

УДК 541.64

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ****Барашков Н. Н.**

Рассмотрены результаты работ по синтезу поликонденсационных люминофорсодержащих полимеров алифатического и ароматического рядов, а также продуктов полимераналогичных превращений с люминофорными группами в боковой цепи. Обсуждены абсорбционные и люминесцентные свойства полученных полимеров и модельных соединений аналогичного строения.

Библиография — 108 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1175
II. Алифатические поликонденсационные полимеры	1175
III. Продукты полимераналогичных превращений	1186
IV. Ароматические флуоресцирующие полимеры	1192

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы появилось значительное число работ по синтезу и изучению спектральных свойств флуоресцирующих полимеров. Однако имеющиеся результаты до сих пор не получили должного обобщения в отечественной литературе. Зарубежные обзоры касаются лишь данных по синтезу и спектральным свойствам полимеризационных люминофорсодержащих полимеров [1—3]. Между тем знание спектрально-люминесцентных свойств таких полимеров, как полученных полимеризацией, так и поликонденсацией, имеет большое теоретическое значение, связанное с возможностью исследовать процессы внутри- и межмолекулярного переноса и миграции энергии электронного возбуждения в полимерной среде, и представляет определенный практический интерес. Этот интерес обусловлен тем, что флуоресцентные свойства полимеров тесно связаны с их фотопроводящими характеристиками и светостойкостью.

В последнее время в технике выделился ряд направлений, где непосредственно используется способность некоторых полимеров к интенсивной флуоресценции. К ним относятся прежде всего изготовление дневных флуоресцентных пигментов на полимерной основе и пластмассовых сцинтилляторов [4], а также полимерных активных элементов для лазерной техники [5].

В данном обзоре сделана попытка обобщения имеющихся в литературе данных по синтезу и спектральным характеристикам конденсационных алифатических и ароматических люминофорсодержащих полимеров.

II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

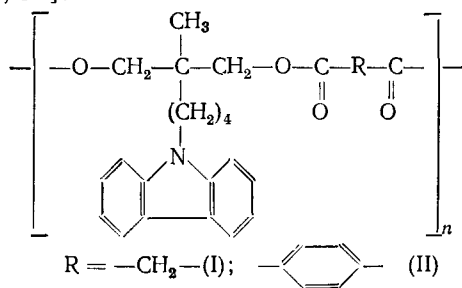
Известно [6—8], что многие из природных поликонденсационных полимеров — белков обладают свечением в области 280—360 нм, связанным с испусканием света остатками ароматических аминокислот — триптофана, тирозина и фенилаланина. Синтетические поликонденсационные полимеры (типа поликапролактама и полиэтилентерефталата, содержащих хромофорные группы в цепи), обладающие яркой окраской и, по-видимому, флуоресценцией, впервые были получены Быковым и сотр. в начале 60-х годов [9—12]. Сведения об этих и других подобных работах обобщены в обзоре [13].

Остановившись на более поздних исследованиях, отметим, что чаще всего способность к флуоресценции поликонденсационным полимерам придавалась за счет введения в их состав люминофорных фрагментов типа карбазольных, антраценовых, пиреновых или других конденсированных ароматических или гетероароматических ядер. Рассмотрим каждый из этих типов полимеров.

1. Карбазолсодержащие полимеры

Карбазолсодержащие полимеры, получаемые полимеризационными методами, в частности поливинилкарбазол, относятся к перспективным материалам для электрофотографии, основанной на явлении фотоэффекта в электрически заряженных высокоомных пленках [14]. На основе подобных полимеров возможно получение дешевых электрофотографических слоев, по чувствительности близких к слоям из неорганических фотопроводников [15]. По данным работы [16], высокой фотопроводимостью обладают и некоторые из поликонденсационных карбазолсодержащих полимеров, достаточно подробно описанных в литературе [17]. Однако спектрально-люминесцентные свойства этих объектов исследованы менее полно, чем свойства поливинилкарбазола и родственных соединений [1]. Так, в серии работ Тазуке и сотр. описан синтез флуоресцирующих полиэфиров [18—20] и полиуретанов [21] с ω -9-карбазолил-бутильными группами, а также полиамидов на основе 3,6-диамино-9-этилкарбазола [22].

Получение полиэфиров (I) и (II) проводили поликонденсацией 6-карбазил-2,2-диоксиметилгексана с диэтиловыми эфирами дикарбоновых кислот при 150—160° в течение 3 ч в атмосфере азота, а затем в вакууме в течение 10 ч [18, 19]:



Абсорбционные и флуоресцентные свойства полимеров (I) и (II) изучали параллельно со свойствами модельного соединения (III) (рис. 1)—продукта конденсации 6-карбазил-2,2-диоксиметилгексана с этилацетатом. Как видно из рис. 1, а, абсорбционные свойства (I) и (II) близки в области $\lambda > 270$ нм, где единственной поглощающей свет группой является карбазильная. Различия в области $\lambda < 270$ нм связаны с поглощением терефталатного звена. Спектры флуоресценции полиэфира (I) и модели (III) идентичны и содержат только полосу мономерной

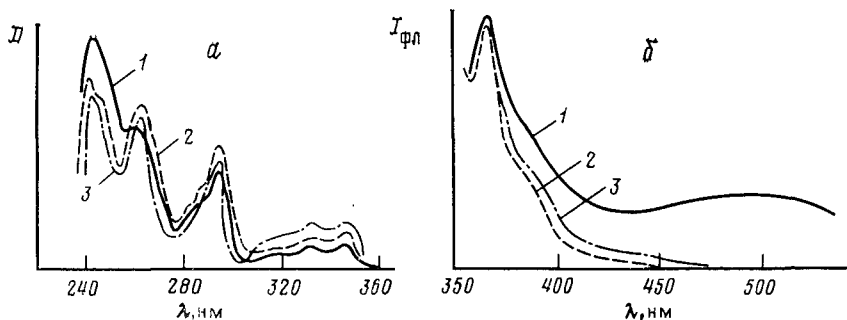
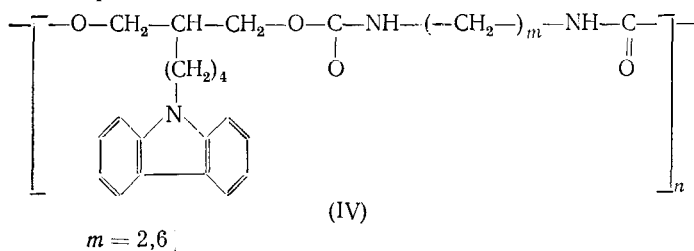


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) диоксановых растворов полимеров (II) (1), (I) (2) и модельного соединения (III) (3) [18]

флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}}=368$ нм. Напротив, в спектре флуоресценции полиэфира (II) дополнительно появляется широкая бесструктурная эксиплексная полоса с $\lambda_{\text{макс}}=490$ нм. Отношение интенсивностей эксиплексной и мономерной флуоресценции¹ $I_{\text{э}}/I_{\text{м}}$ зависит от степени поликонденсации n [19] и уменьшается при разбавлении раствора. Последний факт указывает на наличие межмолекулярного механизма образования эксиплексов даже при концентрации 10^{-4} М [18].

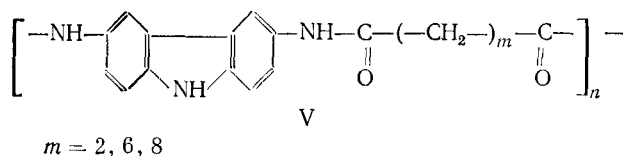
Из значений квантовых выходов флуоресценции для полиэфира (I) и модели (III) ($\sim 0,3$) и для полиэфира (II) (меньше 0,1) следует, что эксиплекс, образующийся при взаимодействии возбужденной карбазильной группы модели (III) с терефталатной группой, имеет меньшую вероятность флуоресценции, чем карбазильная группа. Сопоставление времен жизни флуоресценции соединений (I), (II) и (III) дает основания предполагать, что пониженная интенсивность флуоресценции карбазильных групп полиэфира (II) обусловлена ее динамическим тушением терефталатными группами.

В работе [21] предложен метод синтеза карбазолсодержащих полиуретанов (IV) поликонденсацией 9-(6-гидрокси-5-гидроксиметилгексил)-карбазола с алифатическими диизоцианатами в кипящем анизоле:



Спектральные свойства полимеров (IV) и (I) близки, т. е. определяются главным образом карбазольным хромофором, без примеси эксиплексных состояний.

Полиамиды (V), содержащие карбазольные группы не в боковой, а в основной цепи, получены поликонденсацией 3,6-диамино-9-этилкарбазола с дихлорангидридами алифатических дикарбоновых кислот в среде 9-этилкарбазола с использованием триэтиламина в качестве катализатора [22]:



Исследованы флуоресцентные свойства полимеров (V) и модельного соединения 9-этил-3,6-бис(пропиониламино)карбазола в растворах в гексане и *m*-крезоле. Показано, что растворы обоих соединений характеризуются одинаковой мономерной флуоресценцией без вклада свечения эксимеров. Существенный длинноволновый сдвиг полосы флуоресценции, наблюдаемый для раствора в *m*-крезоле ($\lambda_{\text{макс}}=410$ нм) авторы объясняют образованием водородной связи между ОН-группой растворителя и амидной связью исследуемых объектов.

2. Антраценсодержащие полимеры

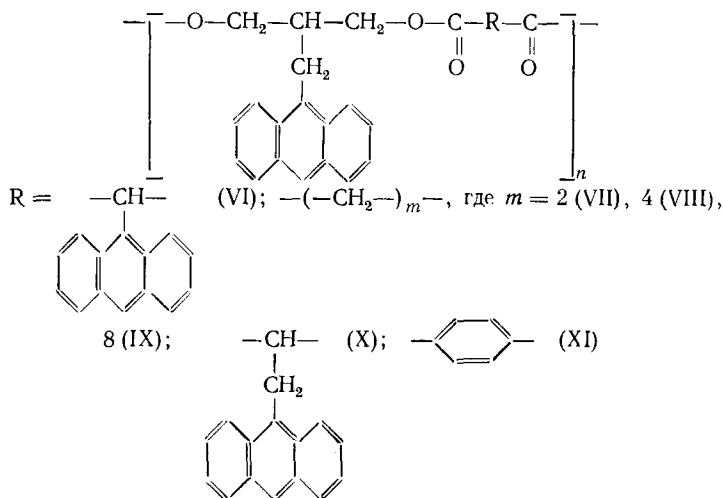
Известно [23], что антраценсодержащие полимеризационные системы типа поли-9-винилантрацена принадлежат к разряду фотополупроводников, перспективных для изготовления электрофотографических

¹ Здесь и далее под мономерной флуоресценцией следует понимать испускание, связанное исключительно с природой индивидуальных хромофорных фрагментов полимера, а под эксимерной и эксиплексной флуоресценцией — испускание комплексов, состоящих соответственно из двух одинаковых или разных молекул, одна из которых находится в основном состоянии, а другая — возбужденном.

слоев. Можно предположить, что и поликонденсационные полимеры с антраценовыми фрагментами в боковой цепи будут представлять интерес в качестве фотопроводящих материалов. Однако все имеющиеся в литературе данные по таким полимерам освещают в первую очередь не их фотопроводящие характеристики, а вопросы переноса энергии электронного возбуждения в этих системах и наблюдения эксимерного свечения.

Среди антраценсодержащих поликонденсационных полимеров следует выделить полиэфиры [24—28], полиуретаны [26—28] и полимерные четвертичные аммониевые соли (полиионены) [29—31].

Для получения полиэфиров (VI)—(XI) использовали поликонденсацию 2-(9-антрил)метил-1,3-пропандиола с диэтиловыми эфирами дикарбоновых кислот при 150—160° в присутствии каталитических количеств ацетата кальция и трехокси сурьмы [24]:



Синтезированные полимеры растворимы в тетрагидрофуране (ТГФ), и по данным гель-проникающей хроматографии обладают низкой молекулярной массой ($n=2-7$). Полиэфиры (VII), (IX) и (XI) были синтезированы также по реакции исходного пропандиола с дитиоловыми эфирами соответствующих дикарбоновых кислот при 150—160° в течение 2—3 ч в атмосфере азота, затем в вакууме в течение 13—18 ч для удаления тиофенола [25]. Этот метод позволил получить более высокомолекулярные полиэфиры ($n=4-25$).

Исследование спектрально-люминесцентных свойств растворов и пленок полимеров, а также растворов модельного 1,3-диацетокси-2-(9-антрил)метилпропана (XII) показало, что абсорбционные свойства всех исследуемых объектов близки. В спектрах флуоресценции растворов полимеров присутствуют как мономерные полосы с $\lambda_{\text{макс}}=392, 415$ и 440 нм, так и полосы эксимерного свечения с $\lambda_{\text{макс}}=460$ нм (рис. 2). Найдено, что для растворов полимеров величина I_3/I_M падает от 0,431 до 0,024 в ряду соединений (VI) > (X) > (VII) > (VIII) > (IX) > (XI). В пленках полимеров эксимерная флуоресценция преобладает над мономерной (рис. 2, б). Наибольшая интенсивность эксимерной флуоресценции полиэфира (VI), по-видимому, связана с высокой эффективностью переноса энергии в этом полимере. Как показало исследование зависимости I_3/I_M от содержания полимера (VI) в растворе, при концентрации $\leq 10^{-3}$ моль/л преобладает внутримолекулярное взаимодействие антрильных звеньев ($I_3/I_M = \text{const}$), а при более высоких концентрациях увеличивается вклад межмолекулярных взаимодействий (I_3/I_M возрастает с увеличением концентрации). На примере полиэфира (X) доказано существование процесса передачи энергии между различными люминофорными звеньями: при возбуждении флуоресценции светом с $\lambda=280$ нм, поглощаемым нафтильными группами, наблюдалось излучение только от антрильных звеньев (рис. 2, б).

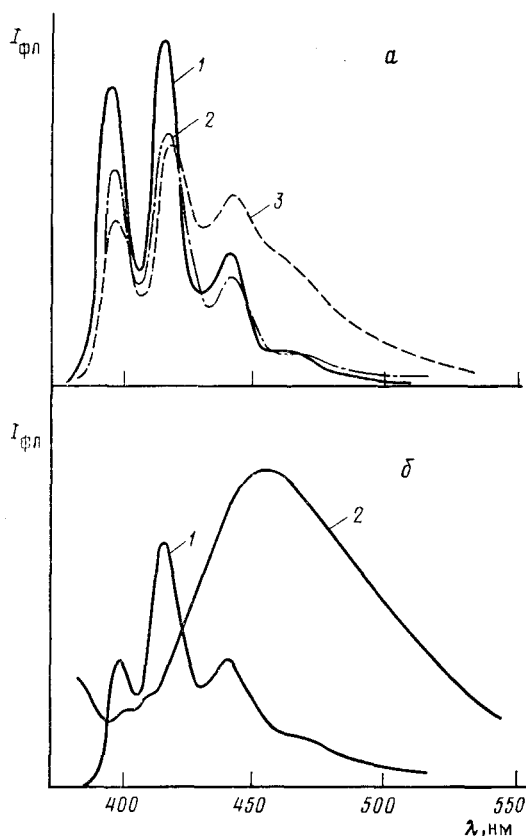
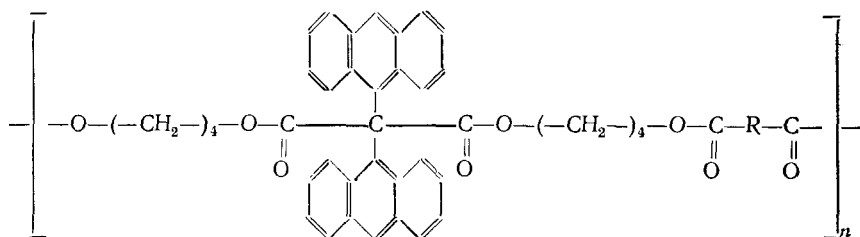


Рис. 2. Спектры флуоресценции: *a* — растворов в ТГФ модельного соединения (XII) (1), полиэфира (X) (2) и полиэфира (VI) (3); *б* — раствора полиэфира (VIII) в ТГФ (1) и пленки полиэфира (VII) (2) [24]

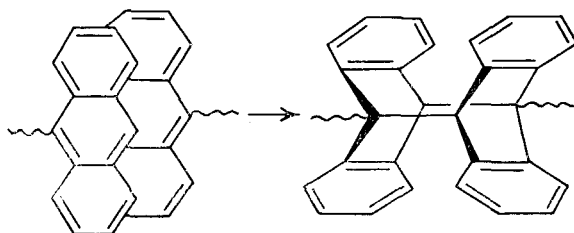
В работах [26, 27] предложен метод синтеза полиэфиров (XIII) и полиэфируретанов (XIV) поликонденсацией 9,10-бис-4-(гидроксипутиленоксикарбонил)диантрацена с дихлорачгидридами кислот или диизоцианатами:



$R = \text{—(—CH}_2\text{—)}_m\text{—}$, где $m = 6, 10$ (XIII); $\text{—NH—(—CH}_2\text{—)}_m\text{—NH—}$, где $m = 4, 8, 12$ (XIV)

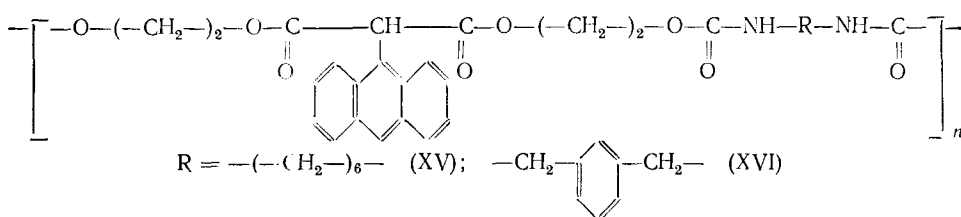
Полученные полимеры хорошо растворимы в хлороформе и метиленхлориде и обладают сравнительно высокими значениями молекулярных масс.

Показано [27], что при облучении полимеров (XIII) и (XIV) светом с длиной волны 300 нм при температуре 196 К небольшая доля (до 5%) диантраценовых звеньев подвергается фотолизу до антраценовых групп:



Концевые антроатные группы образуются в виде сэндвичевых димеров, которые при нагревании постепенно распадаются до мономерного состояния [27]. Об образовании димеров свидетельствует широкая бесструктурная полоса с максимумом при 500 нм в спектре флуоресценции полимеров после фотолиза при 196 К. В образцах полиэфируретанов (XIV) структура сэндвичевых димеров сохраняется при 20°, тогда как в полиэфирах (XIII) эти комплексы устойчивы лишь при низких температурах. Спектры флуоресценции изолированных концевых антроатных групп показывают, что вращательная подвижность люминофорных звеньев в (XIV) ниже, чем в (XIII). Ограниченная подвижность этих групп влияет на процесс формирования вновь образующихся диантраценовых звеньев при облучении светом с длиной волны в 1L_a -полосе поглощения антроатных групп.

Антраценсодержащие полиуретаны (XV) и (XVI) получены в работе [28] взаимодействием бис-(2-гидроксиэтил)-9-антрилметилмалоната и соответствующих диизоцианатов в среде анизола в течение 6 ч:



Полимеры (XV) и (XVI) растворимы в тетрагидрофуране, и по данным гель-проникающей хроматографии обладают молекулярной массой от 4100 до 11000.

На рис. 3 приведены спектры поглощения и испускания пленок полиуретана (XV). Широкие полосы поглощения при 360 и 380 нм, по-видимому, связаны с присутствием сэндвичевых димеров, которые образуются в результате плотного размещения антрильных групп параллельно друг другу. Спектры флуоресценции растворов полимеров (XV) и (XVI) в ТГФ отвечают переходам, связанным с испусканием и мономерных звеньев, и эксимеров. Спектры возбуждения флуоресценции пленок полимеров шире аналогичных спектров растворов, что указывает на значительную роль взаимодействия между макромолекулами в твердом образце.

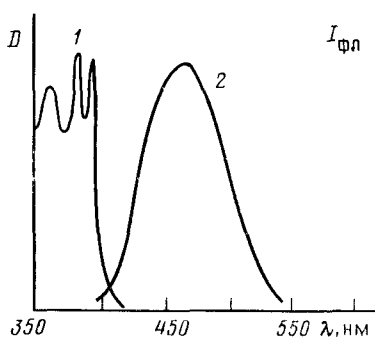
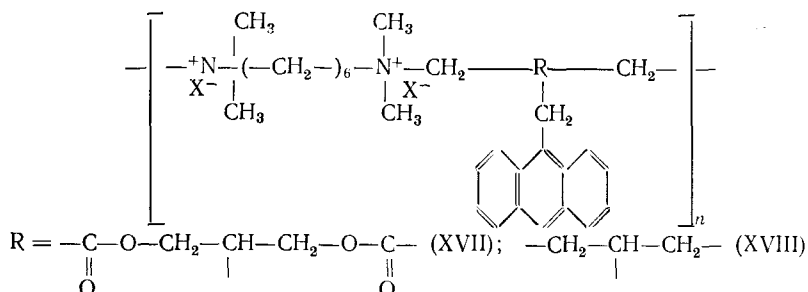


Рис. 3. Спектр поглощения (1) и испускания (2) пленки полиуретана (XV) [28]

В серии работ [29–31] описаны абсорбционные и флуоресцентные свойства полиионенов, полученных по реакции Меншуткина взаимодействием 1,3-бис(галогенацетокси-2(9-антрил)метилпропана) или 2-[(9-антрил)метил]триметиленгалогенидов с третичными диаминами:



Синтез полимеров (XVII) и (XVIII) проводили в диметилформамиде,

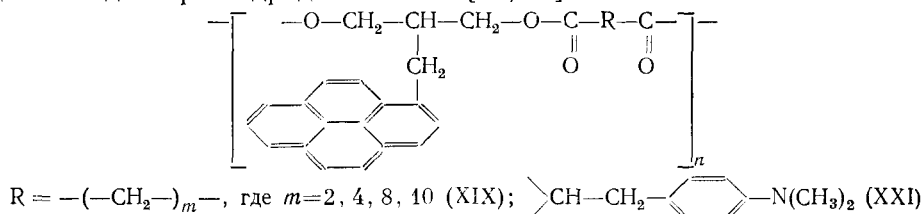
диметилацетамиде, диметилсульфоксиде или сульфолане при 40—60° в течение 20—126 ч.

Полученные полиионены, так же как и другие полимеры близкого строения [15], по-видимому, способны к образованию электропроводящих ион-радикальных солей с сильными акцепторами электрона (типа тетрацианохинодимера). Присутствие электронодонорных антрильных групп в полимерах должно благоприятно сказываться на электрофизических характеристиках таких систем.

Исследование флуоресценции свойств полиионенов (XVII) и (XVIII) показало, что в водных растворах для них характерно образование гидрофобных доменов из антрилметильных групп, которые обуславливают появление широкой бесструктурной полосы эксимерного испускания с максимумом при 500 нм. Добавление метанола к растворам полимеров способствует разрушению гидрофобных доменов и уменьшает интенсивность эксимерной флуоресценции. Наоборот, добавление электролитов приводит к усилению эксимерного свечения, причем этот эффект тем больше, чем выше ионная сила раствора.

3. Пиренсодержащие и другие поликонденсационные полимеры

В работах Тазуке и соавт. рассмотрен синтез ряда пиренсодержащих полиэфиров на основе мономеров, типа 3-пиренил-1,3-пропандиола [25, 32—35]. Использование для этой цели реакции диола с дитиоловыми эфирами дикарбоновых кислот при 150—170° сначала в инертной атмосфере, а затем в вакууме, позволило получить полимеры (XIX) с молекулярной массой в 2—5 раз выше, чем традиционная поликонденсация диолов с дихлорангидридами кислот [25, 35]:



Абсорбционные свойства полиэфиров (XIX) не зависят от природы кислотного остатка и близки к свойствам модельного соединения (XX) — продукта ацилирования 3-пиренил-1,3-пропандиола ($\lambda_{\text{макс}} = 344$ нм). Напротив, в флуоресцентных свойствах этих объектов есть отличия (рис. 4), связанные с появлением эксиплексного свечения ($\lambda_{\text{макс}} = 480\text{—}490$ нм) в случае полимеров.

Спектры испускания полимеров (XIX) близки к спектрам других пиренсодержащих полиэфиров (XXI) с боковыми диметиланилиновыми группами [32—34]. Синтез последних проводили поликонденсацией в массе соответствующего пропандиола с диэтил-[4-(N,N-диметиламино)-бензил]малонатом в присутствии ацетата кальция в качестве катализатора при 160—210° в вакууме.

Полимеры, подобные полиэфиру (XXI) и содержащие электронодонорные (N,N-диметиланилиновые) и электроноакцепторные (пиренильные) группы, представляют интерес с точки зрения образования комплексов с переносом заряда, как правило, обладающих повышенной фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне [15, 23].

На рис. 4, б сопоставлены спектры поглощения и флуоресценции растворов модельного соединения (XX) и полиэфира (XXI). Сравнение спектров поглощения полимера и модели указывает на присутствие слабого взаимодействия в основном состоянии между хромофорами. Найдено [32], что отношение интенсивностей эксиплексной флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 498$ нм к мономерной флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 377$ нм увеличивается с ростом концентрации раствора полимера, причем характер этой зависимости определяется природой растворителя. Если в хорошем растворителе — дихлорэтано зависимость $I_{\text{ex}}/I_{\text{m}} = f(c)$ линейна, то в плохом растворителе — мезитиле она стремится к насыщению. По заключению авторов [32], в мезитиле межмолекулярное образование эксиплексов

насыщается на ранней стадии, а в дихлорэтано их образование облегчается «аллостерической» ассоциацией, при которой макромолекулы располагаются друг относительно друга так, что акцепторные фрагменты одной из них прилегают к донорным фрагментам другой, не нарушая

конформации полимера в целом. Такого рода ассоциация особенно благоприятна для образца макромолекул средней молекулярной массы. Действительно [33], зависимость $I_a/I_m = f(n)$ для полиэфиров (XXI) с регулируемой от 1 до 18 степенью поликонденсации (n) проходит через максимум при $n=14$ (в дихлорэтано) и $n=7$ (в мезитиле). Наряду с межмолекулярным

комплексобразованием некоторый вклад в формирование эксиплексов вносит и внутримолекулярная ассоциация. Это подтверждено тем наблюдением [33], что модельное соединение, содержащее и диметиланилиновый, и пиренильный фрагменты, имеет заметную эксиплексную флуоресценцию независимо от концентрации раствора. В то же время раствор смеси двух модельных соединений, каждое из которых содержит указанную группу, не обладает эксиплексным свечением.

Как показано в работе [34], роль внутримолекулярных взаимодействий в полиэфирах (XXI) становится преобладающей при понижении температуры до 77 К. В этом случае в спектрах флуоресценции полимеров исчезает полоса с $\lambda_{\text{max}}=498$ нм и появляется новая полоса с $\lambda_{\text{max}}=440$ нм, приписываемая испусканию элек-

тронного донорно-акцепторного комплекса. Его образование подтверждается уширением полос в спектрах поглощения растворов (XXI) в сравнении со спектрами модельных соединений. В отличие от свечения эксиплексов, интенсивность флуоресценции донорно-акцепторных комплексов увеличивается с ростом молекулярной массы полимера и с понижением температуры, и практически не зависит от концентрации полимера в растворе.

Полиэфиры (XXII), также содержащие пиреновые и диметиланилиновые группы, но, в отличие от полимеров (XXI), присоединенные к одному углеродному атому, исследованы в работе [35]:

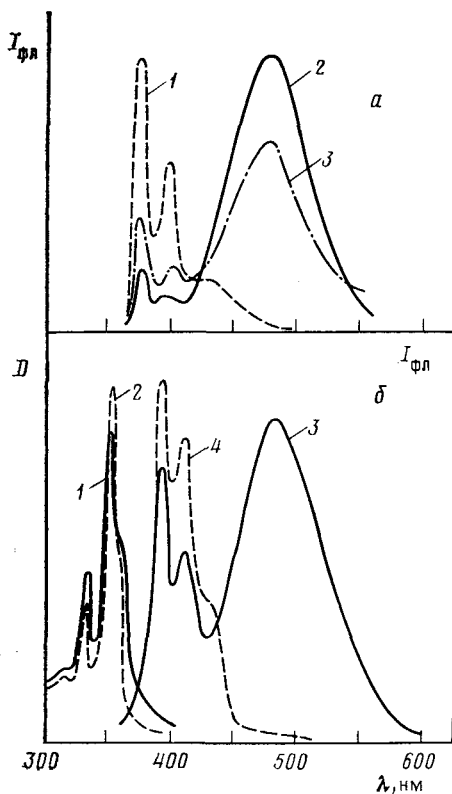
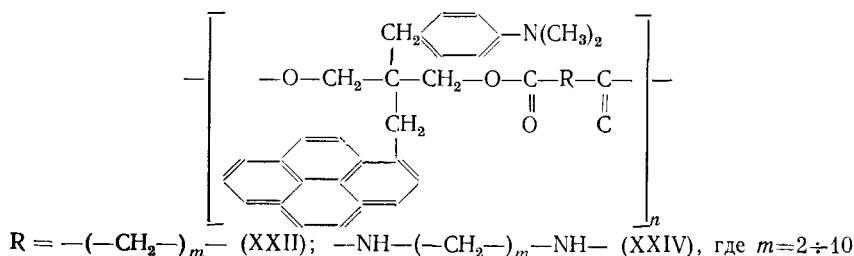


Рис. 4. а — Спектры испускания растворов в ТГФ модельного соединения (XX) (1), полимера (XIX) с $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2$ (2) и $-(\text{CH}_2)_{10}$ (3), б — спектры поглощения (1, 2) растворов в 1,2-дихлорэтано и спектры испускания (3, 4) растворов в диоксано модельного соединения (XX) (2 и 4) и полимера (XXI) (1 и 3) [32]

Измерение спектров флуоресценции полиэфиров (XXII) и модельного соединения (XXIII) — ацилированного 2-(4-*N,N*-диметиламинобензил)-2-(1-пиренилметил)пропан-1,3-диола в растворе в ТГФ показало наличие слабой полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 380$ нм в области испускания мономерных пиреновых звеньев и сильной эксиплексной флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм.

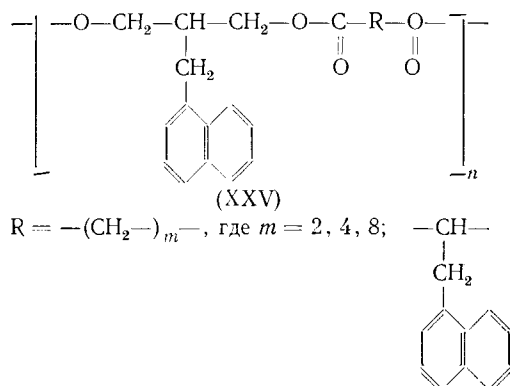
Сопоставление данных по спектрам испускания полимеров (XXI) и (XXII) показывает, что сближение электронодонорного и электроноакцепторного фрагментов приводит к длинноволновому смещению эксиплексной флуоресценции. Как подчеркивают авторы [35], формы эксиплексных полос в спектрах флуоресценции растворов полиэфиров (XXII) и модельного соединения (XXIII) различаются. Причина возникновения различий, по-видимому, в том, что для растворов с концентрацией менее 10^{-5} моль/л в случае модельного соединения реализуется лишь внутримолекулярное взаимодействие донора с акцептором, а в случае полимеров — и внутри-, и межмолекулярное взаимодействие.

Другие полимеры с пиренильными и диметиланилиновыми группами — полиуретаны (XXIV) — описаны в сообщении [36]. Синтез их осуществляли взаимодействием 2-(4-*N,N*-диметиламинобензил)-2-(1-пиренилметил)пропан-1,3-диола с диизоцианатами в анизоле при $150\text{--}160^\circ$ в присутствии триэтиламина в качестве катализатора.

Изучение флуоресцентных характеристик растворов полимеров (XXIV) показало, что положение максимума эксиплексной флуоресценции находится в диапазоне от 485 до 505 нм и существенно зависит от молекулярной массы полимера и его концентрации в растворе. Отношение I_0/I_m увеличивается с ростом концентрации в промежуточной области значений молекулярных масс, что указывает на ассоциацию макромолекул в растворе. Сопоставление спектров полимеров с числом метиленовых групп в остатке диизоцианата 6 и 8 убедительно демонстрирует, что даже небольшие изменения в структуре полимеров (XXIV) и, следовательно, в жесткости полимерной цепи, в значительной мере влияют на процессы меж- и внутримолекулярного образования эксиплексов и на флуоресцентные свойства полимера.

Помимо рассмотренных выше полимерных систем с пиренильными фрагментами; известны поликонденсационные полимеры с люминоформными звеньями, типа нафталиновых [37—40], *n*-фенилендиакриловых [41, 42], 3-метоксibenзантроновых [43], нафталимидных [44].

Полиэфиры с боковыми нафтилметильными группами (XXV) синтезировали поликонденсацией 2-[(1-нафтил)метил]-1,3-пропана с диэтиловыми эфирами дикарбоновых кислот при $150\text{--}160^\circ$ в течение 3 ч в инертной атмосфере, а затем в течение 10 ч в вакууме [37]:

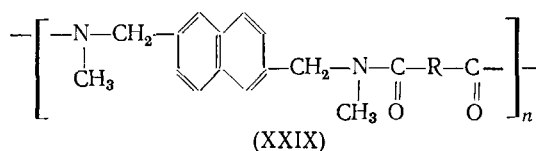
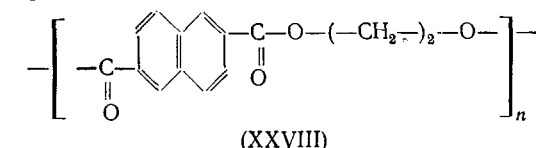


По данным гель-проникающей хроматографии, полученные полимеры обладают низкой молекулярной массой ($n=3\text{--}10$).

Изучению флуоресцентных свойств полимеров (XXV) предшествовало исследование модельных соединений — 1,3-бис-ацетокси-2-(1-нафтил)метилпропана (XXVI) и ди-[3-(1-нафтил)пропил]адипината (XXVII). Найдено, что в спектрах испускания растворов полимеров (XXV), в отличие от спектров модельного соединения (XXVI), наряду с полосой мономер-

ного свечения с $\lambda_{\text{макс}} = 324$ нм присутствует широкая эксимерная полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм. Внутримолекулярное образование эксимеров происходит даже в тех случаях, когда нафтильные группы разделены 16 атомами углерода и двумя атомами кислорода. Отношение I_0/I_M для полимерной системы (XXV) выше, чем для соответствующей димерной (XXVII). Авторы [37] объясняют это тем, что локальная концентрация нафтильных звеньев в основном состоянии вблизи отдельно взятой возбужденной группы в полимерной макромолекуле больше, чем в димерной системе.

В работах [38, 39] описаны флуоресцентные свойства нафталинсодержащих полимеров другого типа — полиэфиров (XXVIII) и полиамидов (XXIX) с нафталиновыми ядрами, непосредственно связанными в основную полимерную цепь:



$\text{R} = -(\text{CH}_2)_m-$, где $m = 2, 4, 6, 8$

Сравнение флуоресцентных свойств полиэфиров (XXV) и (XXVIII) показывает, что введение нафталиновых фрагментов в основную полимерную цепь приводит к батофлорному сдвигу полос мономерного и эксимерного свечения. Соотношение интенсивностей эксимерной ($\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм) и мономерной ($\lambda_{\text{макс}} = 370$ и 385 нм) флуоресценции растворов полимера (XXVIII) в хлороформе возрастает в 3 раза при увеличении его концентрации от 0,024 до 43 дл/г, а при переходе к твердым пленкам — более чем в 6 раз (по сравнению с минимальной концентрацией в растворе). Такая же зависимость I_0/I_M от концентрации полимера в растворе наблюдалась и для фенилсодержащего полиэфира [39]. Однако в случае полиэфира (XXVIII) наблюдается образование внутримолекулярных эксимеров, флуоресцирующих даже в очень разбавленных растворах, что, по-видимому, связано с большим временем жизни возбужденных состояний нафтильных хромофоров. Это справедливо и для других типов нафталинсодержащих полимеров [1].

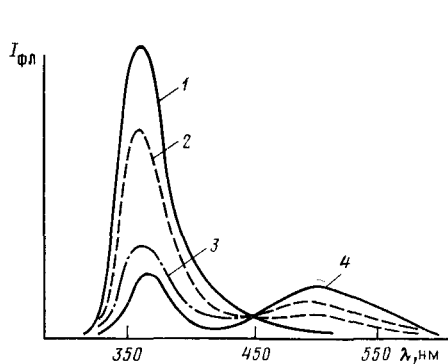


Рис. 5

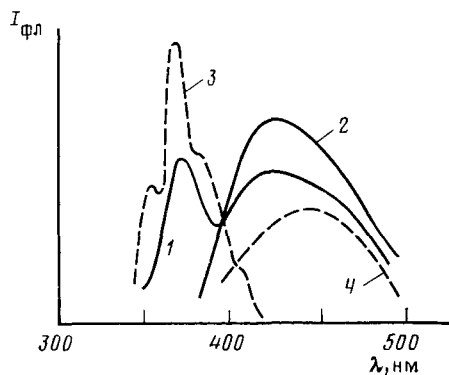


Рис. 6

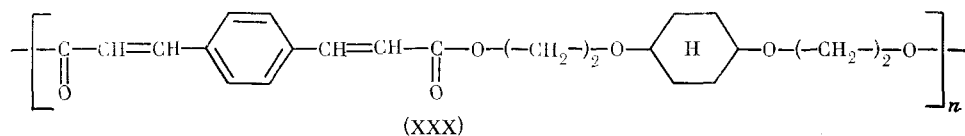
Рис. 5. Спектры флуоресценции растворов полиамида (XXIX) ($m=4$) в метилхлориде в отсутствие триэтиламина (1) и в присутствии различных количеств триэтиламина: 0,01 М (2), 0,06 М (3) и 0,19 М (4) [38]

Рис. 6. Спектры испускания разбавленных растворов полимера (XXX) (1) и модельного соединения (XXXI) (3) в 1,2-дихлорэтане, пленки полимера (XXX) (2) и концентрированного раствора (XXXI) (4) [41]

На примере полиамидов (XXIX) мы рассмотрим образование флуоресцирующих межмолекулярных комплексов с переносом заряда [38]. Заметим при этом, что достаточно полный обзор работ по таким комплексам недавно был опубликован [40].

На рис. 5 приведены спектры флуоресценции разбавленных растворов полиамида (XXIX) ($m=4$) в хлористом метиле в присутствии и в отсутствие низкомолекулярного донора — триэтиламина. Видно, что при добавлении триэтиламина к полиамиду интенсивность собственной флуоресценции полимера с максимумом при 360 нм убывает, и появляется широкая полоса эксиплексной флуоресценции с максимумом 500 нм. Найдена линейная зависимость между концентрацией триэтиламина и соотношением I_3/I_m . Показано, что склонность к образованию эксиплексов падает в ряду полиамидов с уменьшением значения m в остатке кислоты, т. е. симбатно с усиливающимися стерическими ограничениями подвижности нафтильных групп.

Промышленный фотопроводящий полимер (XXX), используемый для изготовления печатных плат и получаемый из *n*-фенилендиакриловой кислоты и 1,4-бис-(2-оксизтокси)циклогексана, исследован с точки зрения флуоресцентных свойств в работах [41, 42]:



Параллельно изучались флуоресцентные характеристики модельного соединения (XXXI) — диэтилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты. Из рис. 6, где представлены спектры испускания этих объектов, следует, что в спектрах растворов модельного соединения и полимера (XXX) присутствуют коротковолновые полосы мономерной флуоресценции с максимумом при 370 нм и более длинноволновая широкая полоса эксимерного свечения, причем соотношение интенсивностей этих полос зависит от концентрации раствора. В пленке полимера проявляется лишь эксимерная флуоресценция с максимумом при 470 нм.

Как показано авторами [41], кинетика затухания свечения в области 470 нм аппроксимируется суммой двух экспонент; короткоживущая флуоресценция обусловлена мономерным свечением, а долгоживущая — эксимерным. Время жизни долгоживущей флуоресценции уменьшается с ростом концентрации фенилендиакрилатных групп, что указывает на бимолекулярный характер тушения эксимерного свечения. Найдено, что образование эксимеров происходит при возбуждении пар хромофоров, присутствующих в растворе до возбуждения.

К алифатическим поликонденсационным полимерам можно отнести меламина-*n*-толуолсульфамидформальдегидные (МТСФ) смолы, которые часто используются в качестве полимерного субстрата для изготовления дневных флуоресцентных пигментов [4]. Если на стадии синтеза МТСФ-смол, заключающегося в нагревании смеси *n*-толуолсульфамида, меламина и формалина, добавить люминофор, который содержит реакционноспособную группу, то образующийся полимер будет химически связан с молекулой люминофора. В качестве таких реакционноспособных групп могут быть использованы хлорметильная, метилольная, карбоксильная, ангидридная или аминогруппа, а в качестве люминофорных фрагментов — остатки 3-метоксibenзантрона [43], производные 1,8-нафталевых кислот [4, 44].

Анализ имеющихся данных по синтезу и спектральным свойствам флуоресцирующих поликонденсационных полимеров позволяет заключить, что наиболее изученными среди них являются те, люминофорные фрагменты которых введены в макромолекулу через диаминную (диоловую) компоненту, а не через кислотную составляющую. За длинноволновое поглощение и флуоресцентные характеристики полимеров ответ-

ственными главным образом люминофорные группы, причем в спектрах испускания могут проявляться как мономерные полосы, так и полосы эксимерной (эксиплексной) флуоресценции. Склонность к образованию эксиплексов значительно возрастает при наличии в макромолекуле фрагментов, способных к внутри- и межмолекулярному донорно-акцепторному взаимодействию.

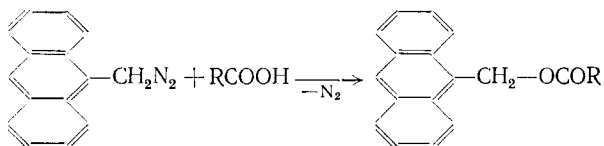
III. ПРОДУКТЫ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Первыми флуоресцирующими полимерами, полученными методом полимераналогичных превращений, были белки, окрашенные активными люминесцентными красителями. Условием ковалентного связывания этих красителей с белками, имеющими боковые SH-, OH-, H₂N-группы, является наличие у них реакционноспособных группировок типа SO₂Cl, N=C=O и N=C=S. Для прокрашивания белков используют производные нафталина, антрацена, флуоресцеина, родамина и ряд других [45].

Исследование белковых макромолекул, меченных люминесцентными красителями, позволяет изучать свойства электронно-возбужденных состояний и специфику электронных переходов в данных объектах, дает возможность проследить за кинетикой структурных и физико-химических превращений в белках [46]. Кроме того, представляет значительный интерес чисто аналитическое использование люминесценции для определения содержания белка в биологических препаратах [4].

Одними из ранних исследований макромолекул с боковыми люминофорными группами были работы [47, 48], где описано взаимодействие содержащих аминогруппу полимеров (типа поливиниламина, поли-*л*-аминостирола и полиэтиленimina) с 1-диметиламинонафталинсульфохлоридом. Реакцию проводили смешиванием водного раствора полимера с раствором сульфохлорида в ацетоне. В зависимости от соотношения реагентов образуются флуоресцирующие полимеры с различным количеством нафталиновых групп в боковой цепи.

Позднее для введения люминесцирующих звеньев в боковую цепь полимеров использовали реакции их карбоксильных групп [49—53, 55] (см. также [54]), хлорангидридных групп [56], гидроксильных групп [57—61] или бензольных ядер [51, 62]. Взаимодействие полимерных кислот типа полиакриловой, полиметакриловой или их сополимеров с такими люминофорами как 9-антрилдиазометан, 9-метил-10-антрилдиазометан или диазометил- α -нафтилкетон исследовано в работах [49—51]. Реакцию проводили как в гомогенной среде (метанол), так и в несмешивающихся растворителях (вода — гексан) при температуре 20—55°:

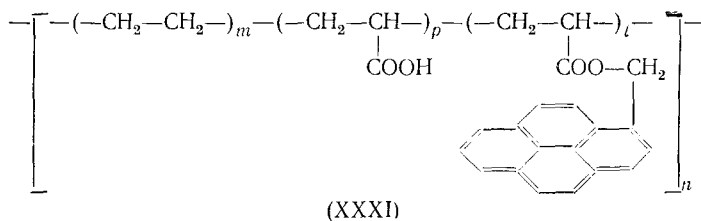


Концентрацию вводимых флуоресцирующих групп можно варьировать в широких пределах путем изменения соотношения полимер : диазометан. Флуоресцентные свойства полученных таким образом полимеров близки к свойствам модельного 9-антрилацетоксиметана. Для обоих типов соединений характерна мономерная флуоресценция без примеси свечения эксимеров. Исследование полимеров, меченных антраценовыми фрагментами, позволяет использовать метод поляризованной люминесценции [63, 64] для изучения релаксационных явлений в растворах макромолекул (внутри- и межмолекулярные взаимодействия, структурирование, гелеобразование и т. д.).

Взаимодействие 9-антрилдиазометана с сополимерами стирола с акриловой, метакриловой и винилбензойной кислотой с последующим спектрофотометрированием продукта реакции в области 390—410 нм предложено использовать для аналитического определения содержания карбоксильных групп в этих полимерах [50].

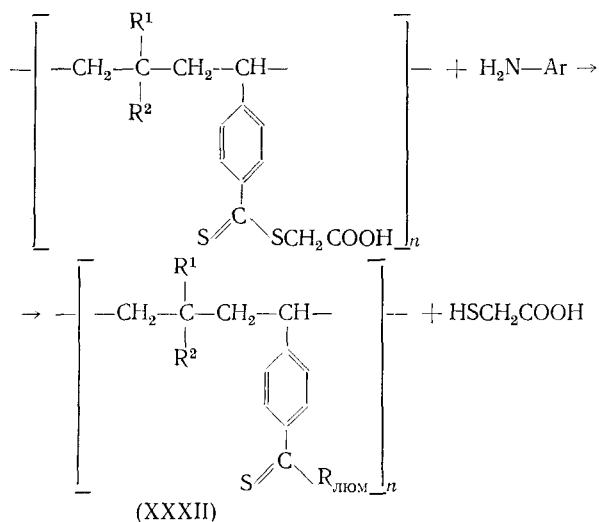
В работе [53] на основе радиационно-модифицированного полиэти-

лена, имеющего 45—47% привитых COOH-групп, получены полимерные пиренсодержащие сенсibilизаторы (XXXI), представляющие интерес с точки зрения изготовления фоточувствительных слоев. Синтез (XXXI) проводили взаимодействием модифицированного полиэтилена с 1-оксиметилпиреном в тетрагидрофуране или ацетонитриле при 60° в присутствии дициклогексилкарбодимида в качестве катализатора.



Изучение флуоресцентных свойств пленок полимеров (XXXI) с различной степенью этерификации показало, что с увеличением концентрации пиреновых групп возрастает интенсивность эксимерной флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 465$ нм.

Ряд интересных окрашенных полимеров, обладающих слабой флуоресценцией, описан в сообщении [52]. Получали их реакцией полиэтилен-4-тиобензоил(тио)-2-уксусной кислоты или сополимеров исходного тиоэфира со стиролом, метилметакрилатом или метакриловой кислотой, и диаминов, типа акридинового желтого, 1-аминоантрахинона и крезилового голубого:



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{COOH}$ или COOCH_3 ; $\text{R}_{\text{люм}}$ — люминофорный остаток.

Реакцию проводили в смеси диметилформамид — бензол (1:1) при мольном соотношении полимер:амин, равном 2:1, в течение 24 ч при комнатной температуре. Флуоресцентные свойства сополимеров (XXXII) детально не исследовались. Отмечено лишь, что интенсивность свечения исходных красителей, например, акридинового желтого, заметно уменьшается после связывания с полимером. Авторы [52] не приводят объяснения наблюдаемому явлению. На наш взгляд, возможной его причиной является образование водородных связей между диаминоакридиновым фрагментом и присутствующим в системе донором водорода — тиогликолевой кислотой, которое, по данным [54], способствует тушению флуоресценции.

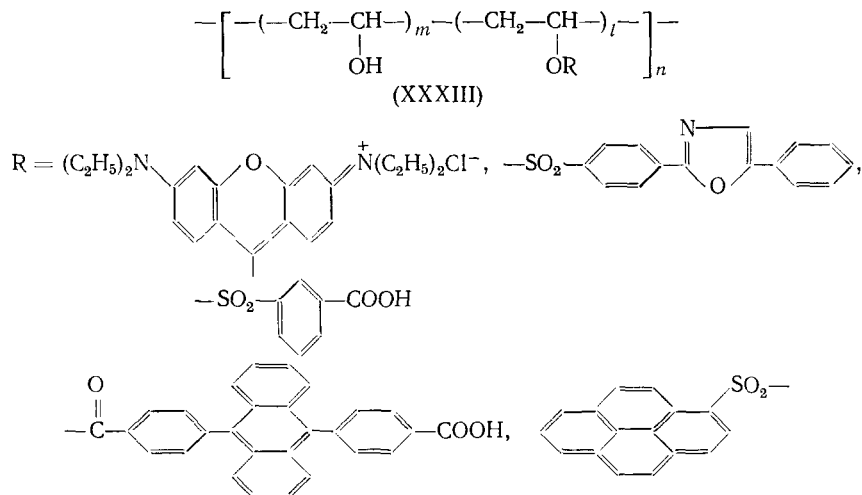
Если в работах [49—53] карбоксильные группы полимеров использовались для образования прочных ковалентных связей с флуоресцирующей молекулой, то в системах, описанных в сообщении [55], связь полиакриловой и полиметакриловой кислоты с люминофорным амином носит солеобразный характер. Целью работы [55] являлось исследование кон-

формационного поведения макромолекул в растворе. В качестве аминов авторы выбрали аурамин, который не димеризуется и имеет слабую флуоресценцию, и 9-аминоакридингидрохлорид, способный образовывать димеры и обладающий интенсивной флуоресценцией. Показано, что процесс связывания красителя определяется тремя факторами: природой и конформационным состоянием полиионов (степень ионизации α), молярным соотношением полимер : краситель и ионной силой раствора. Интенсивность свечения аурамина увеличивается в 100 раз в присутствии полиметакриловой кислоты. Для этого соединения обнаружено увеличение квантового выхода флуоресценции и относительного содержания связанного красителя с ростом отношения полимер : краситель.

Увеличение степени ионизации полимерной кислоты приводило к уменьшению эффективности связывания красителя с полимером для аурамина и, наоборот, к увеличению — для 9-аминоакридингидрохлорида. Кроме того, было обнаружено, что при низких значениях α добавление полиметакриловой кислоты к последнему люминофору ведет к уменьшению интенсивности его флуоресценции. Авторы [55] предлагают объяснение наблюдаемых различий в поведении люминофоров на основе сравнения жесткости каркасов их молекул и наличия в них боковых групп.

Перейдем к полимераналогичным превращениям гидроксилсодержащих полимеров. В работе [57] изотиоцианат флуоресцеина использован для реакции с ОН-группами составной части крахмала — амилозы с молекулярной массой 1700. Для полученного полимера измерены времена жизни флуоресценции при различной концентрации и значениях pH растворов.

В работах [58—60] исследованы спектрально-люминесцентные свойства пленок и растворов поливинилового спирта (XXXIII), содержащего в качестве боковых групп четыре типа люминофоров — дифенилоксиадианол, дифенилантрацен, родамин Б и пирен:



Синтез полимеров (XXXIII) проводили обработкой поливинилового спирта соответствующим сульфохлоридом или хлорангидридом в N-метилпирролидоне сначала при комнатной температуре, а затем при 60—70°. В зависимости от соотношения исходных реагентов были получены полимеры, содержащие от 5 до 10 люминофорных фрагментов на 1000 элементарных звеньев.

Полимеры (XXXIII) обладают интенсивной флуоресценцией и растворимостью в воде, что позволяет использовать их в качестве люминесцентных зондов при исследовании биологических мембран [63]. Полимерная структура этих зондов определяет их повышенную по сравнению с низкомолекулярными люминофорами избирательность по отношению к отдельным компонентам клеток.

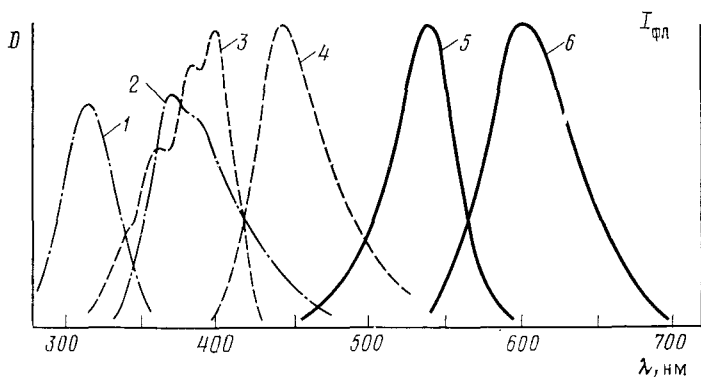


Рис. 7

Рис. 7. Спектры поглощения (1, 3, 5) и флуоресценции (2, 4, 6) пленок полимеров (XXXIII), содержащих в боковой цепи звенья дифенилоксазола (1, 2), дифенилантрацена (3, 4) и родамина Б (5, 6) [60]

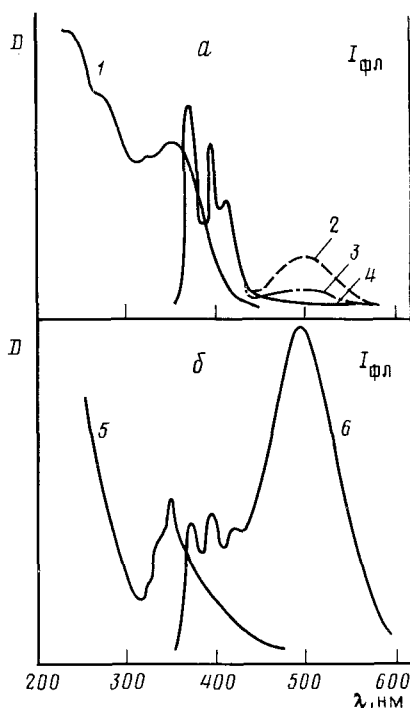


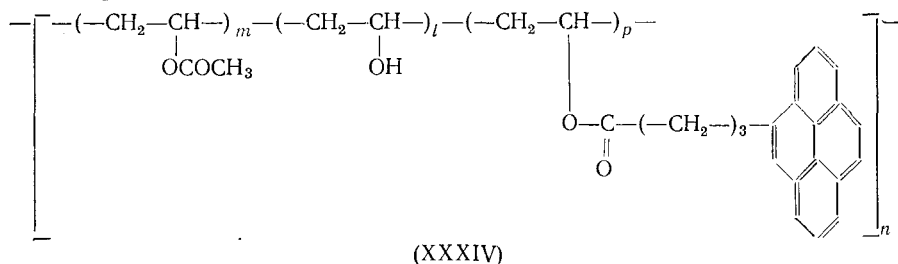
Рис. 8

На рис. 7 приведены спектры поглощения и испускания образцов первых трех типов полимеров (XXXIII) в виде тонких пленок. Сопоставление этих спектров со спектрами исходных люминофорных мономеров [4] свидетельствует об их сходстве. Близость флуоресцентных характеристик полимеров и соответствующих низкомолекулярных соединений подтверждает мономерный характер свечения без заметного вклада эксимерных состояний. Такой же вывод позволяет сделать сравнение спектров испускания растворов этих объектов.

Более сложный характер имеют спектры флуоресценции пиренсодержащих полимеров (XXXIII) (рис. 8). Видно, что в зависимости от концентрации раствора в спектрах проявляются или только полосы мономерной флуоресценции пиреновых групп с $\lambda_{\text{макс}} = 376, 395$ и 415 нм, или наряду с ними имеется эксимерная полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм. Авторы [59, 60] обнаружили линейную симбатную зависимость между отношением $I_{\text{э}}/I_{\text{м}}$ и концентрацией водного раствора полимера (XXXIII). При замене воды на более вязкий растворитель (этиленгликоль) наблюдается резкое снижение интенсивности эксимерного свечения при неизменной интенсивности полос мономерной флуоресценции. Очевидно, увеличение вязкости растворителя уменьшает константу скорости внутримолекулярного

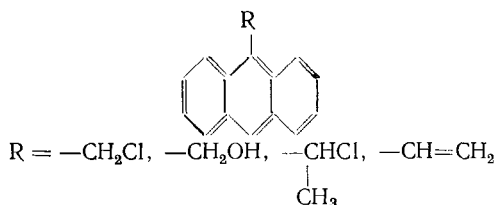
образования эксимеров, что находится в согласии с диффузионно-контролируемым механизмом процесса.

Последний вывод подтвержден также результатами работы [61], где объектом исследования явился частично гидролизированный поливинилацетат (XXXIV), обработанный 4-(3-пиренил)масляной кислотой в ТГФ в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты при 50°. Такая методика давала возможность получить полимер со средним расстоянием между пиренильными группами около 200 звеньев:



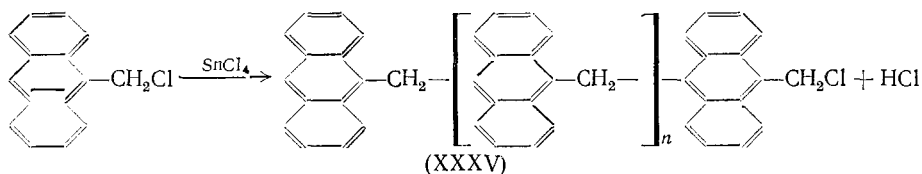
Из спектров флуоресценции растворов полимера (XXXIV) в метаноле и этиленгликоле следует, что в первом растворителе наблюдается как мономерное испускание с $\lambda_{\text{макс}} = 396$ нм, так и эксимерное свечение с $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм. В более вязком этиленгликоле эксимерная флуоресценция отсутствует. Для смесей растворителей близкой природы авторы [61] наблюдали зависимость отношения I_3/I_m от вязкости среды.

Довольно удобным способом получения флуоресцирующих полимеров путем полимераналогичных превращений оказалась реакция Фриделя — Крафта антраценовых производных с бензольными ядрами макромолекул [51, 62]. В качестве антраценовых соединений предложено использовать производные типа:



Реакцию их с фенилсодержащими полимерами ряда полистирола, поли- α -метилстирола, поливинилбензильного или полипропенилбензильного эфиров проводили при комнатной температуре или при -78° в течение 0,5—360 ч с использованием SnCl_4 или эфира трифтористого бора в качестве катализаторов [62]. Образующиеся полимеры содержат от 0,2 до 83 антраценовых групп на 1000 полимерных звеньев и обладают флуоресцентными свойствами, близкими к свойствам модельного бензилантрацена (полосы в спектре флуоресценции в растворе толуола при $\lambda_{\text{макс}} = 395, 425$ и 440 нм).

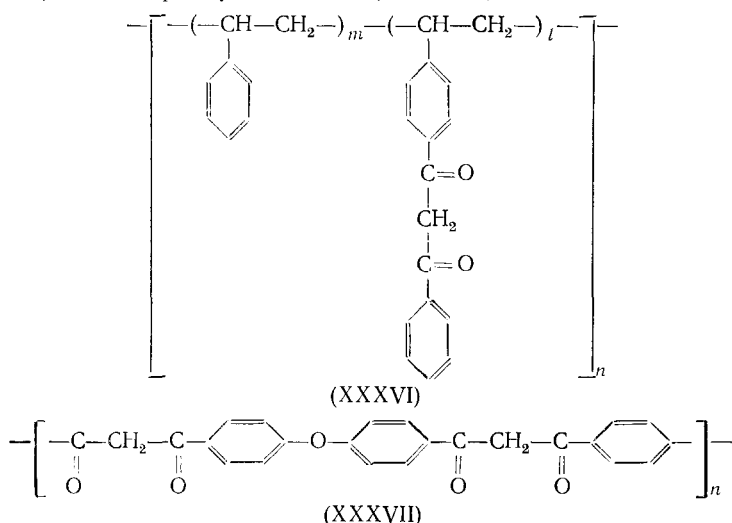
Показано [62], что одновременно с алкилированием в условиях реакции Фриделя — Крафта идут процессы поликонденсации:



Так, в отсутствие фенилсодержащего полимера гомополиконденсация 9-хлорметилантрацена дает с выходом 85% полимер (XXXV) (ММ 1500), в спектре флуоресценции раствора которого в толуоле присутствует коротковолновая полоса при $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм и длинноволновая полоса при $\lambda_{\text{макс}} = 445$ нм, медленно спадающая к 560 нм. Гомополиконденсация снижает выход реакции алкилирования и может приводить к

присоединению к фенилсодержащему полимеру группировок типа (XXXV), что отражается в спектрах флуоресценции.

Чрезвычайно интересные флуоресцирующие полимеры, метод синтеза которых с известным приближением также можно отнести к полимер-аналогичным превращениям, описан в работе [65]. Эти соединения представляют собой хелатные комплексы европия с макромолекулами, содержащими в качестве лигандов звенья β -кетонов: поли-*n*-бензилстирола (XXXVI) и полиарил- β -дикетона (XXXVII).



Синтез полимеров (XXXVI) проводили реакцией частично ацетилированного стирола с метилбензоатом в присутствии амида натрия в тетрагидрофуране при 50°. Комплексы с Eu^{3+} получали смешиванием 1—2%-ных растворов полимеров в ТГФ с раствором треххлористого европия в смеси ТГФ — метанол.

Интерес к полимерным комплексам редкоземельных металлов связан в первую очередь с наличием у них интенсивной монохроматической флуоресценции. Это качество позволяет использовать такие комплексы в качестве активных сред для лазерной техники, которые по своим эксплуатационным характеристикам в ряде случаев превосходят традиционные материалы аналогичного назначения [5].

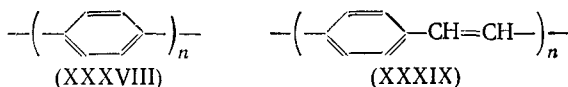
Хелатные комплексы полимеров (XXXVI) и (XXXVII) термически устойчивы и начинают разлагаться при 350°. Структуру хелатов исследовали методом ИК-спектроскопии. Обнаружено, что ИК-спектр полимера (XXXVII) имеет в основном енольную структуру с широкой полосой поглощения в области 1350—1600 см^{-1} [65]. При образовании хелатного цикла с Eu^{3+} в спектре появляется новая интенсивная полоса при 1400—1530 см^{-1} , соответствующая асимметричным и симметричным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связей резонансной структуры. Ионы Eu^{3+} , включенные в комплексы с полимерами (XXXVI) и (XXXVII), при возбуждении светом претерпевают излучательную дезактивацию в области частот, характерной для неорганических кристаллов. В спектрах флуоресценции комплексов присутствуют две полосы: одна с максимумом при 613 нм, обусловленная переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, и другая малоинтенсивная полоса с максимумом 580 нм, связанная с запрещенным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Интенсивность первой полосы флуоресценции комплексов из полимера (XXXVI) линейно увеличивается с ростом содержания Eu^{3+} до 3 масс.%, а затем остается постоянной. Эти комплексы обладают в 20—30 раз более интенсивной флуоресценцией, чем комплексы с полимером (XXXVII) (содержание Eu^{3+} равно 1%). Причина этого, по мнению авторов [65], состоит в том, что когда группы β -дикетона включены в полимерную цепь, образование сложных координационных связей между атомами Eu и β -дикетоном может быть затруднено из-за пространственных ограничений и уменьшения числа степеней свободы вращения.

Поскольку флуоресцирующие макромолекулы — продукты полимер-аналогичных превращений в большинстве случаев представляют собой полимеры, получаемые полимеризационными методами, то для них характерны закономерности формирования спектрально-люминесцентных свойств, отмеченные в обзоре [1]. В ряде полимеров более или менее эффективно протекают процессы переноса и миграции энергии от тех мест, где она поглощается, до тех участков макромолекул, где близость и параллельное расположение плоскостей хромофорных фрагментов способствует образованию эксимеров. Следствием этих процессов является наличие в спектрах флуоресценции полимеров наряду с полосой мономерного испускания, положение и характер которой определяются главным образом природой хромофора, одной или нескольких полос эксимерного свечения. В тех случаях, когда отсутствие эксимерного испускания можно считать доказанным, с большой вероятностью следует говорить об отсутствии миграции энергии электронного возбуждения по цепи полимера. Одной из возможных причин низкой эксимеробразующей способности в таких полимерах является повышенная гибкость макроцепей, нарушающая необходимую планарность в расположении хромофоров.

IV. АРОМАТИЧЕСКИЕ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

1. Карбоцепные полимеры

Ароматические карбоцепные полимеры хорошо исследованы с точки зрения абсорбционных свойств, однако их флуоресцентные характеристики изучены в гораздо меньшей степени. Сформулировано эмпирическое правило, установленное для линейных полиенов, поли-*n*-фениленов [66] (XXXVIII), справедливое также для поли-*n*-ксилиденов (XXXIX) [67]:

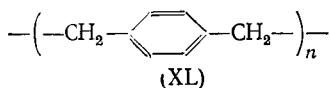


С увеличением длины сопряженной цепи уменьшается энергия кванта света, требуемая для возбуждения π -электронной системы, и наблюдается bathochromный сдвиг длинноволновой полосы поглощения; после достижения цепью определенной длины bathochromный сдвиг прекращается [68, 69]. Это свидетельствует о том, что фрагмент макромолекулы, выполняющий роль хромофорной группы, соответствует модели с числом сопряженных π -связей, меньшим, чем длина цепи полимера. Хромофорная группа полимера (XXXIX) приблизительно эквивалентна трем — четырем элементарным звеньям макромолекулы [67].

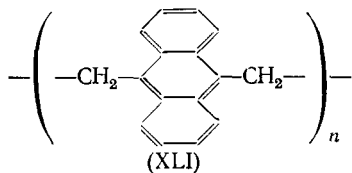
Флуоресцентные свойства полимеров (XXXVIII) и (XXXIX) исследовались в работах [70, 71]. Для поли-*n*-фенилена (XXXVIII) обнаружен длинноволновый сдвиг полосы флуоресценции по мере повышения концентрации его растворов без заметного изменения формы спектров поглощения [70], что связано с большой ролью процессов переноса энергии, усиливающихся при увеличении концентрации растворов. При концентрациях выше 10^{-3} моль/л перенос энергии становится настолько эффективным, что наблюдается тушение флуоресценции. Изучение воздействия на свечение растворов поли-*n*-фенилена (XXXVIII) таких тушителей как тетрацианэтилен, хлоранил, тринитробензол, диметиламин, аминостирол и триэтиламин показало, что, если спектр поглощения тушителя перекрывается со спектром испускания полимера, то тушение флуоресценции объясняется ферстеровским механизмом диполь-дипольного переноса энергии. Такое явление имеет место в случае использования в качестве тушителя хлоранила. Если же спектр поглощения тушителя и спектр испускания полимера не перекрываются, то тушение происходит по механизму миграции энергии на небольшое расстояние или путем образования донорно-акцепторных комплексов. Последнее реализуется при использовании в качестве тушителей аминостирола, диметиламина или триэтиламина.

Изучение электронных спектров поглощения и испускания полифениленов дает возможность детальнее разобраться в механизме фотопроводимости этих полимеров [72].

Абсорбционные и люминесцентные свойства полимеров с одной или двумя метиленовыми группами между ароматическими ядрами исследованы в работах [73—77]. Электронные спектры поглощения поли-*n*-ксилилена (XL) характеризуются малоинтенсивными полосами в области 260—280 нм [73, 74]



Более интересными с точки зрения оптических свойств представляются люминофорсодержащие полимеры типа поли-9,10-диметиленантрацена (XLI), получаемого пиролизом 9,10-дихлорметилянтрацена через стадию образования 9,10-антрахинодиметана в качестве промежуточного соединения [75].



На рис. 9 приведены спектры поглощения исходного 9,10-дихлорметилянтрацена при 20°, 9,10-антрахинодиметана при —196° и полимера (XLI) при 20°. Видно, что полосы в области 330—420 нм, характерные для антраценового ядра, при переходе от 9,10-дихлорметилянтрацена к 9,10-антрахинодиметану практически полностью исчезают. В спектре последнего присутствует лишь интенсивная полоса в области 270—290 нм, связанная с поглощением антрахинодиметанового хромофора. По мере нагревания этого соединения от —196°С до комнатной температуры интенсивная полоса поглощения при 291 нм исчезает, появляется полоса с максимумом при 260 нм и ряд полос в области 330—430 нм, подтверждающих структуру образующегося полимера (XLI).

Как показано в работе [75], полимер (XLI) в твердом виде не флуоресцирует, а в виде растворов в ДМФА характеризуется интенсивной

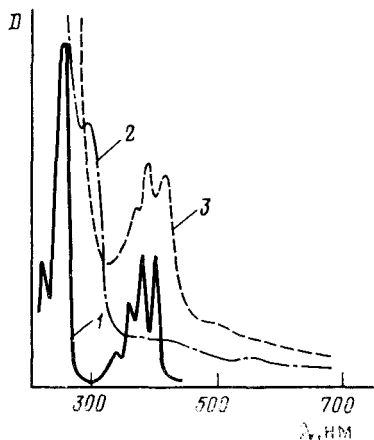


Рис. 9

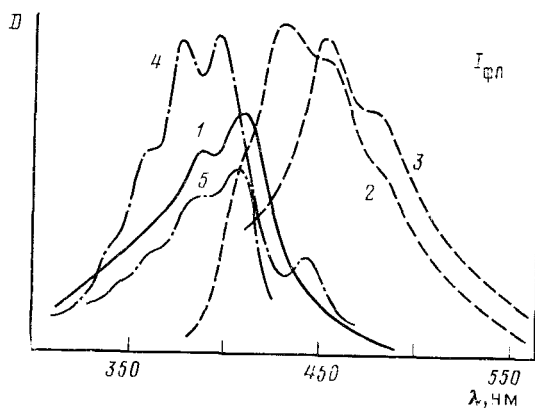


Рис. 10

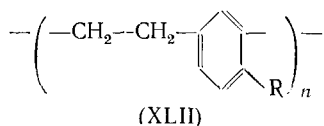
Рис. 9. Спектры поглощения раствора 9,10-дихлорметилянтрацена в *n*-гептане при 20° (1), 9,10-антрахинодиметана, осажденного на подложку при —196°С (2) и полимера (XLI) на подложке при 20° (3) [75]

Рис. 10. Электронные спектры раствора полимера (XLI) в диметилформамиде: 1 — спектр поглощения; 2 и 3 — спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ и 412 нм, соответственно); 4 и 5 — спектры возбуждения флуоресценции с максимумами при 432 и 482 нм соответственно [75]

флуоресценцией. На рис. 10 приведены спектры поглощения и флуоресценции растворов полимера (XLI), а также спектры возбуждения флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 432$ и 482 нм. Зависимость вида спектра испускания раствора от длины волны возбуждающего света говорит о наличии двух центров свечения, что подтверждается параметрами спектров возбуждения флуоресценции. Авторы [75] предполагают, что типичным для полимера (XLI) является коротковолновый центр свечения с $\lambda_{\text{макс}} = 432$ нм. Длинноволновый центр свечения с $\lambda_{\text{макс}} = 482$ нм, по-видимому, связан либо с наличием в исследуемом растворе полимерных ассоциатов, либо с присутствием низкомолекулярных примесей типа производных диантрилэтилена [4].

Примесью диантрилэтиленов может объясняться и отсутствие заметной флуоресценции полимера в твердой фазе. Особенность строения молекул диантрилэтиленов состоит в том, что они представляют собой открытые цепочки, в которых имеются стерические затруднения для сопряжения π -электронных систем или «зон перекрывания» [78]. Присутствие таких зон существенно уменьшает интенсивность флуоресценции некоторых диантрилэтиленов по сравнению с другими производными антрацена.

Полимеры с двумя метиленовыми группами между фенильными ядрами (XLII) исследованы методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии в работах [76, 77].



Синтез их проводили взаимодействием 1,2-дихлорэтана с замещенными бензола в присутствии AlCl_3 в качестве катализатора [79]. Обнаружено, что в спектрах поглощения полиариленаalkилов (XLII) наряду с полосой при 260 нм, соответствующей электронному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в бензольном кольце, присутствуют полосы в области 300—400 нм, отражающие электронно-колебательное взаимодействие между кольцом и заместителем, а также полосы в области 450—500 нм, обусловленные межмолекулярным взаимодействием. Как обнаружено автором [76], интенсивность $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в этих полимерах определяется вектором возбуждения, величина которого зависит от природы заместителя R.

Суммируя данные об электронных и колебательных спектрах поглощения полиариленаalkилов, [80], автор приходит к выводу, что в полимерах (XLII) вследствие внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий реализуется многоцентровой характер связи. Результаты по наблюдению сигнала ЭПР-поглощения в этих полимерах согласно существующим представлениям [81] не могут быть признаны корректными, а сигнал ЭПР, по-видимому, обусловлен присутствием в полимере парамагнитных примесей. В силу изложенного представляется неверным и заключение автора [76] о том, что структура полимеров (XLII) относится к промежуточной между сопряженным и несопряженным типом.

Наблюдению низкотемпературной люминесценции полимеров (XLII) в твердой фазе и в виде растворов посвящена работа [77]. Отмечается наличие фосфоресценции у этих соединений, причем падение интенсивности свечения в первый момент времени после удаления источника света описывается зависимостью гиперболического вида, а затем экспоненциальной. На основании данных, которые, по нашему мнению, нуждаются в уточнении, автор работы [77] относит полимеры (XLII) по типу свечения к кристаллофосфорам и высказывает предположение об их существовании в жидкокристаллическом состоянии при низких температурах.

Таким образом, полученные данные по спектральным свойствам полиариленаalkилов пока не вполне достоверны и нуждаются в уточнении.

В целом следует отметить, что имеющиеся в литературе данные о спектрально-люминесцентных свойствах карбоцепных ароматических полимеров носят отрывочный характер и требуют дальнейших исследований.

2. Гетероцепные ароматические полимеры

Оптические свойства гетероцепных ароматических полимеров изучены более детально, чем свойства карбоцепных полимеров. В литературе имеются сведения об исследовании спектрально-люминесцентных характеристик простых ароматических полиэфиров [82], полишиффовых оснований [83—85], полиамидов [86—89], полимочевин [86, 90].

Изучение полиокси-(2,6-диметил)-1,4-фенилена методами люминесцентной спектроскопии показало [82], что в виде растворов и пленок он обладает собственной флуоресценцией в УФ-области ($\lambda_{\text{макс}}=320$ нм) и примесным свечением в видимой части спектра ($\lambda_{\text{макс}}=550$ нм), причем интенсивность последнего падает при фотолизе полимера.

Детальное исследование спектрально-люминесцентных свойств полишиффовых оснований и модельных соединений проведено в работе [83], а также в [84, 85]. Изучая спектры поглощения и флуоресценции арилазометинов, авторы работ [84, 85] обнаружили, что протонирование придает их молекулам плоскую конфигурацию и тем самым уменьшает вероятность безызлучательной дезактивации S_1 -состояния. Как было показано в работах [91, 92], процесс флуоресценции у свободных оснований арилазометинов подавлен безызлучательным процессом интеркомбинационной конверсии, константа скорости которого оценена для N-бензальанилина в 10^{12} с $^{-1}$. Сравнивая спектры поглощения углеводородных и серникоислотных растворов N-бензальанилина, авторы работ [84, 85] пришли к выводу, что в протонированной форме этой молекулы π -электроны сильно связаны и выключены из π -системы арилазометина, вследствие чего длинноволновая полоса в спектре кислого раствора испытывает bathochromный сдвиг на 25 нм.

Продолжая исследование спектрально-люминесцентных свойств арилазометинов на примере полишиффовых оснований и ряда модельных соединений, типа продукта конденсации *m*-фенилендиамин с изофталевым альдегидом (XLIII) или с бензальдегидом (XLIV), а также продукта конденсации *n*-фенилендиамин с терсфталевым альдегидом (XLV) или коричневым альдегидом (XLVI), авторы работ [84, 85] обнаружили, что выявленные особенности оптического поведения N-бензальанилина в разных средах сохраняются при переходе к более сложным объектам (рис. 11, а). Видно, что в случае раствора в H_2SO_4 спектры поглощения полимера (XLIII) и модели (XLIV) близки (для длинноволновой полосы $\lambda_{\text{макс}}=340$ нм), тогда как для раствора (XLIV) в неполярном растворителе (циклогексане) $\lambda_{\text{макс}}=330$ нм [85]. Следовательно, полимеры и низкомолекулярные бис(арилазометиновые) производные, подобно N-бензальанилину, в среде H_2SO_4 протонируются по атомам азота, что приводит к активации флуоресценции исследуемых объектов.

Как видно из рис. 11, а, спектры флуоресценции обоих соединений (XLIII) и (XLIV) близки и имеют разрешенную колебательную структуру с интервалами между полосами 1300—1000 см $^{-1}$. Аналогичные выводы можно сделать из анализа спектров поглощения и низкотемпературной флуоресценции полимера (XLV) и модели (XLVI) (рис. 11, б). Сопоставление спектров рис. 11, а и 11, б показывает, что при переходе от *m*-изомеров полимерных и модельных арилазометинов к *n*-изомерам наблюдается bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения и всех полос в спектре флуоресценции; в этом же ряду возрастает интенсивность свечения порошкообразных образцов полимеров.

Известно [93], что полишиффовые основания из бензила и *n*-фенилендиамин имеют в темноте сопротивление $\sim 10^{12}$ Ом·см и энергию активации проводимости в пределах 0,1—0,3 эВ. На наш взгляд, одной из актуальных задач, частично решенных лишь для низкомолекулярных

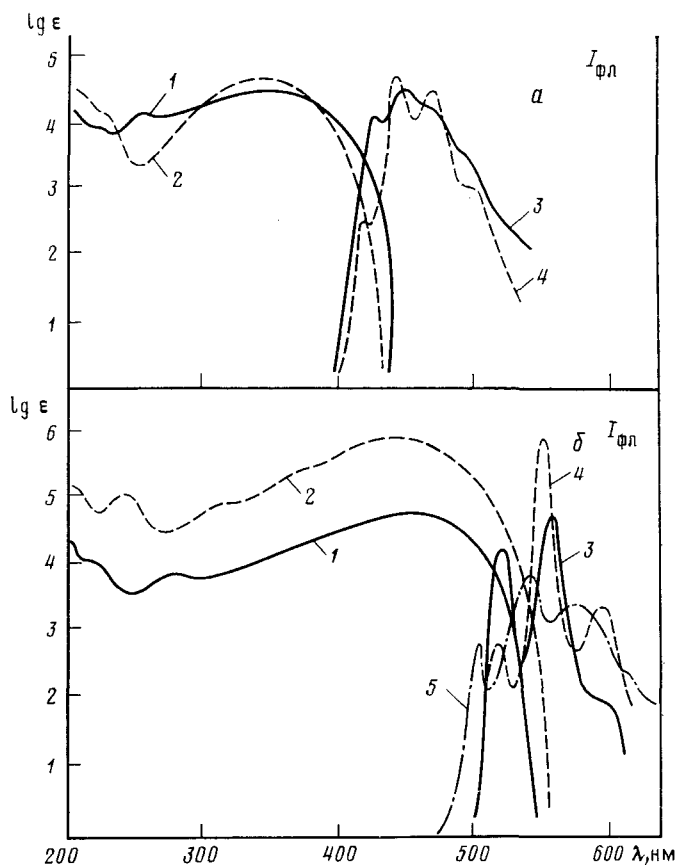
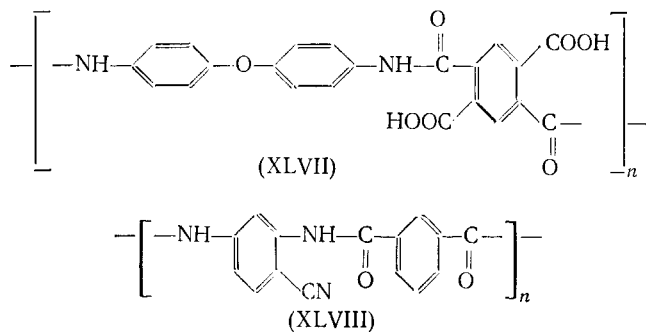


Рис. 11. *a* — Спектры поглощения при 20° (1, 2) и флуоресценции при —196° (3, 4) растворов полимера (XLIII) (1, 3) и модели (XLIV) (2, 4) в концентрированной H₂SO₄; *б* — спектры поглощения при 20° C (1, 2) и флуоресценции при —196° (3, 4) растворов полимера (XLV) (1, 3) и модели (XLVI) (2, 4) в H₂SO₄ и спектр флуоресценции порошка полимера (XLV) при —196° (5) [85]

фотопроводников [94], является установление корреляции между флуоресценцией и фотопроводимостью полимерных объектов.

Рассмотрим люминесцентные свойства ароматических полиамидов. Обычно предполагается [95], что незамещенные полиамиды типа поли-*m*-фениленизофталамида обладают голубой флуоресценцией с $\lambda_{\text{макс}} = 445$ нм, обусловленной наличием в полимере примесей. При введении некоторых заместителей в ароматические ядра полиамидов появляется собственная флуоресценция. Так, полиамидокислота (XLVII) в виде пленки флуоресцирует с $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм, а полицианамид (XLVIII) с $\lambda_{\text{макс}} = 425$ нм [96, 97].



Первые работы по оптическим свойствам люминофорсодержащих ароматических полиамидов и полимочевин относятся к середине 70-х го-

дов [86, 87, 90]. В работе [87] исследована поляризованная флуоресценция полиамидокислоты (XLIX), содержащей люминесцентную метку в основной полимерной цепи. К сожалению, данных о природе и способах связывания в цепь люминофорных фрагментов авторы [87] не приводят. Указывается лишь, что каждая метка заключена между гибкими шарнирными сочленениями С—О—С и приходится одна метка на 300 амидокислотных звеньев. Данные по растворам полимера (XLIX) в диметилформамиде и в смесях диметилформамид—глицерин позволили выявить линейную зависимость обратной величины поляризации люминесценции от T/η , где T — температура, η — вязкость растворителя.

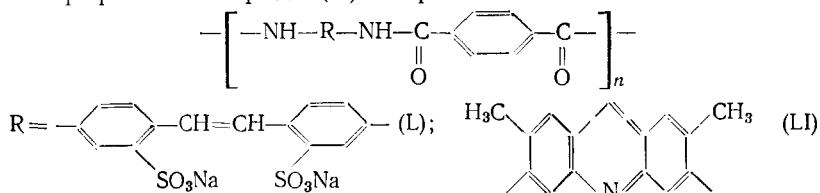
Рассчитав диффузионные параметры, авторы [87] сделали вывод о значительной кинетической гибкости макромолекул полимера (XLIX) по сравнению с карбоцепными полимерами. Показано, что основным тормозящим фактором в кинетически гибкой цепи полиамидокислоты оказывается внешнее вязкое трение ее звеньев о молекулы растворителя.

Синтез и флуоресцентные свойства ароматических полиамидов и полимочевин с тремя типами люминофорных фрагментов в цепи описаны в работах [86, 90]. Получение этих полимеров проводили методом межфазной поликонденсации акридинового желтого, тионина или натриевой соли 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты с дихлорангидридами типа терефталонилхлорида и себацилхлорида или с 2,4-толуилеидинизоцианатом.

Помимо получения флуоресцирующих полимеров и сопоставления их оптических свойств со свойствами исходных люминофорных диаминов, авторов [86] также интересовал полиэлектролитный характер всех исследуемых полиамидов и полимочевин. Синтезированные полимеры не плавятся вплоть до 300°, растворимы в воде (полимеры со стильбеновыми звеньями в цепи) или в N,N-диметилацетамиде и N,N-диметилформамиде (полимеры с акридиновыми и тиониновыми звеньями).

Детальное исследование флуоресцентных свойств растворов полимеров показало, что положение максимумов в спектрах флуоресценции и интенсивность свечения существенно зависят от концентрации раствора. Так, для полимеров со стильбеновыми и акридиновыми звеньями максимум в спектрах флуоресценции заметно смещается в сторону коротких длин волн (на 20—40 нм в зависимости от типа полимера) при уменьшении концентрации полимера в растворе от 10^{-3} до 10^{-7} моль/л (в пересчете на концентрацию люминофорных групп). Интенсивность флуоресценции в том же ряду падает в 10—25 раз для стильбенсодержащих полимеров и в 150—300 раз для акридинсодержащих полимеров.

Сопоставление флуоресцентных характеристик исходных люминофоров и соответствующих полимеров показало, что положение максимума в спектрах флуоресценции определяется типом полимера. Например, если натриевая соль 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты показывает в водном растворе с концентрацией 10^{-4} моль/л излучение при $\lambda_{\text{макс}} = 444$ нм, то для полимочевины в растворе с той же концентрацией люминофорных групп $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм, а для растворенного полиамида на основе терефталонилхлорида (L) — при 504 нм.

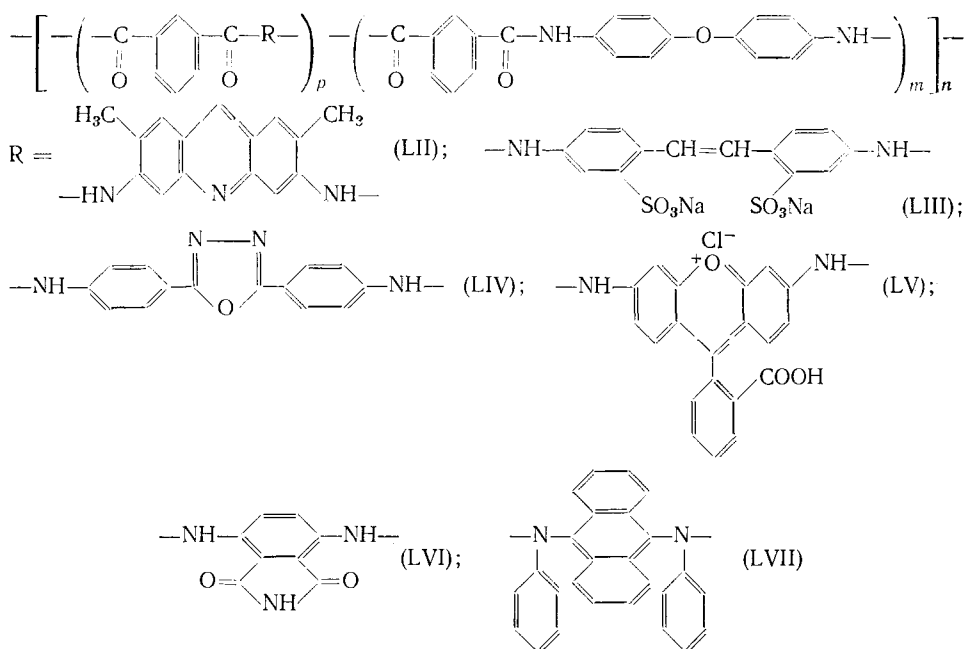


По мнению авторов [86], значительный длинноволновый сдвиг полосы флуоресценции в спектре последнего полимера в сравнении с исходным диамином связан с удлинением цепи сопряжения в нем. В меньшей степени этот эффект проявляется в акридинсодержащих полимерах: для спектров флуоресценции растворов полиамида (LI) на основе терефта-

лоилхлорида характерна полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм (по сравнению с $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм для растворов акридинового желтого).

Интересным результатом работы [86] являются данные по уменьшению интенсивности флуоресценции растворов полимеров (L) и (LI) в сравнении с растворами исходных люминофоров под действием УФ-облучения. Обнаружено, что после облучения в течение 1,5 ч интенсивность флуоресценции растворов натриевой соли 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты падает на 56,0%, а растворов соответствующего полиамида (L) — лишь на 26,7%. Для акридинового желтого и полиамида (LI) эти цифры составляют 18,4% и 6,5% соответственно. Меньшую фотоустойчивость растворов тильбенового мономера в сравнении с полимером (L) авторы [86] справедливо связывают с эффективной *цис-транс*-фотоизомеризацией первого соединения в условиях облучения. К недостаткам работы [86] относится полное отсутствие данных о спектрах поглощения и флуоресценции образцов полимеров в виде пленок.

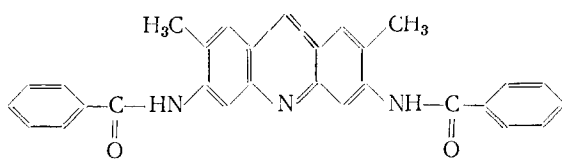
Полиамиды, близкие по строению к описанным выше и содержащие акридиновые (LII), тильбеновые (LIII) и дифенилоксиадиазольные (LIV) звенья в цепи, получены в работах [88, 89].



Предложенная методика синтеза поликонденсацией в растворе смеси 4,4'-диаминодифенилоксида и люминофорного диамина с изофталойлхлоридом, в отличие от межфазной поликонденсации [86, 90], позволила получать достаточно высокомолекулярные полимеры. Кроме того, она дала возможность в широких пределах варьировать содержание люминофорных групп в цепи, изменяя соотношение исходных диаминов.

Определение реального содержания хромофорных групп в составе полиамидов (LII)—(LIV) проводили спектрофотометрически — по интенсивности полос поглощения с максимумами при 468, 360 и 342 нм соответственно [89]. Найдено, что экспериментально определенная концентрация хромофорных групп в несколько раз ниже той, которая ожидалась, исходя из мольных соотношений диаминов, взятых для поликонденсации. Очевидной причиной такого расхождения является низкая реакционная способность исходных люминофорных диаминов, вследствие которой значительная часть их остается непрореагировавшей.

На рис. 12, а приведены спектры поглощения и флуоресценции полиамида (LII) с акридиновыми звеньями в цепи в виде пленки и раствора в N-метилпирролидоне. Параллельно исследовались также абсорбционные и флуоресцентные свойства модельного диамида (LVIII) (рис. 12, б).



(LVIII)

Как следует из рис. 12, полосы длинноволнового поглощения и флуоресценции полимера оказались сходными с соответствующими полосами модельного соединения (LVIII). Эти данные служат достаточным основанием для того, чтобы отнести наблюдаемые полосы поглощения и испускания исследуемого полимера к акридиновому звену.

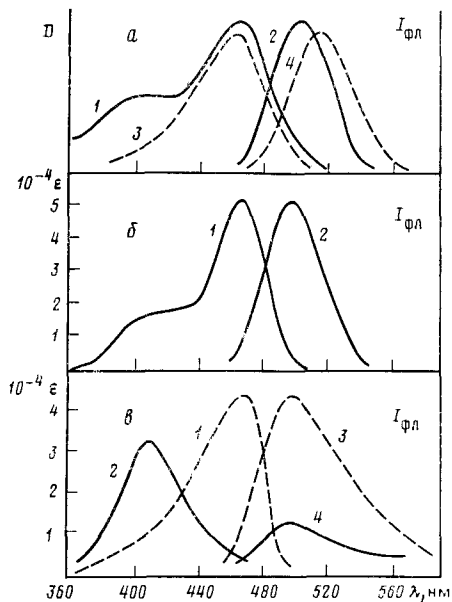


Рис. 12

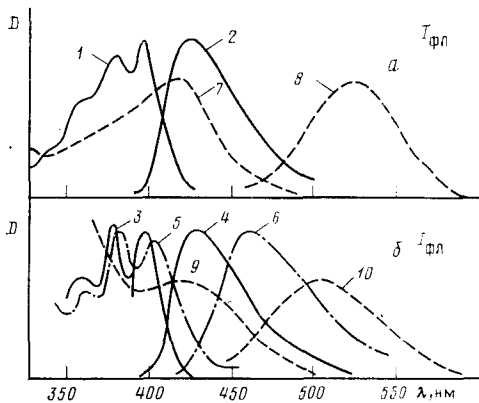


Рис. 13

Рис. 12. Спектры поглощения и флуоресценции акридинсодержащих соединений: *a* — поглощение (1, 3) и флуоресценция (2, 4) раствора полиамида (LII) ($p:m=1:110$) в N-метилпирролидоне (1, 2) и в виде пленки (3, 4); *б* — поглощение (1) и флуоресценция (2) раствора (LVIII) в N-метилпирролидоне; *в* — поглощение (1, 2) и флуоресценция (3, 4) растворов акридинового желтого в этаноле (1, 3) и диметилформамиде (2, 4) [89]

Рис. 13. *a* — Спектры поглощения (1, 7) и испускания (2, 8) растворов 9,10-дифенил-антрацена-*н,н'*-дикарбоновой кислоты (1, 2) и 9,10-дианилиноантрацена (7, 8) в диметилацетамиде; *б* — спектры поглощения (3, 5, 9) и испускания (4, 6, 10) пленки полиамида (LIX) (5, 6) и растворов в диметилацетамиде полиамидов (LIX) (3, 4) и (LVII) (9, 10); отношение $p:m=1:10$ (полиамид (LVII)) [88]

Полосу с максимумом при 410 нм в спектрах поглощения растворов полиамидов (LII) с акридиновыми звеньями следует приписать межцепной ассоциации этих звеньев. Известно [98], что акридиновые красители типа акридинового желтого склонны к самоассоциации в растворах, причем эта склонность определяется природой растворителя. Как выяснилось, в растворах в диметилформамиде это соединение присутствует преимущественно в виде ассоциатов, для которых характерен максимум поглощения при 410 нм (рис. 12, *в*). При измерении спектров поглощения полиамидов с различным содержанием фрагментов акридинового желтого найдено, что со снижением их концентрации уменьшается и соотношение оптических плотностей D_{410}/D_{465} . Аналогичные результаты дают спектральные исследования поглощения и флуоресценции растворов и пленок полиамидов, модифицированных звеньями стильбена и дифенилоксадиазола.

Как следует из данных по флуоресценции пленок полиамидов, интенсивность их свечения заметно снижается по мере повышения содержания люминофорных групп в цепи, что может быть связано как с ассоциацией этих групп, так и с проявлением концентрационного тушения флуоресценции [89].

Самостоятельный интерес представляет вопрос о влиянии люминофорных групп в цепи полиамидов на их устойчивость к УФ-облучению. Известно [99], что добавки органических люминофоров в ряде случаев повышают светостойкость полимеров. В работе [89], после облучения пленок полимеров нефильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-500 в течение 2 ч значения $\eta_{\text{лог}}$ растворов полиамидов (LII), (LIII) и (LIV) составляют 74, 85 и 35% соответственно от исходной величины $\eta_{\text{лог}}$. Для полиамида аналогичного строения, но не содержащего люминофорных групп, после фотостарения в этих же условиях значение $\eta_{\text{лог}}$ составляет 61% от исходного.

Из приведенных данных видно, что введение акридиновых и стильбеновых звеньев повышает светостойкость полиамидов, а введение дифенилоксадиазольных фрагментов понижает. Возможным объяснением защитного действия люминофорных фрагментов следует признать то, что энергия возбуждения макромолекул переносится на эти фрагменты, обладающие низколежащими S_1 -уровнями, и высвечивается в виде флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$. Этот защитный механизм не может реализовываться в дифенилоксадиазолсодержащем полиамиде, где S_1 -уровни расположены слишком высоко.

Авторы работ [88, 89] синтезировали еще целый ряд пленкообразующих ароматических полиамидов с люминофорными роданиновыми (LV), 3,6-диаминофталимыми (LVI) и 9,10-дианилиноантраценовыми (LVII) звеньями, содержащимися в остатке диаминной компоненты, или звеньями 9,10-дифенилантрацен- n, n' -дикарбоновой кислоты (LIX) в кислотной компоненте. Большинство закономерностей, выявленных в изменении свойств полиамидов (LII) и (LIII), например, рост значений $\eta_{\text{лог}}$ по мере уменьшения содержания люминофорных фрагментов в цепи или ослабление интенсивности флуоресценции пленок по мере повышения концентрации этих фрагментов, справедливо также и для полиамидов (LIV) — (LVII), (LIX).

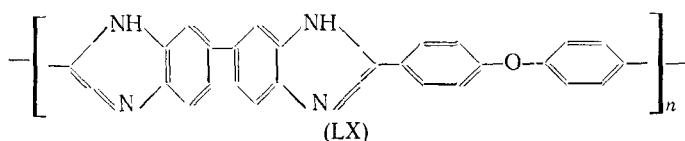
В качестве примера на рис. 13 приведены спектры поглощения и флуоресценции растворов и пленок полиамидов (LVII) и (LIX), а также растворов соответствующих мономеров — 9,10-дианилиноантрацена и 9,10-дифенилантрацен- n, n' -дикарбоновой кислоты. Из результатов исследования спектрально-люминесцентных свойств этих соединений, а также полиамидов (LV), (LVI) и соответствующих мономеров следует, что за флуоресценцию и длинноволновое поглощение полимеров (LV) — (LVII) и (LIX) ответственны хромофорные фрагменты.

Некоторые представители полиамидов (LII) — (LIX), способные к образованию прозрачных, интенсивно флуоресцирующих пленок, перспективны в качестве сцинтилляционных материалов, применяемых для регистрации потоков α - и β -частиц, нейтронов, в дозиметрии рентгеновского излучения [4].

3. Полигетероарилены

Ароматические полимеры с гетероциклическим фрагментом в цепи, обладающие очень хорошими механическими и диэлектрическими качествами, высокой термостойкостью, относятся к наименее изученным с точки зрения абсорбционных и флуоресцентных свойств полимерам. Известно лишь очень небольшое число работ, посвященных исследованию спектральных свойств полибензимидазолов [100], полибензоксазолов [101, 102], полиимидов [96, 103, 104], полигексазоцикланов [105], полимерных солей дипиридила [106].

В сообщении [100] указывается, что растворы полибензимидазола (LX) в N, N -диметилацетамиде и муравьиной кислоты обладают флуоресценцией в синей области спектра.



Спектральные свойства полимера (LX) сравнивали со свойствами модельного бис- $[n\text{-(2-бензимидазолил)}]$ фенилового эфира (рис. 14). Найдено, что флуоресценция модели определяется излучательными переходами с колебательных уровней $0\text{--}0$, $0\text{--}1$, $0\text{--}2$ возбужденного состояния 1L_b бензимидазольного цикла, а спектр флуоресценции полимера (LX) имеет колебательную структуру; $\lambda_{\text{макс}} = 394$ и 413 нм. В спектрах испускания растворов полимера (LX) и модельного соединения в муравьиной кислоте наряду с полосой мономерного свечения присутствует более длинноволновая полоса при 460 нм, связанная с флуоресценцией межмолекулярных ассоциатов, которая испытывает длинноволновый сдвиг по мере увеличения концентрации раствора.

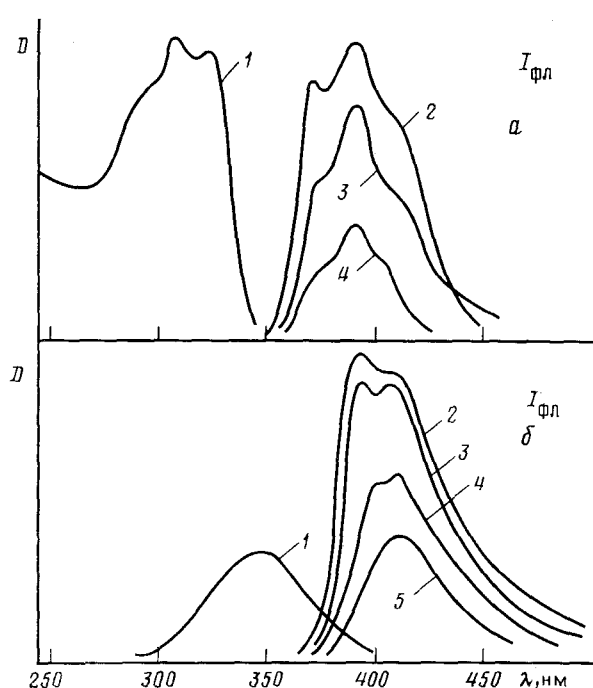
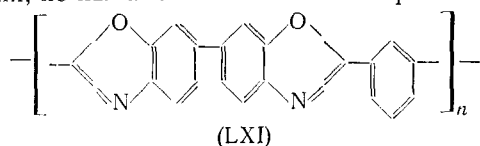


Рис. 14. а — Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3, 4) растворов бис- $[n\text{-(2-бензимидазолил)}]$ фенилового эфира в диметилацетамиде при концентрациях $7,9 \cdot 10^{-4}$ г/мл (2), $3,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл (3) и $6,3 \cdot 10^{-3}$ г/мл (4); б — спектры поглощения (1) и флуоресценции (2—5) растворов полимера (LX) в диметилацетамиде при концентрациях $4,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл (2), $1,5 \cdot 10^{-4}$ г/мл (3), $4,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл (4) и $5,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл (5) [100]

Еще более скудная информация имеется в литературе о флуоресцентных свойствах полибензоксазолов. Так, в работах [101, 102] упоминается о наличии у пленок полимера (LXI) интенсивной зеленой флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} = 490$ и 520 нм; авторы ограничились лишь измерением спектра испускания, не пытаясь объяснить его происхождения.

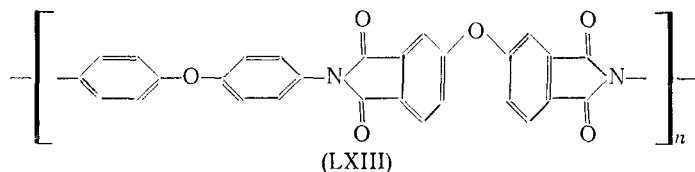


Возможность появления флуоресценции у ароматических полиимидов различного строения обсуждалась в работах Барашкова и соавт.

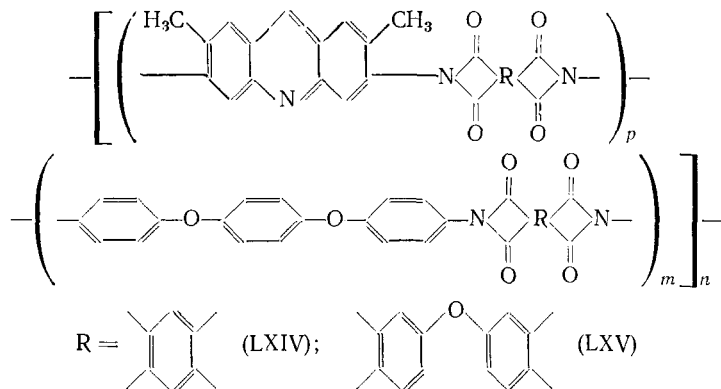
[96, 103, 104]. Ими показано, что в полипиромеллитимидах вне зависимости от наличия в цепи люминофорных фрагментов наблюдается тушение флуоресценции, связанное с природой диимидного звена этих полимеров. При исследовании спектральных характеристик модельного соединения — N,N'-диметилпиромеллитимида (LXII) обнаружено [96], что этот продукт не флуоресцирует при комнатной температуре (в виде растворов) и обладает интенсивной фосфоресценцией при -196° . Данные по спектрам поглощения и фосфоресценции позволили предложить схему расположения энергетических уровней в молекуле (LXII), характерными деталями которой являются низколежащий $T_{\pi\pi^*}$ -уровень ($20\,000\text{ см}^{-1}$) и тот факт, что $S_{\pi\pi^*}$ -состояние по энергии занимает промежуточное положение между $S_{\pi\pi^*}$ -состоянием и $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием. Известно [69], что молекулы с таким расположением уровней не обладают флуоресценцией. Тушение флуоресценции у них связано с высокой вероятностью интеркомбинационной безызлучательной конверсии с $S_{\pi\pi^*}$ -уровня на $T_{\pi\pi^*}$ -уровень.

Низколежащие $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -уровни соединения (LXII) могут повысить свою энергию при протонировании пиромеллитимидного цикла. Действительно, как показано в работе [96], в растворе концентрированной серной кислоты вследствие увеличения энергии $S_{\pi\pi^*}$ -состояния процесс интеркомбинационной конверсии становится маловероятным, что подтверждается появлением у соединения (LXII) в этих условиях интенсивной зеленой флуоресценции.

Таким образом, в полипиромеллитимидах процесс тушения флуоресценции обусловлен наличием низколежащих $\pi\pi^*$ -уровней. Для появления флуоресценции у ароматических полиимидов требуется ввести в их состав диимидную компоненту с более высокорасположенными $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -уровнями. Например, полиимиды на основе диангида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты типа полимера (LXIII) обладают заметной голубой флуоресценцией [103].



Сравнительное исследование спектральных свойств полипиромеллитимидов (LXIV) и полиимидов (LXV) с акридиновыми фрагментами в цепи проведено в работе [104]. Синтез этих полимеров проводили низкотемпературной поликонденсацией смеси акридинового желтого и 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона с диангидами соответствующих тетракарбоновых кислот с последующей термической полициклодегидратацией пленок форполимеров.



Акридинсодержащие полиамидокислоты обладали интенсивной зеленой флуоресценцией с $\lambda_{\text{max}} = 500\text{ нм}$ для растворов и желтозеленой флуо-

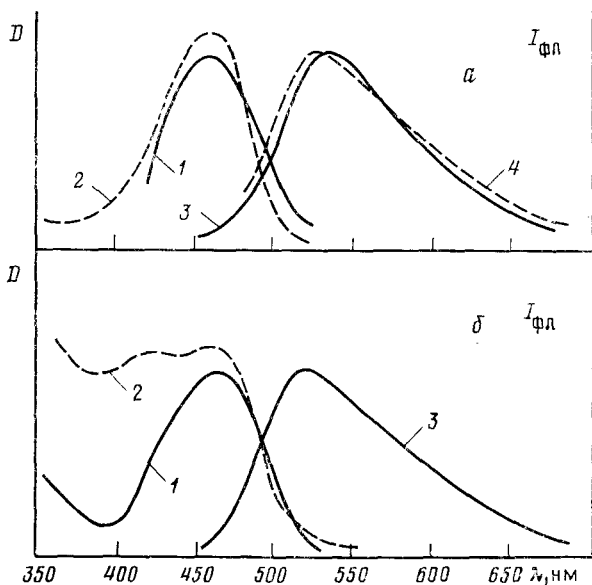


Рис. 15

Рис. 15. *a* — Спектры поглощения (1, 2) и испускания (3, 4) пленок форполимера для полиимида (LXV) (1, 3) и форполимера для полиимида (LXIV) (2, 4); *b* — спектры поглощения (1, 2) и испускания (3) пленок полиимидов (LXV) (1, 3) и (LXIV) (2); во всех случаях $p : m = 1 : 3$ [104]

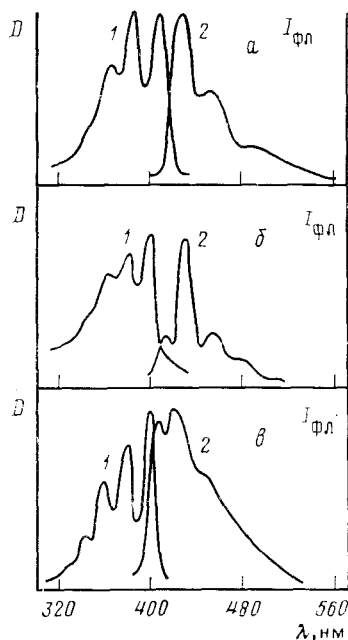
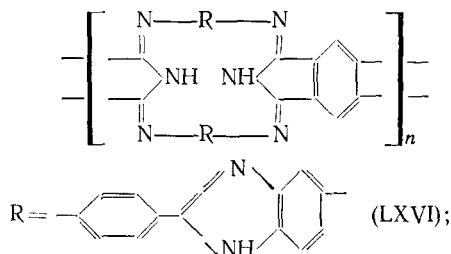


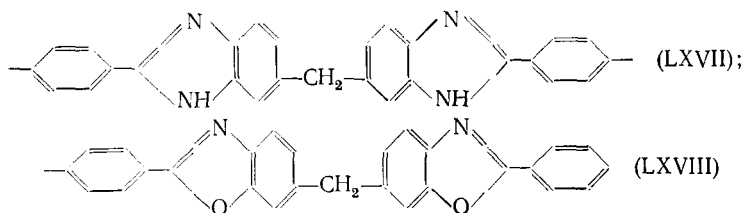
Рис. 16

Рис. 16. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) растворов в диметилформамиде: а — 9,10-дихлорметилантрацена; б — модельного соединения (LXX) ($X=Cl$); в — поливиологена (LXIX) ($X=Cl$) [106]

ресценцией с $\lambda_{\text{макс}} = 530\text{—}540$ нм для пленок (рис. 15, *а*). Из рис. 15, где приведены спектры поглощения и испускания пленок полиимидов (LXIV), (LXV) и соответствующих полиамидокислот, видно, что природа диангидридной компоненты мало сказывается на спектральных свойствах формолимеров. Наоборот, спектрально-люминесцентные характеристики полиимидов сильно зависят от характера диимидного фрагмента (рис. 15, *б*). Если в спектрах поглощения полиимида (LXV) присутствует лишь одна полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм, то для полиимида (LXIV) наблюдается появление полосы поглощения с максимумом при 415 нм, связанной с агрегацией акридиновых фрагментов. Все полиимиды (LXV), независимо от величины соотношения $p : m$, обладали интенсивной флуоресценцией с $\lambda_{\text{макс}} = 515\text{—}525$ нм, тогда как полиимиды (LXIV) не флуоресцировали [104].

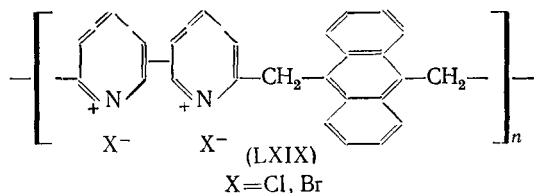
Целью синтеза акридинсодержащих полиимидов (LXV), так же как и других полигетероариленов — полигексазоцикланов (LXVI) — (LXVIII) описанных в работах [105], было получение полимерных люминофоров со свечением в желтой и оранжевой областях спектра, представляющих интерес для изготовления сцинтилляционных материалов [108].





Синтез полимеров (LXVI)—(LXVIII) проводили поликонденсацией пиромеллитонитрила с диаминами фенилбензимидазольного и фенилбензоксазольного рядов в среде фенола. Найдено, что и в спектрах поглощения, и в спектрах флуоресценции этих полимеров, а также модельных гексазоцикланов аналогичного строения, присутствуют полосы в УФ-области, связанные с электронными переходами в фенилбензимидазольном и фенилбензоксазольном фрагментах; кроме того, спектры флуоресценции содержат более длинноволновые полосы при 540—650 нм, связанные с переносом заряда с электронодонорного хромофорного фрагмента на электроноакцепторный изоиндольный фрагмент.

В заключение рассмотрим абсорбционные и флуоресцентные свойства полимерных солей дипиридила (поливиологенов) (LXIX), полученных в работе [106] по реакции Меншуткина взаимодействием 2,2'-или 4,4'-дипиридила с 9,10-дигалогенметилантраценами в метаноле, диметилформамиде или диметилсульфоксиде при 30—70°. Водорастворимость и интенсивная флуоресценция этих полимеров определяют возможность их использования в качестве люминесцентных зондов при изучении биологических мембран [63].



Исследованы спектры поглощения и испускания растворов полимеров (LXIX), а также модельных 9,10-диметилантраценпиридинийгалогенидов (LXX) и исходных 9,10-дигалогенметилантраценов (рис. 16). Найдено, что спектры поглощения соответствующих хлор- и бромсодержащих соединений имеют разрешенную структуру, типичную для производных антрацена; при этом по форме полос и их относительному расположению спектры поглощения довольно близки между собой. Напротив, во флуоресцентных свойствах мономеров, модельных соединений (LXX) и полимеров (LXIX) обнаружены заметные различия. Так, если 9,10-дихлорметилантрацен и соответствующее ему модельное соединение обладают слабой флуоресценцией в виде кристаллов и в растворе, то поливиологены ярко флуоресцируют и в твердом состоянии, и в растворе. Более того, 9,10-дибромметилантрацен и соответствующее модельное соединение совсем не флуоресцируют ни в твердом состоянии, ни в растворе при комнатной температуре, в то время как бромсодержащий поливиологен (LXIX) (X=Br) обладает в этих условиях интенсивной флуоресценцией.

В качестве объяснения наблюдаемых различий авторы [106] предположили, что в дихлорметилантрацене и особенно в дибромметилантрацене вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия повышается вероятность безызлучательных переходов с S_1 - на T_1 -уровень, которые обуславливают тушение флуоресценции. В полимерах ионы галогена зафиксированы около атомов азота в остатках дипиридилов, что способствует уменьшению числа колебательных степеней свободы, снижает вероятность безызлучательных переходов и тем самым повышает квантовый выход флуоресценции. Различия в спектрах испускания полимеров (LXIX) и соответствующих модельных соединений (LXX), по-

видимому, связаны с тем, что соли дипиридила [107], не содержащие антраценовых фрагментов, в отличие от пиридиниевых солей обладают спектром флуоресценции с набором интенсивных полос в области 400—450 нм.

Таким образом, рассмотренные выше примеры показывают, что среди гетероциклических ароматических полимеров лишь для полиимидов более или менее изучены спектрально-люминесцентные свойства. Свойства других полигетероариленов либо исследованы крайне мало (полибензимидазолы, полибензоксазолы, полигексазоцикланы) либо совсем не исследованы (полноксадиазолы, полихиноксалины, полихиназолонны и целый ряд других полимеров). Вместе с тем изучение флуоресцентных характеристик этих полимеров представляет несомненный интерес, так как известно [4], что многие из их низкомолекулярных аналогов обладают интенсивной флуоресценцией.

* * *

Суммируя сведения о флуоресцентных характеристиках конденсационных полимеров, можно заключить, что введение люминофорных фрагментов в состав макромолекул способно приводить к получению материалов с интенсивным свечением и, в ряде случаев, с высокой светостойкостью и фоточувствительностью. Направленный синтез таких полимеров, обладающих высоким квантовым выходом флуоресценции в нужном спектральном диапазоне, даст возможность создавать перспективные материалы для нужд сцинтилляционной и лазерной техники, для миграционно-устойчивых люминесцентных лаков и красок, для медико-биологических исследований. Изучение поведения полимеров с флуоресцентными метками в цепи методами оптической молекулярной спектроскопии позволяет получать новую, недоступную или малодоступную другим методам информацию о динамической подвижности макромолекул в растворе, конформационной структуре полимеров и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sommersall A. C., Guillet J. E. J. Macromol. Sci.—Rev. Macromol. Chem., C, 1975, v. 13, p. 135.*
2. *Krejčoves J., Drobnik J., Kálal J. Chem. Listy, 1979, v. 73, p. 363.*
3. *Strzelecki L. Double Liaison, 1967, № 139, p. 309.*
4. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976, с. 344.
5. Альтшулер Г. Б., Дульнева Е. Г., Мешковский И. К., Крылов К. И. Журн. прикл. спектр., 1982, т. 36, с. 592.
6. Юденфренд С. Флуоресцентный анализ в биологии и медицине. М.: Мир. 1965, с. 484.
7. Владимиров Ю. А. Фотохимия и люминесценция белков. М.: Наука, 1965, с. 232.
8. Буриштейн Э. А. Собственная люминесценция белка. М.: Изд-во ВИНТИ, 1977, с. 187.
9. Быков А. Н., Ермолаева Е. А., Кириллова Т. М., Лиц Н. П. Хим. волокна, 1962, № 4, с. 9.
10. Быков А. Н., Кириллова Т. М., Лиц Н. П. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 428.
11. Быков А. Н. Там же, 1961, т. 3, с. 1307.
12. Харитонова В. П., Быков А. Н., Александровский С. С. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол., 1965, № 2, с. 297.
13. Виноградова С. В., Антонова-Антипова И. П. В кн.: Прогресс полимерной химии/ (Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1969, с. 375.
14. Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1119.
15. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 524.
16. Воищев В. С., Колнинов О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Праведников А. Н. Высокомолек. соед., 1974, т. 17Б, с. 295.
17. *Biswas M., Das S. K. Polymer, 1982, v. 23, p. 1713.*
18. *Tazuke S., Matsuyama Y. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 280.*
19. *Matsuyama Y., Tazuke S. Polymer J., 1976, v. 8, p. 481.*
20. *Matsuyama Y., Tazuke S. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 1657.*
21. *Tazuke S., Nagahara H., Matsuyama Y. Ibid., 1980, B. 181, S. 2199.*
22. *Nayashi Y., Tazuke S. Ibid., 1973, B. 171, S. 57.*
23. Мыльников В. С. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1834.
24. *Tazuke S., Banba F. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2463.*
25. *Sato K., Nayashi N., Tazuke S. J. Polymer Sci., Polymer Letters. Ed., 1977, v. 15, p. 671.*
26. *Tazuke S., Tanabe T. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 848.*

27. Tazuke S., Tanabe T. Ibid., 1979, v. 12, p. 853.
28. Tazuke S., Hayashi N. Polymer J., 1978, v. 10, p. 443.
29. Suzuki Y., Tazuke S. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 25.
30. Tazuke S., Suzuki Y. J. Polymer Sci., Polymer Letters. Ed., 1978, v. 16, p. 223.
31. Suzuki Y., Tazuke S. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1742.
32. Tazuke S., Yuan H. L., Iwaya Y., Sato K. Ibid., 1981, v. 14, p. 267.
33. Tazuke S., Yuan H. L. Polymer J., 1982, v. 14, p. 215.
34. Tazuke S., Yuan H. L. Ibid., 1982, v. 14, p. 695.
35. Yuan H. L., Tazuke S. J. Polymer Sci., Polymer Letters, Ed., 1982, v. 20, p. 81.
36. Yuan H. L., Tazuke S. Polymer J., 1983, v. 15, p. 125.
37. Tazuke S., Banba F. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 451.
38. Ibemesi J. A., Kinsinger J. B., El-Bayomi M. A. J. Macromol. Sci.-Chem., 1980, A, v. 14, p. 813.
39. Qian R. In: Macromolecules/Ed. by Benoin H., Remp P. N. Y.: Pergamon Press, 1982, p. 139.
40. Ledwith A. Macromol. Chem. Suppl., 1981, v. 5, p. 42.
41. Egerton P. L., Trigg J., Hyde E. M., Reiser A. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 100.
42. Galey M., Reiser A., Roberts A. J., Phillips D. Ibid., 1981, v. 14, p. 1752.
43. Тацій Г. В., Переяслова Д. Г., Левченко Н. Ф., Афанасиади Л. Ш., Гринченко Ю. А. В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры/Под ред. Красовицкого Б. М. Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1975, вып. 4, с. 65.
44. Переяслова Д. Г., Кузнецов А. М., Тацій Г. В., Чирва Л. А. В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры/Под ред. Красовицкого Б. М. Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 71.
45. Люминесцирующие аптителы/Под ред. Мейселя М. Н. М.: Медицина, 1972, с. 144.
46. Буриштейн Э. А. Люминесценция белковых хромофоров. М.: ВИНТИ, 1976, с. 213.
47. Wahl Ph. These présentée à la faculté des science de l'Université de Strasbourg (Chartres), 1963, p. 19.
48. Wahl Ph. J. Polymer Sci., 1958, v. 29, p. 375.
49. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Скороходов С. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 2499.
50. Луцик В. Б., Краковяк М. Г., Скороходов С. С. Там же, 1980, т. 22А, с. 1904.
51. Краковяк М. Г., Миловская Е. Б., Рудковская Г. Д., Замойская Л. В., Луцик В. Б., Ананьева Т. Д. Там же, 1980, т. 22А, с. 143.
52. Nagaoubia R. Makromol. Chem., 1982, B. 183, S. 2383.
53. Tazuke S., Takasaki R. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1983, с. 21, p. 1517.
54. Mataga N., Kubota T. Molecular Interaction and Electronic Spectra. N. Y.: M. Dekker, 1970, p. 504.
55. Fenyó J. C. In: IUPAC Macro (Florence, 1980). Int. Symp. on Macromolecules. Pisa, 1980, v. 4, p. 12.
56. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Краковяк М. Г., Шевелева Т. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 182, с. 361.
57. Elmgren H. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1980, v. 18, p. 815.
58. Барашков Н. Н., Семенова Л. И. В сб.: Тезисы докл. II Всесоюз. конф. молодых ученых по физической химии. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1983, с. 13.
59. Каинкова Т. В., Барашков Н. Н., Некрасов В. В. В сб.: Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. по органическим люминофорам. Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1984, с. 65.
60. Барашков Н. Н., Сахно Т. В., Семенова Л. И. Журн. прикл. спектр., в печати.
61. Ciliberti C., Perico A. Eur. Polym. J., 1980, v. 16, p. 887.
62. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Ананьева Т. Д., Громова Р. А., Луцик В. Б., Скороходов С. С. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1494.
63. Владимиров Ю. А., Добрецов Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М.: Наука, 1980, с. 320.
64. Ануфриева Е. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1973.
65. Ueba Y., Banks E., Okamoto Y. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, p. 2007.
66. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, с. 616.
67. Hörhold H. H. Z. Chem., 1972, B. 12, S. 41.
68. Берлин А. А., Гейдериш М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель В. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 271.
69. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция органических соединений. М.: Химия, 1972, с. 216.
70. Samedova T. G., Karpacheva G. P., Davydov B. E. Europ. Polymer. J., 1972, v. 8, p. 599.
71. Гачковский В. Ф. Журн. структ. химии, 1963, т. 4, с. 424.
72. Мильников В. С. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 78.
73. Новиков С. Н., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед., 1974, т. 16 Б, с. 292.
74. Пebaлк А. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Там же, 1981, т. 23А, с. 1926.
75. Пebaлк А. В., Барашков Н. Н., Козлов Ю. А., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Там же, 1981, т. 23А, с. 2705.
76. Козырева Е. Ф. Там же, 1979, т. 21А, с. 855.
77. Козырева Е. Ф. В сб.: Тезисы Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции и ее применениям, Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1982, с. 114.

78. *Божевольнов Е. А.* Изв. АН СССР, Сер. физ., 1960, т. 24, с. 762.
79. *Колесников Г. С., Коршак В. В.* Изв. АН СССР. ОХН. 1955, с. 1100.
80. *Козырева Е. Ф.* Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, с. 651.
81. *Мисуркин Н. А., Овчинников А. А.* Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1834.
82. *Allen N. S., McKellar J. F.* Macromol. Chem., 1979, v. 180, p. 2875.
83. *D'Alelio G. F., Givello J. V., Schoenig R. K., Huettner T. F. J.* Macromol. Sci., 1967, A, v. 1, p. 1161.
84. *Василенко Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Белайц И. Л., Праведников А. Н.* Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1595.
85. *Василенко П. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1976.
86. *Uno A., Kondo T.* Polymer J., 1974, v. 6, p. 267.
87. *Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Паутов В. Д., Светлов Ю. Е., Флоринский Ф. С., Шевелева Т. В.* Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 2803.
88. *Барашков Н. Н., Семенова Л. И.* В сб.: Тезисы докл. IV Респ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин: Изд. Таллинского политех. ин-та, 1981, с. 58.
89. *Барашков Н. Н., Рыжакова Н. В., Нурмухаметов Р. Н.* Высокомолек. соед., 1984, т. 26Б, с. 356.
90. *Kondo T., Uno A.* Jap. Kokai, № 74.121.893, 1973; С. А., 1975, v. 83, 11147.
91. *Княжанский М. И., Гиляковский П. В., Коган В. А., Осипов О. А., Щипакина О. А., Литвинов В. В.* Опт. и спектроск., 1973, т. 35, с. 1083.
92. *Княжанский М. И., Строгонов М. В., Щипакина О. А., Брень В. А.* Журн. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 733.
93. *Давыдов Б. Э., Попов В. А., Прокофьева Л. В., Розенштейн Л. Д.* Изв. АН СССР, ОХН. 1963, с. 759.
94. *Loutfy R. O., Sharp J. H. J.* Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1208.
95. *Шляпников В. Я.* Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 344.
96. *Барашков Н. Н., Семенова Л. И., Нурмухаметов Р. Н.* Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 1090.
97. *Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Шалыгин Г. Ф.* Там же. 1977, т. 19А, с. 1830.
98. *Левшин В. Л.* Фотолуминесценция жидких и твердых веществ. М.—Л.: Изд. техн.-теорет. лит., 1951, с. 295.
99. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 675.
100. *Kojima T. J.* Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 1685.
101. *Якубович В. С.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969.
102. *Воищев В. С., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Якубович В. С., Котов Б. В.* Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 775.
103. *Барашков Н. Н., Семенова Л. И.* В сб.: Тезисы докл. Всесоюзн. конф. молодых ученых по физической химии. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1980, с. 23.
104. *Барашков Н. Н., Семенова Л. И.* В сб.: Тезисы докл. V Респ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин: Изд. Таллинского политех. ин-та, 1983, с. 149.
105. *Барашков Н. Н., Нурмухаметов Р. Н., Феофанов Б. П., Пономарев И. И., Силинг С. А., Виноградова С. В., Цейтлин Г. М.* В сб.: Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по органическим люминофорам. Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1984, с. 15.
106. *Барашков Н. Н., Козлов Ю. А.* В сб.: Тезисы докл. VII Респ. конф. молодых ученых. Рига: Зинатне, 1981, с. 31.
107. *Набойкин Е. Н., Крайнов И. П., Дистанов Б. Г.* В кн.: Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. по органическим люминофорам. Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1980, с. 48.
108. *Гундер О. А.* В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры/Под ред. Красовицкого Б. М. Харьков: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1969, вып. 5, с. 20.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва