для успешного решения этой задачи необходимо прежде разрешить проблему деградации энергии электронного возбуждения в различных соединениях, и, основываясь на полученных результатах, в свою очередь, можно получать уже модельные, а потом и реальные системы для практического решения и реализации поставленных задач.

При исследовании таких молекулярных систем появляется широко распространенное в природе явление переноса энергии электронного возбуждения, которое является промежуточным процессом между первичным актом возбуждения электронов и теми конечными процессами, в которых энергия электронов используется.

Первая удовлетворительная теория переноса энергии в конденсированной среде для молекул с широкими спектрами была разработана Ферстером, который показал, что перенос энергии происходит благодаря диполь-дипольному взаимодействию между молекулами, а вероятность переноса энергии может быть выражена через интеграл перекрытия спектров люминесценции и поглощения взаимодействующих молекул.

Перенос энергии электронного возбуждения происходит и между отдельными частями одной сложной молекулы, когда эти части обладают определенной спектральной автономностью. Вопрос о механизме внутримолекулярного переноса энергии является дискуссионным и вызывает интерес исследователей.

Цель работы заключалась в получении и спектроскопическом исследовании новых классов органических соединений - люминофоров, в частности, гетероциклических соединений, приготовленных на их основе азометинов-бифлуорофоров и синтезированных на основе бифлуорофорных молекул сложных полимерных соединений, полишиффовых оснований-бифлуорофоров, сопоставлении зависимости спектрально-люминесцентных свойств от особенностей строения молекул, и, на основании полученных данных, исследовании возможности и области применения полученных органических соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Разработать методику синтеза и исследования новых классов органических соединений-люминофоров, в частности, гетероциклических соединений, приготовленных на их основе азометин-бифлуорофоров и синтезированных на основе бифлуорофорных молекул сложных полимерных соединений, полишиффовых оснований-бифлуорофоров.

2. Сопоставить зависимости спектрально-люминесцентных свойств от особенностей строения молекул и определить область применения полученных органических соединений.

3. Установить влияние конформационной изомеризации молекулярных систем и степени их сопряжения на эффективность внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и определить механизм такого переноса.

4. С помощью квантово-химических расчетов определить реакционную способность аминокрупп для расчета зарядов на атомах азота с уточнением геометрии молекул.

Научная новизна работы и практическая ценность.

1. Впервые получены и исследованы новые органические соединения - гетероциклические соединения, азометины-бифлуорофоры, трифлуорофоры, полишиффовы основания-бифлуорофоры, гексазоцикланы-флуорофоры. Исследованы их спектры поглощения, люминесценции и её возбуждения, а также доказана возможность осуществления безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в таких соединениях. Рассчитаны их спектрально-люминесцентные характеристики.

2. Проанализирована зависимость спектрально-люминесцентных свойств от строения молекул, в частности, в азометинах-бифлуорофорах установлена зависимость ориентационного фактора от угла поворота донорной и акцепторной частей молекулы относительно мостиковой группы, не передающей электронного сопряжения. Рассчитан ориентационный фактор для всех возможных *цис-транс*-форм сложных молекул, установлена в бифлуорофорах *цис-транс*-изомеризация и выяснено её влияние на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.

3. Установлен внутримолекулярный безызлучательный перенос энергии в полишиффовых основаниях - бифлуорофорах, а также в трифлуорофорах и гексазоцикланах-флуорофорах. Исследована концентрационная зависимость спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции олигомеров, включающих в своё структурное звено по несколько донорных или акцепторных флуорофоров (например, 3 донора и 1 акцептор, или 1 донор и 3 акцептора). Исследованы гексазоцикланы-флуорофоры на основе редкоземельных металлов, в которых осуществляется внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения

4. Проведенные расчеты (в частности, для бифлуорофоров с короткими мостиковыми группами) позволили выяснить зависимость скорости внутренней конверсии от строения бифлуорофора. Расчет констант скорости внутримолекулярного переноса энергии произведен с использованием ферстеровской модели переноса.

5. Установлено, что использование в качестве лигандов даже не флуоресцирующих гексазоцикланов обеспечивает фотовозбуждение редкоземельных металлов, что позволяет дать старт внедрению исследованных люминофоров в различные отрасли науки и медицины.

6. Полуэмпирический квантово-химический расчет зарядов на атомах

азота дал возможность уточнить геометрию молекул и определить все возможные связи внутри гетероциклов полимеров и азометинов-бифлуорофоров.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту.

1. В исследованных гетероциклических, бифлуорофорных и полимерных соединениях имеет место безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.
2. В некоторых из исследованных соединений обнаружена двойная люминесценция, связанная с существованием их в виде изомеров.
3. При описании происходящего в азометинах-бифлуорофорах внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения необходимо учитывать конформационную изомеризацию молекулы, а также степень её сопряжения.
4. Проведенные расчеты для бифлуорофоров с короткими мостиковыми группами позволяют установить зависимость скорости внутренней конверсии от строения бифлуорофора.
5. В исследованных бифлуорофорных молекулах реализуется механизм внутримолекулярного переноса энергии, который описывается теорией Ферстера.
6. Исследовано и доказано наличие безызлучательного переноса энергии в сложных системах – полишиффовых основаниях – бифлуорофорах, а также в трифлуорофорах, гексазоцикланах – флуорофорах и гексазоцикланах на основе редкоземельных металлов. Показано, что введение редкоземельного металла в полимер увеличивает вероятность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме по фотохимии и фотофизике молекул и ионов им. А.Н. Теренина (29 июля – 2 августа 1996, Санкт-Петербург), на молодежном конкурсе-конференции в ИНЕОС им. А.Н. Несмеянова РАН (ноябрь 1997, Москва), на Всероссийском семинаре “Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии” (февраль 1998, Саратов), на Всероссийской конференции в ИНЕОС РАН “Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства”, посвященной 90-летию ак. В.В. Коршака (12-14-января 1999, Москва), на Конференции молодых ученых “Ломоносов-99”, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет (апрель 1999, Москва), на VI Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем” (“Яльчик-99”), на 4-й Международной конференции “Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул (ИЛПАМ – 99)” (13-17 сентября 1999, Томск), на VII Всероссийской конференции с международным участием “Органические реагенты в аналитической химии” (20-25 сентября 1999, Саратов), на Международной конференции молодых ученых и специалистов “Оптика-99” (19-21 октября 1999, Санкт-Петербург).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, список которых приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Полный объем её составляет 127 страниц печатного текста. Иллюстрационный материал включает 37 рисунков и 11 таблиц, библиография - 163 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна работы и описано краткое содержание и структура диссертации.

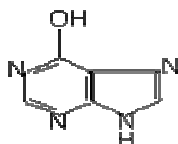
Первая глава диссертации посвящена обсуждению спектроскопических проявлений структурных особенностей и характерных свойств органических молекул и межмолекулярных взаимодействий в их растворах, а также некоторых методов их исследования. В главе содержится обзор литературы по этому вопросу, вводятся основные модельные представления, обсуждаются результаты ранее проводимых исследований по данному вопросу. Особое внимание уделено рассмотрению зависимости спектрально-люминесцентных свойств от строения различных ранее известных гетероциклических растворов, бифлуорофорных и полимерных соединений, а также рассмотрению явления *цис-транс*-изомеризации. В этой главе также обоснован выбор исходных моноаминов-флуорофоров, а также объектов для последующего синтеза и исследования.

Во второй главе описаны методики синтеза и проверки качества («чистоты») соединений, приготовления образцов, проведения эксперимента и обработки результатов. Приведено краткое описание специального метода расчета геометрии молекул AM1 с использованием программного пакета МОРАС для вычисления всех возможных связей и углов поворота донорной и акцепторной частей молекул относительно мостиковой группы, не передающей электронного сопряжения, и оценки реакционной способности аминогрупп.

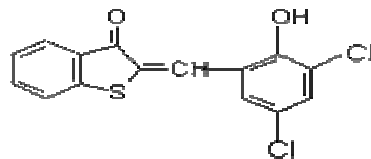
Третья глава посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств новых гетероциклических соединений традиционными методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, доказана возможность осуществления межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в их растворах. Рассчитаны их спектрально-люминесцентные характеристики: квантовые выходы, интегралы перекрытия спектров, константы скорости межмолекулярного переноса.

Объектами исследования, изложенного в данной главе, были гетероциклические соединения различного строения, являющиеся эффективными флуорофорами. Каждое из соединений представляет собой гетероцикл с различными спектрально-люминесцентными, химическими и оптическими свойствами. В диссертации проанализирована зависимость между строением и спектрально-оптическими характеристиками, установлены концентрации, начиная с которых имеет место концентрационное тушение люминесценции, а также установлено, что проявляемая некоторыми соединениями двойная люминесценция обусловлена существованием их в виде изомеров.

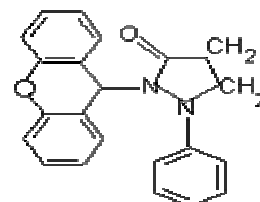
Структурные формулы исследованных гетероциклических соединений приведены на рис. 1:



1



2



3

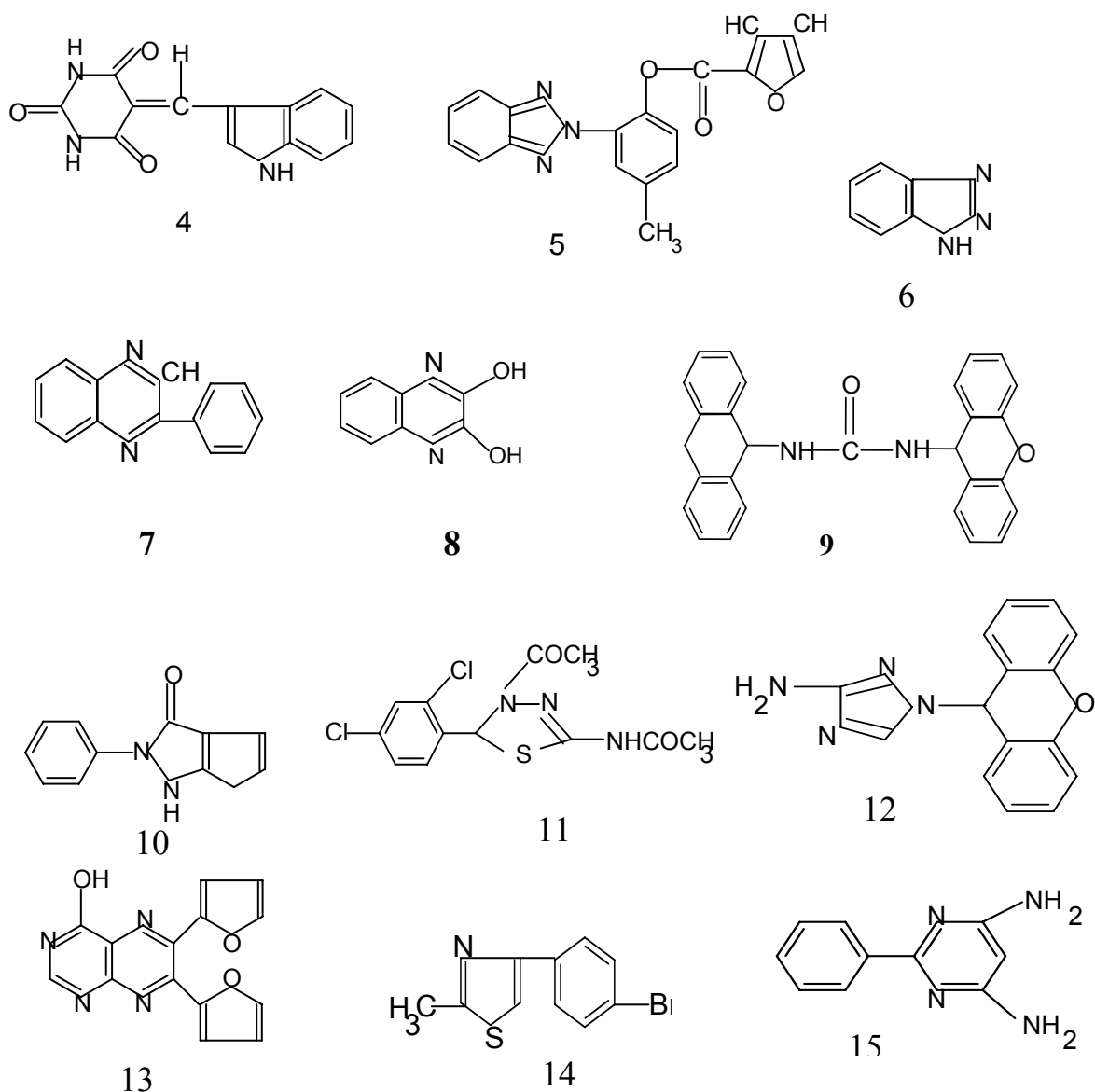


Рис.1. Структурные формулы гетероциклических соединений.

Спектры поглощения практически не изменяются во всем диапазоне исследованных концентраций (от $5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-2} моль/л.). В спектрах люминесценции у соединений 1,5,6,10,11 наблюдаются по два ярко выраженных максимума, соотношение интенсивностей которых зависит от длины волны. Сделано заключение о том, что соединения находятся в растворе в двух таутомерных формах. Это связано с возможностью перемещения атома водорода по атомам азота в 5-членном гетероцикле, например, в соединениях 1 и 6. В результате такого перемещения в растворе образуются два изомера – таутомера, один из которых имеет бензоидное, а другой – хиноидное строение, которые и являются двумя разными центрами свечения.

Для некоторых соединений (например, 12, 13) было доказано присутствие в них двух самостоятельных центров свечения.

Проанализировав полученные данные, были выбраны соединения, в растворах которых может осуществляться перенос энергии электронного возбуждения, и наиболее высок квантовый выход флуоресценции (2,4,5,6,7,9). Эти соединения были выбраны в качестве фрагментов для синтеза более сложных органических соединений азометинов-бифлуорофоров, из которых на следующем этапе были получены полимеры - бифлуорофоры с флуоресцирующими фрагментами в основной полимерной цепи.

Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств азометинов-бифлуорофоров и исходных моноаминов-флуорофоров приведены в **четвертой** главе. Проанализирована зависимость спектрально-люминесцентных свойств от строения молекул, в частности, в азометинах-бифлуорофорах установлена зависимость ориентационного фактора от угла поворота донорной и акцепторной частей молекулы относительно мостиковой группы, не передающей электронного сопряжения. Ориентационный фактор рассчитан для всех возможных *цис-транс*-форм в пространстве; доказано наличие в бифлуорофорах эффекта *цис-транс*-изомеризации. На основании этих расчетов доказана возможность осуществления в них внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

Подбор соединений для использования в качестве компонентов бифлуорофора осуществлялся как на основе экспериментально полученных спектрально-люминесцентных характеристик, так и на основании расчетов квантово-химическими методами. Использовались следующие моноамины-флуорофобы: 6-аминофеналенон (**1**); 3-аминобензантрон (**2**); 7-амино-4-метилкумарин (**3**) (кумарин-120); 4-амино-1,8-нафталгидразид (**4**); 5-амино-9-диэтиламинобензо-(а)-феноксазоний хлорид (нильский синий)(**5**); 3,6-диамино-2,7-диметилакридин гидрохлорид (акридиновый желтый) (**6**).

Всего было синтезировано 5 азометинов-бифлуорофоров, структурная формула одного из которых приведена на рис.2 (БФ1).

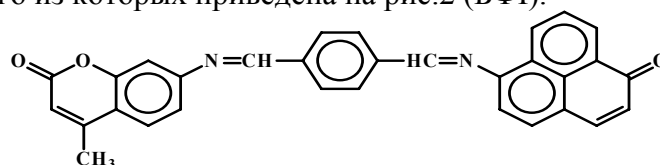
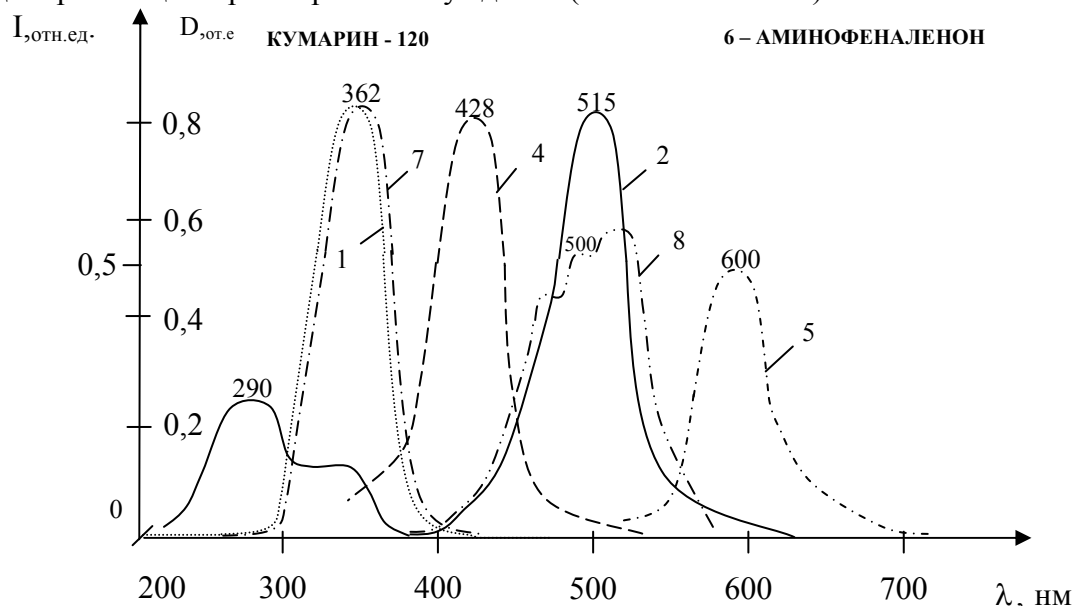


Рис.2. Структурная формула бифлуорофора I.

На рис.3 приведены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции молекулы бифлуорофора I и составляющих ее флуорофоров - донора и акцептора энергии возбуждения (моноамины 3 и 1).



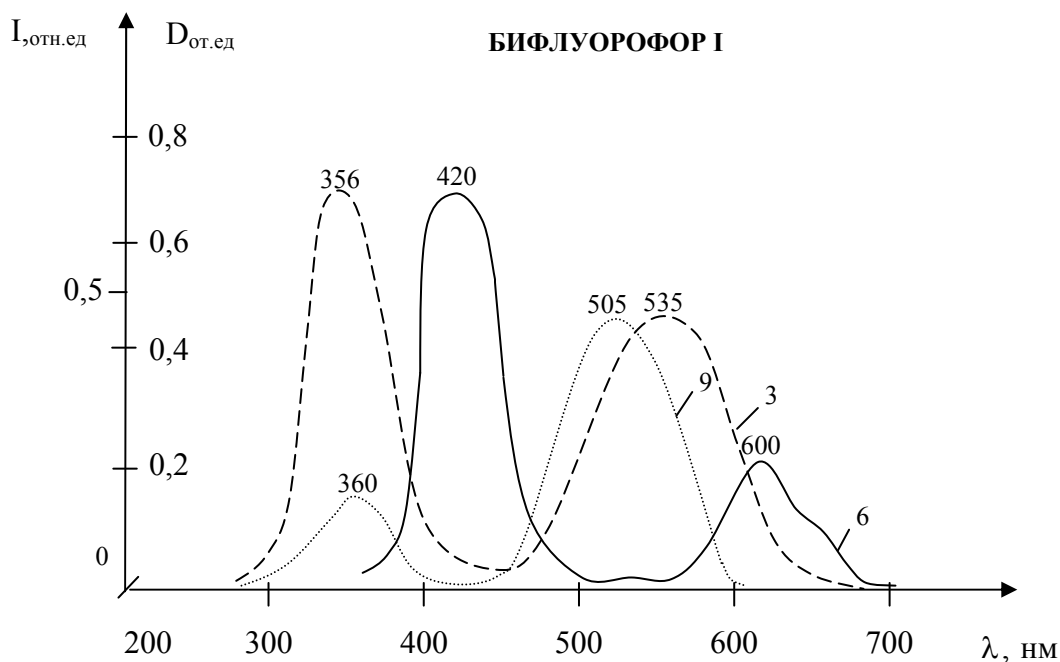


Рис.3. Спектры поглощения (1,2,3), флуоресценции (4,5,6) ($\lambda_{\text{возб.}}=360$ нм) и возбуждения флуоресценции (7,8,9) растворов исходных флуорофоров: кумарина-120 (1,4,7) и 6-аминофеналенона (2,5,8) и синтезированного на их основе бифлуорофора I (3,6,9). Концентрация $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

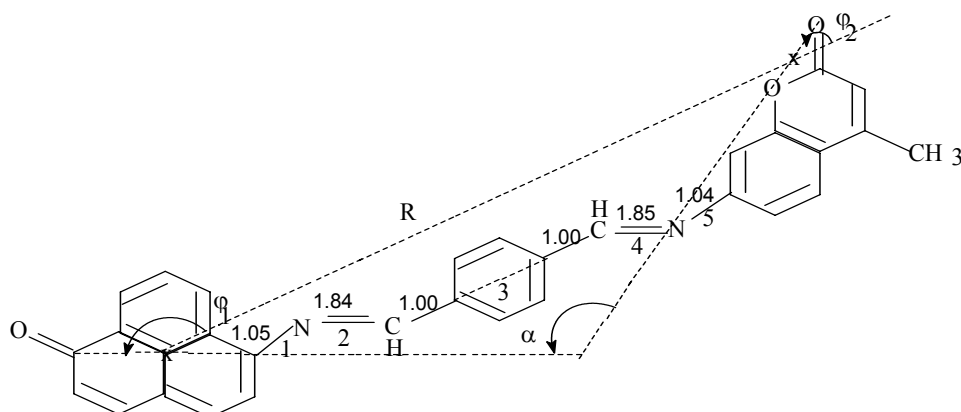
Длина волны возбуждающего света выбиралась так, чтобы возбуждалась только донорная компонента, то есть возбуждение акцепторных фрагментов было минимально. В этом случае эффективное свечение акцептора возможно только после переноса энергии возбуждения с донора. При этом использование в эксперименте малых концентраций (10^{-6} - 10^{-5} моль/л) позволяет исключить возможность эффективного излучательного переноса энергии между молекулами бифлуорофора.

Аналогичная картина наблюдается и для остальных исследованных бифлуорофоров. Исследования спектральных свойств растворов азометинов-бифлуорофоров в интервале концентраций 10^{-4} - 10^{-6} моль/л показали, что в спектрах люминесценции этих соединений, полученных при возбуждении на длинах волн близких к максимуму полосы поглощения донора энергии электронного возбуждения, наблюдается интенсивная полоса излучения акцептора, что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения. Спектрально-люминесцентные характеристики бифлуорофоров обобщены в табл.1.

ТАБЛ.1. Спектрально-люминесцентные характеристики исходных моноаминов и бифлуорофоров (БФ I-V) в N-метилпирролидоне.

Бифлуорофор	Квантовые выходы флуоресценции			$\frac{\mathcal{E}_{\text{max}}^D}{\mathcal{E}_{\text{max}}^A}$	Интеграл перекрытия $\int_0^{\infty} F_D(\nu) \mathcal{E}_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$	Константа скорости переноса K_{D-A} , [с ⁻¹]	Квантовый выход переноса
	Аминная компонента бифлуорофора		Бифлуорофор				
	Донор энергии	Акцептор энергии					
БФ-I	0.42	0.75	0.44	1.68	0.296	$1.14 \cdot 10^{12}$	0.12
БФ-II	0.42	0.48	0.18	0.91	0.214	$1.05 \cdot 10^{12}$	0.32
БФ-III	0.69	0.75	0.23	0.86	0.215	$1.09 \cdot 10^{12}$	0.36
БФ-IV	0.42	0.47	0.36	2.50	0.711	$2.43 \cdot 10^{12}$	0.20
БФ-V	0.69	0.48	0.37	1.34	0.742	$1.46 \cdot 10^{12}$	0.33

Из табл.1 видно, что квантовый выход флуоресценции бифлуорофоров ниже, чем у исходных флуорофоров, что указывает на возникновение в молекуле бифлуорофора дополнительных путей диссипации энергии электронного возбуждения. Потери энергии в данном случае обусловлены колебательными и вращательными движениями вокруг связей в мостиковом (альдегидном) фрагменте бифлуорофора. Чтобы предотвратить возбуждение акцепторных фрагментов за счет внутренней конверсии, необходимо понизить степень сопряжения между хромофорами. Нами была рассчитана методом AM1 равновесная геометрия бифлуорофора I. Молекула в равновесном состоянии оказалась неплоской, с ароматическими фрагментами молекулы, повернутыми относительно связей C=N.



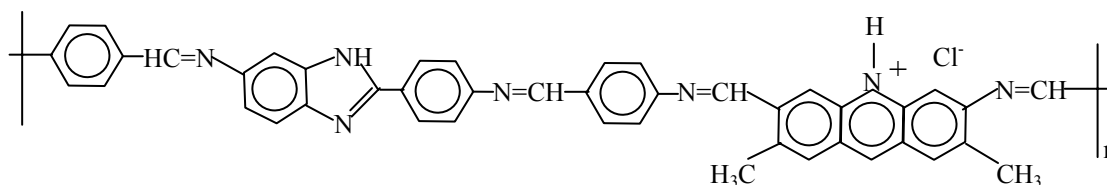
Метилкумариновый и фенантроновый фрагменты повернуты практически одинаково относительно C=N связей (соответствующие торсионные углы C(Ar)-N=C-C(Ar) равны 39° и 37°). Однако, обе C=N связи повернуты на разные углы относительно плоскости бензола, на 10° - со стороны феналенона и 3° - со стороны метилкумарина. Такая неплоская геометрия молекулы приводит к ослаблению сопряжения между циклическими π -системами молекулы, но не позволяет говорить о полном его отсутствии.

Расчеты, проведенные для исследованных бифлуорофоров с короткими мостиковыми группами, что укорачивание цепочки мостиковых связей не увеличивает скорость внутренней конверсии. Перенос энергии происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия, а правилами отбора разрешены электронные переходы в доноре и акцепторе: $S(0) + S(1) \rightarrow S(0) + S(n) \rightarrow S(1) + S(0)$ и $S(1) + T(1) \rightarrow S(0) + T(n)$. Расстояния между атомами водорода группы CH и в 6-аминофеналеноне, или водородами кумарина становятся существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, то есть расстояний, на которых действуют дисперсионные силы сцепления, благодаря чему происходит диполь-дипольное взаимодействие. После переноса энергии с донора на акцептор происходит быстрая колебательная релаксация в молекуле акцептора, обеспечивающая необратимость процесса переноса энергии, в связи с чем данный механизм переноса можно описать в рамках ферстеровской модели. Следующим шагом стал расчет ориентационного фактора Φ^2 , что оказалось весьма трудоемким процессом. Обуславливается это тем, что молекула бифлуорофора в растворе может существовать одновременно в различных конформациях, отличающихся друг от друга поворотом одной группы атомов относительно других. В цис-положении расстояния между атомами водорода группы CH и водородами в 6-аминофеноле, к примеру, или водородами 7-амино-4-метил-кумарина становятся существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, то есть расстояний, на которых действуют дисперсионные силы сцепления, удерживающие ионы в агрегатах. Атомы водорода начинают отталкиваться друг от друга, и, чтобы их заставить находиться на слишком близком расстоянии, необходима уже довольно значительная энергия. Поэтому для упрощения задачи были рассмотрены только положения транс и цис- для всех связей. Тогда молекула бифлуорофора будет существовать в форме 32

конформационных изомеров. В работе были определены параметры тех изомеров, которые вносят основной вклад при расчете ориентационного фактора. Значение ориентационного фактора, усредненного по всем конформациям, оказалось равным $\Phi^2=3.1$. Вычисленное на основании этого среднее значение константы внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения составило $K=2.3 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$. Полученное значение находится в согласии с имеющимися литературными данными по бифлуорофорам и, в свою очередь, не приводит к увеличению степени пространственного перекрытия соответствующих волновых функций. Мостиковая группа каждого исследованного бифлуорофора практически не передает электронного сопряжения, что, в совокупности, и приводит к реализации механизма внутримолекулярного переноса энергии, описываемого теорией Ферстера.

В пятой главе приведены результаты экспериментальных исследований полишиффовых оснований-бифлуорофоров, азометинов-трифлуорофоров и гексазациклов-флуорофоров, в том числе, на основе редкоземельных металлов, которые доказывают возможность осуществления в них безызлучательного внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения. Исследована концентрационная зависимость спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции олигомерных полимерных соединений, включающих в своё структурное звено по несколько донорных или акцепторных флуорофоров. Проанализированы спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений, обсуждается возможность их практического использования.

Для получения полимеров были использованы диамины-флуорофоры: 2,8 – диамино-3,7-диметилакридина гидрохлорид (I), 9,9-бис(пи-минофенил)антрацен (II), 5-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол (III), сафранин Г (IV), 6-амино-1-иминофеналенон гидрохлорид (V). В качестве примера ниже приведена структурная формула одного из исследованных полимерных звеньев(полимер2):



Спектры поглощения исходных диаминов и полимеров-бифлуорофоров были достаточно близки. 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), свечение акцептора в полимере возможно только после переноса энергии возбуждения с донора.

Путем поликонденсации олигомера на основе донора энергии электронного возбуждения (диамин III 3 части) и диамина-акцептора (диамин I) - и олигомера на основе акцептора энергии и диамина – донора были получены полимеры с преобладанием в цепи молекул донора, и полимеры, в которых преобладали молекулы акцептора. Сопоставление полученных результатов позволило сделать вывод, что синтез полимеров со статистическим распределением флуорофорных фрагментов является предпочтительным для реализации систем с эффективной внутримолекулярной миграцией энергии электронного возбуждения.

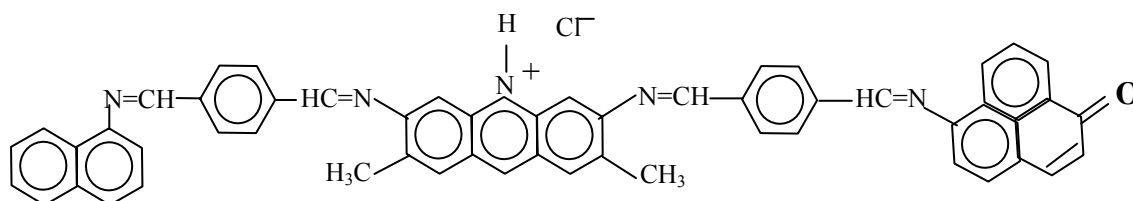
На данном этапе работы были изучены генерационные характеристики растворов полишиффовых оснований-бифлуорофоров при поперечной накачке второй гармоникой моноимпульсного рубинового лазера ($\lambda=347\text{nm}$) для подтверждения возможности переноса энергии в данных соединениях и их использования в качестве активных сред как жидких, так и твердотельных лазеров. Основные результаты

исследований обобщены в табл.2, где приведены основные спектрально-люминесцентные характеристики исследованных полимеров:

ТАБЛ.2.

Полимер (№п/п)	Донор (диамин)	Акцептор (диамин)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}, [\text{нм}]$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{люм}}, [\text{нм}]$	$V_{\text{кв}}$	$K_{\text{переноса}}, [\text{с}^{-1}]$
Полимер 1	I	V	410, 460, 600	502, 630	0,19	$1,02 \cdot 10^9$
Полимер 2	III	I	348	420, 500	0,32	$1,73 \cdot 10^9$
Полимер 3	III	II	310, 420	415, 543	0,34	$1,76 \cdot 10^9$
Полимер 4	II	IV	290, 380, 545	334, 498, 570	0,15	$0,85 \cdot 10^9$
Полимер 5	3III	1II	280, 405	410, 505	0,26	$1,43 \cdot 10^9$
Полимер 6	1III	3I	348, 410, 470	415, 500, 536	0,16	$1,22 \cdot 10^9$

Было проведено исследование азометинов-трифлуорофоров, в которых один из флуорофоров является донором энергии электронного возбуждения, второй - донором и акцептором, третий - акцептором энергии электронного возбуждения. Ниже приведена структурная формула одного из исследованных полимерных звеньев азометина-трифлуорофора:



На рис.4 приведены спектрально-люминесцентные характеристики растворов исходных моноаминов-флуорофоров, входящих в состав азометина-трифлуорофора, в диметилформамиде.

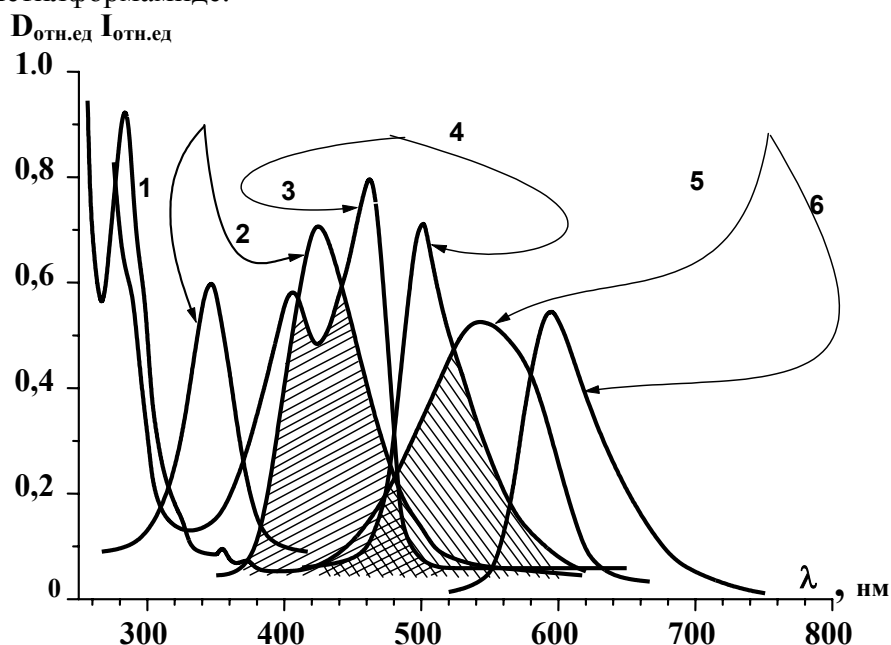


Рис.4. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов исходных моноаминов-флуорофоров, входящих в состав азометина-трифлуорофора, в диметилформамиде: 1,2 – спектры поглощения и люминесценции диаминна III соответственно; 3,4 – спектры поглощения и люминесценции диаминна I соответственно; 5,6 – спектры поглощения и люминесценции диаминна V соответственно. Концентрация 10^{-5} моль/л.

Разделение спектров люминесценции азометина - трифлуорофора показало, что каждый из спектров содержит по три полосы свечения, близких к полосам соответствующих исходных аминов. При $\lambda_{\text{возб.}}=350$ нм интенсивная полоса излучения находится в области 600 нм, что указывает на эффективный внутримолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, обусловленный большим перекрытием спектров поглощения акцептора и люминесценции донора как между донорным и донорноакцепторным фрагментами, так и между донорноакцепторным и акцепторным фрагментами. Таким образом, получено смещение спектра флуоресценции на 250 нм. Установлено, что максимальной флуоресценцией в красной области обладает раствор азометина-трифлуорофора в муравьиной кислоте.

Для получения гексазацикланов-бифлуорофоров в качестве донора энергии были использованы фталодинитрилы-флуорофоры, у которых один атом водорода замещен на гетероцикл, а также ряд конденсированных *o*-фталодинитрилов. Всего было синтезировано 5 гексазацикланов-бифлуорофоров, структурные формулы некоторых из них приведены на рис.5:

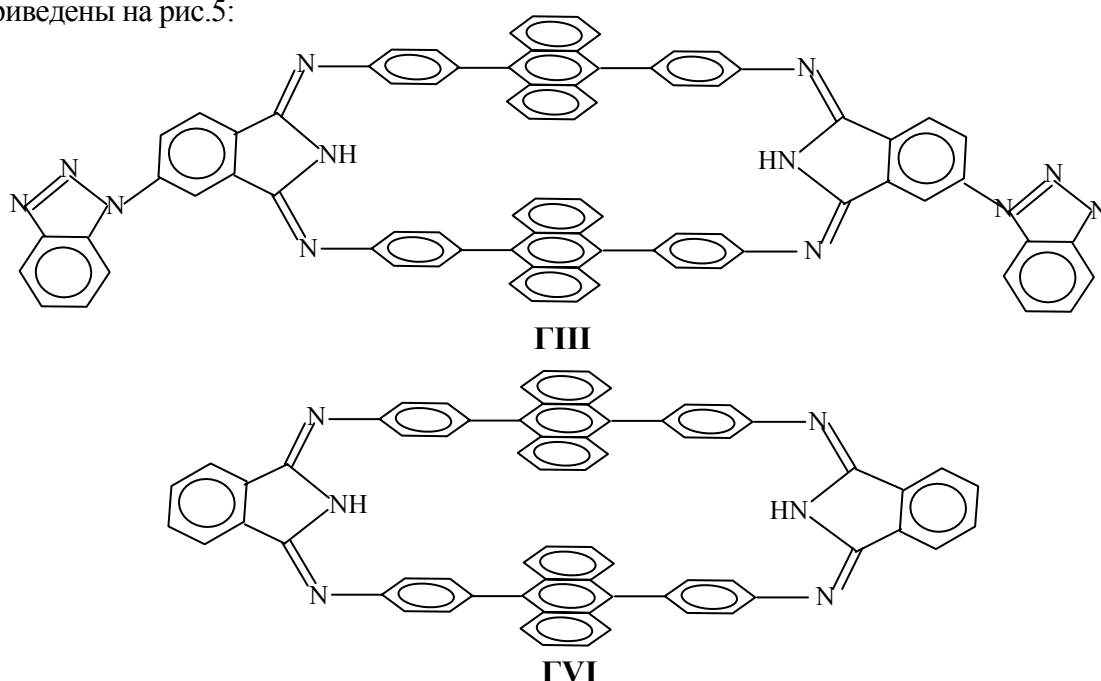


Рис.5. Структурные формулы гексазацикланов-бифлуорофоров.

На рис.6 приведены спектры поглощения и флуоресценции растворов гексазацикланов ГIII и ГVI в диметилформамиде при возбуждении на длине волны поглощения диамина III – 312 нм:

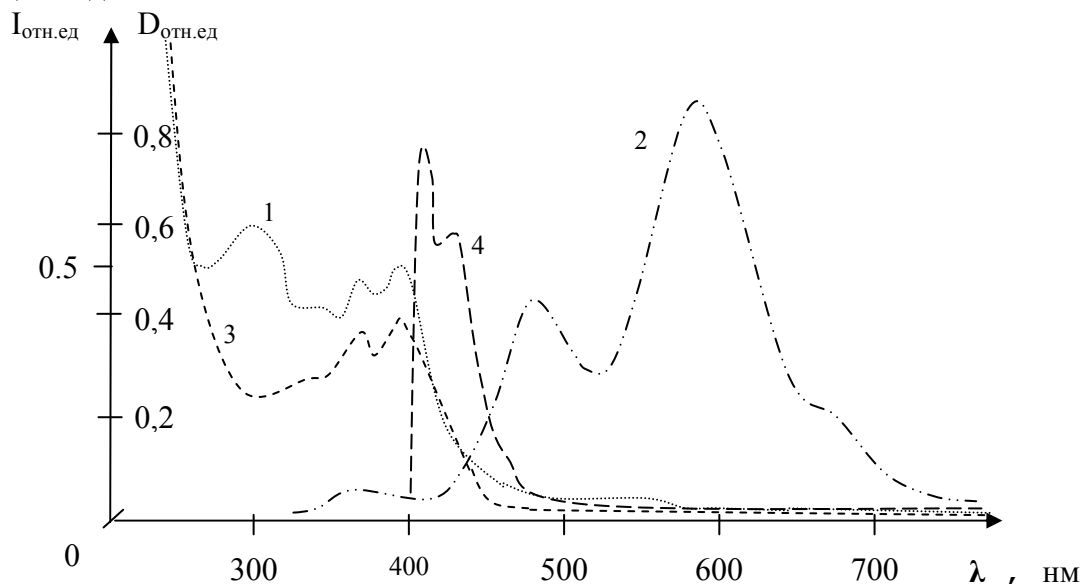


Рис.6. Спектры поглощения (1,3) и люминесценции (2,4) растворов в диметилформамиде гексазоцикланов ГIII (1и2) и ГVI (3и4) при $\lambda_{\text{возб}}=312$ нм.

В УФ-спектрах гексазоцикланов присутствуют ожидаемые длины волн поглощения исходных флуорофоров. Спектр флуоресценции макроцикла ГVI показывает отсутствие излучательной деградации энергии в области свыше 520 нм, то есть в той области, где обычно располагаются полосы наиболее интенсивной флуоресценции диамина II, и лишь коротковолновый пик, характерный для этого люминофора, а также коротковолновая полоса свечения изоиндолинового фрагмента располагаются на своем месте в области 400-450 нм. Это объясняется тем, что длинноволновая флуоресценция диамина II возбуждается в области 350-420 нм, то есть на 30 нм дальше той длины волны возбуждения, на которой был получен данный спектр. В спектре флуоресценции соединения ГIII наблюдаются 2 максимума длин волн - 493 нм и 590 нм, а также плечо в области 700 нм. Первая принадлежит бензотриазолил-замещенному изондолиновому фрагменту макроцикла, а вторая, наиболее интенсивная, - бис-фенилантраценовому. Появление полосы 590 нм может быть отнесено только на счет процесса эффективного безызлучательного переноса энергии с бензомидазольного на бис-фенилантраценовый фрагмент гексазоциклана ГIII. Достаточно большой батохромный сдвиг максимума флуоресценции (примерно 70 нм) может быть объяснен заторможенным вращением дифенилантраценового фрагмента, входящего в состав макрогетероцикла, и дополнительной энергией, полученной при ее безызлучательном переносе с бензомидазольного на дифенилантраценовый фрагмент. Появление новой полосы флуоресценции в области 700 нм объясняется образованием фрагмента с сопряженной π - системой.

Исследования всех гексазоцикланов-бифлуорофоров позволили установить, что в них наблюдается безызлучательный перенос энергии по макрокольцу, и квантовый выход люминесценции таких соединений достаточно высок (33%).

Для исследования гексазоцикланов, содержащих редкоземельные металлы, был разработан метод введения редкоземельного металла в макрогетероцикл, не содержащий флуоресцирующих фрагментов, на примере взаимодействия гексазоциклана на основе фталодинитрила и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена с ацетатом европия (ГIX).

На рис.7 приведены спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2,4) растворов ацетата Eu(III) и соединения ГIX в диметилформамиде.

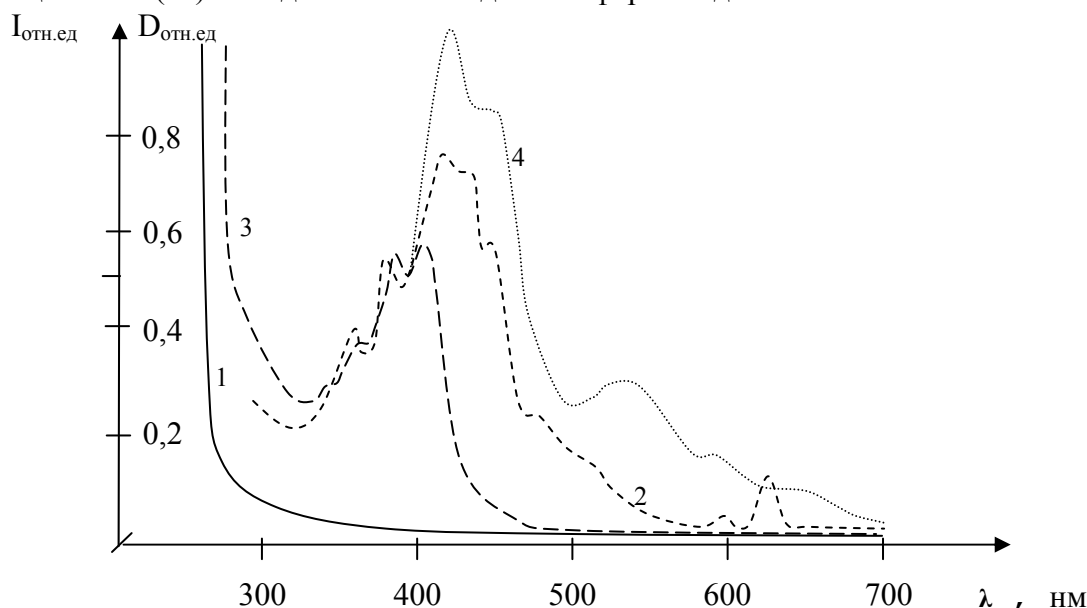


Рис.7. Спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2,4) растворов ацетата Eu(III) и соединения ГIX в диметилформамиде. $C=10^{-5}$ моль/л.

Из рис.7 видно, что в спектре поглощения ацетата Eu (кривая 1) отсутствуют максимумы длин волн в видимой и ближней УФ-области, что является причиной низкой интенсивности флуоресценции при фотовозбуждении. В спектре поглощения соединения ГХ (кривая 2) наблюдается интенсивная полоса в области 300-450 нм. Спектры флуоресценции получены при возбуждении на длине волны 365 нм. Из рисунка видно, что площадь спектра флуоресценции гексазоциклана, содержащего Eu(III) (кривая 4), значительно больше, чем площадь спектра флуоресценции ацетата Eu(III) (кривая 3) при том, что массовая концентрация ацетата Eu(III) в растворе в 10 раз выше, чем концентрация макрогетероцикла, содержащего Eu(III). Из этого следует, что интенсивность флуоресценции гексазоциклана, содержащего Eu(III), более, чем на порядок выше, чем ацетата Eu(III), даже несмотря на то, что макрогетероциклический лиганд не содержит флуоресцирующих фрагментов.

Для обеспечения переноса энергии с синглетного уровня лиганда на редкоземельный металл в качестве лиганда-донора энергии был использован макрогетероцикл на основе фталодинитрила и 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена, а в качестве акцептора - самарий (III).

Металлосодержащий макрогетероцикл получали конденсацией фталодинитрила, 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена и хлорида самария (III) в среде фенола при 180⁰С, в атмосфере аргона в течение 12 часов до прекращения выделения аммиака.

Сравнительное исследование спектрально-люминесцентных характеристик металлосодержащего макрогетероцикла и Sm-содержащего кристаллофосфора (ZnS:Cu,Sm) показало, что в спектре флуоресценции гексазоциклана-основания наблюдаются интенсивные максимумы в области 400-475 нм, в спектре Sm-содержащего люминофора наблюдаются максимумы в области 520-575 нм и 600-670 нм, а в макрогетероцикле, содержащем Sm, при возбуждении в длину волны поглощения бис(*n*-аминофенил)антрацена - 365 нм наблюдаются 4 интенсивных максимума, то есть при возбуждении в максимуме поглощения донора – лиганда происходит интенсивное свечение акцептора – Sm-содержащего гетероцикла. Максимумы в области 400-450 нм относятся к флуоресценции макрогетероцикла - лиганда. Полосы в области 500-600 нм и 600-700 нм, относятся к флуоресценции Sm, что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии с макроциклического лиганда на редкоземельный металл. Квантовый выход флуоресценции этого гексазоциклана ГХ – 27%.

В заключении подводятся итоги работы, а также сформулированы её **основные результаты**:

1. Впервые исследованы оптические свойства новых гетероциклических соединений, азометинов-бифлуорофоров, полишиффовых оснований-бифлуорофоров, азометинов-трифлуорофоров., гексазоцикланов-флуорофоров, в том числе гексазоцикланов на основе редкоземельных металлов. Установлена проявляемая некоторыми соединениями двойная люминесценция, связанная с существованием их в виде изомеров. В исследованных гетероциклических, бифлуорофорных и полимерных соединениях имеет место безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.
2. Проведенные расчеты для бифлуорофоров с короткими мостиковыми группами позволяют установить зависимость скорости внутренней конверсии от строения бифлуорофора. В исследованных бифлуорофорных молекулах реализуется механизм внутримолекулярного переноса энергии, который описывается с использованием ферстеровской модели переноса.
3. Показано, что при изучении в азометинах-бифлуорофорах внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения необходимо учитывать влияние конформационной изомеризации молекулы, а также степени ее сопряжения, поскольку в таких соединениях содержатся центры с различным свободным объемом.

4. Во впервые синтезированных гексазоцикланах, содержащих редкоземельные металлы, установлено, что использование в качестве лигандов даже не флуоресцирующих гексазоцикланов обеспечивает фотовозбуждение редкоземельных металлов, причем интенсивность флуоресценции редкоземельных металлов резко увеличивается при замене алифатического лиганда на макрогетероциклический, а введение редкоземельного металла в полимер увеличивает вероятность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Образовавшиеся в результате кулоновского взаимодействия комплексы характеризуют электростатическое влияние ионов редких земель на перенос энергии.
5. Впервые проведенное оптическое исследование азометина-трифлуорофора установило возможность осуществления эффективного внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и перспективность использования данного соединения в практических целях, - получено смещение спектра флуоресценции на 250 нм. Установлено, что максимальной флуоресценцией в красной области обладает раствор азометина-трифлуорофора в муравьиной кислоте.
6. Полимеры со статистическим распределением флуорофорных фрагментов являются предпочтительными для реализации систем с эффективной внутримолекулярной миграцией энергии электронного возбуждения.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. S.A. Siling, S.V. Shamshin, I.A. Ronova, O.Yu. Tsyganova // Oxidation Communications, vol.22, №4 (1999) 495-508
2. А.И. Акимов, А.В. Грачев, О.Ю. Цыганова (Гостева), В.И. Южаков, С.А. Силинг, С.В. Шамшин // Оптика атмосферы и океана, 12, №11 (1999)
3. О.Ю. Цыганова, С.В. Шамшин, А.В.Смирнов, Н.В. Токарева, Буй Тъи Лап, А.С. Аверюшкин // Оптика атмосферы и океана, 12, №11 (1999)
4. S.A. Siling, S.V. Shamshin, A.V. Grachev, O.Yu. Tsyganova, V.I.Yuzhakov, I.G. Abramov, A.V. Smirnov, S.A. Ivanovsky, A.G. Vitukhnovsky, A.S. Averjushkin, Bui Chi Lap // Oxidation Communications , vol.23, № 4, (2000) 481-494
5. А.В. Грачев, С.А. Силинг, О.Ю. Цыганова, С.В. Шамшин, В.И. Южаков, И.Г. Абрамов, В.В. Плахтинский // ЖПС, vol.67, №3 (2000) 336-339
6. А.В. Грачев, С.А. Силинг, О.Ю. Цыганова, С.В. Шамшин, В.И. Южаков. Фотофизика азометинов-бифлуорофоров // Опт. и спектр., (2000)
7. I.A. Ronova, A.Yu. Kovalevsky, S.A. Siling, S.V. Shamshin, A.V.Grachev, O.Yu.Tsyganova // J. Chem. Phys., 270 (2001) 99-108
8. I.A. Ronova, A.Yu. Kovalevsky, S.A. Siling, S.V. Shamshin, A.V. Grachev, O.Yu. Tsiganova. In book " Synthesis and Properties of Heterocyclic Compounds". Nova Science Publishers, Inc.Huntington, New York, (2001) 37-50
9. S.A. Siling, S.V. Shamshin, I.A. Ronova, A.Yu. Kovalevsky, A.V. Grachev, O.Yu. Tsyganova, V.I. Yuzhakov. In book " Synthesis and Properties of Heterocyclic Compounds". Nova Science Publishers, Inc.Huntington, New York, (2001) 69-83
10. A.V. Grachev, S.A. Siling, O.Yu. Tsyganova, S.V. Shamshin, V.I. Yuzhakov, I.G. Abramov, V.V. Plahinsky. In book " Synthesis and Properties of Heterocyclic Compounds". Nova Science Publishers, Inc.Huntington, New York, (2001) 85-91
11. S.A. Siling, S.V. Shamshin, A.V. Grachev, O.Yu. Tsyganova, V.I. Yuzhakov, I.G. Abramov, A.V. Smirnov, S.A. Ivanovsky, A.G. Vitukhnovsky, A.S. Averjushkin, Bui Chi Lap. In book " Synthesis and Properties of Heterocyclic Compounds". Nova Science Publishers, Inc.Huntington, New York, (2001) 93-107
12. S.A. Siling, S.V. Shamshin, I.A. Ronova, A.Yu. Kovalevsky, A.V. Grachev, O.Yu. Tsyganova, V.I. Yuzhakov // Intern. J. Polymeric Mater., vol.49 (2001) 115-130

13. S.A. Siling, S.V. Shamshin, I.A. Ronova, A.Yu. Kovalevsky, A.V. Grachev, O.Yu. Tsyganova, V.I. Yuzhakov // Journal of Applied Polymer Science, vol.80 (2001) 398-406
14. И.А. Ронова, А.Ю. Ковалевский, О.Ю. Гостева (Цыганова), А.В. Грачев, С.А. Силинг, В.И. Южаков // Химич. Физика, т.20, №3 (2001) 8-15
15. S.A. Siling, S.V. Shamshin, A.V. Grachev, O.Yu. Tsyganova, V.I. Yuzhakov, I.G. Abramov, A.V. Smirnov, S.A. Ivanovsky, A.G. Vitukhnovsky, A.S. Averjushkin, Bui Chi Lap. In book " Reactions in Condensed Phases: Kinetics and Thermodynamics ". Nova Science Publishers, Inc. New York, (2003) 49-64
16. A.V. Grachev, S.V. Shamshin, S.A. Siling, O.Yu. Tsyganova, V.I. Yuzhakov // Inter.J. Polymeric Mater., vol.46 (2000) 775-791
17. А.В. Грачев, С.А. Силинг, О.Ю. Цыганова, В.И. Южаков. Влияние организации молекулярных систем на их фотофизику // Сб. тез. Межд. симп. по фотохимии и фотофизике молекул и ионов им. А.Н. Теренина, С-П (29июля-2августа, 1996)
18. С.В. Шамшин, О.Ю. Цыганова, С.А. Иванова. Синтез и фотофизические свойства азометинов-бифлуорофоров // Материалы молод. конкурса-конф. ИНЕОС им. А.Н. Несмеянова РАН, М (ноябрь, 1997)
19. А.В. Грачев, С.А. Силинг, О.Ю. Цыганова, С.В. Шамшин, В.И. Южаков, И.Г. Абрамов, В.В. Плахтинский. Спектрально-люминесцентные свойства растворов гетероциклических соединений // Сб. тез. Всеросс. семинара «Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии», Саратов (февраль, 1998)
20. А.В. Грачев, С.А. Силинг, О.Ю. Цыганова, С.В. Шамшин, В.И. Южаков. Фотофизика нового класса бифлуорофорных молекул – азометинов-бифлуорофоров // Сб. тез. Всеросс. семинара «Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии», Саратов (февраль, 1998)
21. С.В. Шамшин, С.А. Силинг, В.И. Южаков, А.В. Грачев, О.Ю. Цыганова. Полимеры-бифлуорофоры: синтез, фотофизические свойства, управление процессами преобразования энергии // Сб. тез. Всеросс. конф. ИНЕОС РАН «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства» (к 90-летию ак. В.В. Коршака), Москва (12-14 января 1999)
22. О.Ю. Цыганова, А.В. Пехота, Я.В. Пузырев. Влияние конформационной изомеризации на внутримолекулярный перенос энергии возбуждения // Сб. тез. конф. молод.уч. «Ломоносов-99», М., МГУ (апрель, 1999)
23. А.В. Грачев, А.Ю. Ковалевский, А.В. Пехота, Я.В. Пузырев, И.А. Ронова, О.Ю. Цыганова, В.И. Южаков. Молекулярный дизайн и свойства полимерных бифлуорофоров // Сб.матер.VI Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик (1999)
24. А.И. Акимов, А.В. Грачев, О.Ю. Цыганова, В.И. Южаков, С.А. Силинг, С.В. Шамшин. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства полимеров-бифлуорофоров // Матер. 4-й Межд. конф. ИЛПАМ, Томск (13-17 сентября, 1999)
25. А.В. Грачев, И.А. Ронова, С.А. Силинг, О.Ю. Цыганова, С.В. Шамшин, В.И. Южаков. Влиян. конф. изомер. на внутримол. перенос энерг. электр. возб: молек. дизайн в молекулах азометинов-бифлуорофоров // Сб. матер. VII Всеросс. конф. с межд. участием «Органич. реагенты в аналитич. химии», Саратов (20-25 сентября, 1999)
26. С.А. Силинг, С.В. Шамшин, А.В. Грачев, О.Ю. Цыганова, В.И. Южаков. Полишиффовы осн.-бифл.: синтез, фотофиз.свойства, безызл. перенос энергии электр. возб-я // Сб. матер. VII Всеросс. конф. с межд. участием «Органич. реагенты в аналитич. химии», Саратов (20-25 сентября, 1999)
27. О.Ю. Цыганова, А.В. Пехота, Я.В. Пузырев. Зависимость внутримолекул. переноса энергии электр. возб. от конформац. изомер-и в бифлуороф. молекулах // Сб. матер. межд. конф. молод. ученых и спец-тов «Оптика-99», С-П (19-21 октября, 1999)

Для заметок

Заказ № 113/04/07 подписано в печать 16.04.2007 Тираж 110 экз. Усл.п.л. 1



ООО «Цифровичок», тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru