

References

1. Minbaev B.U. Schiff's bases. — Alma-Ata: Science, 1989. — 140 p.
2. Minbaev B.U., Yashnova N.I. Physical and chemical properties of Schiff's bases. — Alma-Ata: Science, 1990. — 230 p.
3. Cherepenko T.I., Ballon Ya.G., Shulman M.D. Physiologically active substances. — Kiev, 1983. — № 15. — P. 72.
4. Kazantsev A.V., Haas I.E. et al. Synthesis and reactions of 3-(phenyl-o-carboranile)hydrindones // Magazine of Organic Chemistry. — 2004. — Vol. 40. — P. 390–393.
5. Kazantsev A.V., Tleutay A.T., Aksartov M.M. Synthesis and transformations of carborane substituted hydrindones // Materials of the international scientific and practical conference dedicated to the 80-th birthday of E.A.Buketov. — Karaganda, 2005. — № 3. — P. 140–146.
6. Kazantsev A.V., Sluhay O.L., Gorin E.G. Synthesis and reactions of carborane containing hydrindones and Schiff's bases // Vestnik KarSU. Ser. Chem. — 2008. — № 3(51). — P. 106–113.

УДК 535.37:547.97

Композиция [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрила и кумариновых красителей в эпоксиполимере

Composition [2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-yliden]propanedinitrile and coumarin dyes in epoxy polymer

Новикова Т.С.¹, Сахно Т.В.¹, Барашков Н.Н.², Короткова И.В.¹,
Сахно Ю.Э.¹, Иргисбаева И.С.³, Мانتель А.И.³

¹Полтавское отделение Академии наук технологической кибернетики Украины;

²«Micro-Tracers» Inc., Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States;

³Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: irgism@mail.ru)

Люминесцентті күндік концентраттар құрғанда потенциалды мағынасы бар және [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил композициясын және әр түрлі концентрациядағы кумаринді бояғышты енгізу өзімен жүйе құратын эпоксиполимерді матрицадан тұратын эксперименталды полимерлі үлгілер алынған. Донордан акцепторға энергияны тиімді алмастыру жүйесі анықталған. Әр түрлі концентрациялы үлгілер үшін және кумаринді бояғыштар қатынасымен квантты шығымға қатысты өлшем бірліктері өлшенді. Матрицадағы кумаринді бояғыштардың онтайлы қатынасына қорытынды жасалды.

There were experimental polymer samples obtained which have potential importance for the creation of luminescent solar concentrators and represent a system consisting of epoxy polymer matrix with embedded composition [2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-yliden] of propanedinitrile and coumarin dyes in different concentrations. A system with an efficient energy transfer from donor to acceptor has been defined. Relative quantum yield has been measured for samples with different concentrations and the ratio of coumarin dyes. In the conclusion optimal ratio of coumarin dyes in the matrix has been determined.

В течение ряда лет в качестве матрицы для люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) широко использовали полиметилметакрилат (ПММА), в основном благодаря устойчивости к атмосферным условиям и хорошей прозрачности в видимой области спектра. Лишь в некоторых ЛСК в этом качестве выступали полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид, поликарбонат, сополимеры акрилонитрила со стиролом. В последнее время появились работы, в которых основное внимание уделяется не повышению прозрачности полимерных пластин, а на первый план выдвигаются проблемы фотостойкости красителя в матрице [1]. Подбором оптимальной системы краситель–полимер можно повысить долговечность ЛСК. Число красителей, используемых в качестве активных добавок для твердотельных ЛСК, заметно превышает число светопрозрачных полимеров. Помимо общих для всех люминофоров требований — высокий квантовый выход флуоресценции, фотохимическая устойчивость — к ним предъявляются требования, обусловленные физическими аспектами их применения, среди которых эффективное поглощение солнечного света, малое температурное и концентра-

ционное тушение, устойчивость к УФ-излучению. Большинство из традиционных лазерных красителей не удовлетворяет этому условию. Таким образом, поиск и разработка новых полимерных композиций для ЛСК, отвечающим требованиям, отмеченным выше, составили предмет данного исследования.

Из широкого спектра красителей, используемых в ЛСК, мы выбрали кумарины, которые в настоящее время являются хорошо изученными люминофорами и потому широко используются и в различных областях техники, и в качестве модельных соединений для научных исследований. Производные кумарина исследуются в связи с тем, что они важны как лазерные красители, и их фотофизические свойства зависят от молекулярной структуры и окружающей среды. Известны экспериментальные и теоретические работы по изучению влияния температуры и полярности среды на их флуоресцентные характеристики [2–4]. Установлены механизмы тушения флуоресценции при изменении температуры производных ряда кумарина, имеющих плоское строение молекул. Показано, что основной причиной зависимости квантового выхода флуоресценции таких молекул является относительное положение уровней энергии различной орбитальной природы и спиновых состояний [5].

В таблице 1 представлены спектральные характеристики некоторых кумариновых красителей, которые могут быть использованы в ЛСК, так как имеют большую величину стоксового сдвига. Обращают на себя внимание фотофизические параметры лазерного красителя кумарина 540. Положение максимумов спектров флуоресценции кумарина 540А в растворе (1,4-диоксане) и твердой матрице (ПММА) свидетельствует о длинноволновом сдвиге, который авторы работы связывают с увеличением вязкости раствора. При этом квантовый выход флуоресценции и лазерная эффективность уменьшались, что связывают со значительным влиянием жесткости среды на излучательный процесс. Определен коэффициент диффузии молекул красителя как функция увеличения вязкости среды [6].

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики ряда кумариновых красителей

№	Краситель	λ_{abs} , нм	$\lambda_{\text{п}}$, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Ссылка
1	Кумарин 540А		501,7 (1,4-диоксан)		[6]
			512 (ПММА)		
2	Кумарин	291,5 (DMF)	362 (DMF)	6681	[7]
		292 (ДМСО)	352 (ДМСО)	5837	
3	Кумарин 153	295–442 (метанол)	495–550 (метанол)		[8]
4	Кумарин 152	371 (гексан)	426 (гексан)	3479	[9]
		370 (2-метилпентан)	424 (2-метилпентан)	3442	
		396 (этанол)	509 (этанол)	5606	
		398 (метанол)	513 (метанол)	5632	
5	Кумарин 481	375 (гексан)	431 (гексан)	3465	[9]
		375 (2-метилпентан)	430 (2-метилпентан)	3411	
		405 (этанол)	508 (этанол)	5006	
		403 (метанол)	512 (метанол)	5283	
6	Кумарин 35	400 (метанол)	505 (метанол)	5198	[10]
7	Кумарин 7	432 (метанол)	484 (метанол)	2487	[11]
8	Кумарин 30	390 (метанол)	463 (метанол)	4043	
9	Кумарин 510	425 (этанол)	496 (этанол)	3368	[12]
10	Кумарин 480	390 (этанол)	466 (этанол)	4182	[13]
11	Кумарин 504	437 (метанол)	480 (этанол)	2050	[13]
12	Кумарин 540	437,5 (этанол)	477,5 (этанол)	1915	*
13	DCM	481 (этанол)	644 (этанол)	5262	

*данные, полученные авторами статьи.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе в качестве полимерной матрицы использованы эпоксиполимеры, полученные взаимодействием олигомерного диглицидилового эфира бисфенола А и отвердителя типа триметоксисборксина (ТМБО) по методике [14]. Полученные эпоксиполимеры обладают более высокой

оптической однородностью, чем такие же полимеры, отвержденные с помощью гексагидрофталевого ангидрида (ГГФА). Выбор эпоксиполимеров обусловлен рядом причин, среди которых высокая оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне, возможность изменения химической структуры и оптических свойств подходящим выбором исходных мономеров и, кроме того, сшитая трехмерная структура полимера.

В качестве красителей использованы: [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил (DCM) и кумарин 504. Как известно, DCM обладает коротким временем высвечивания в оранжево-красной области спектра и большим стоксовым сдвигом, кроме того, область поглощения этого красителя приходится на спектральную область испускания кумарина 504. Таким образом, кумариновый краситель вводили в эпоксиполимер в сочетании с DCM. Следует отметить, что некоторые флуоресцентные красители, которые могли бы быть использованы для изготовления смесителей спектров, оказываются непригодными для введения в эпоксиполимеры. Причиной этого являются их побочные реакции с отвердителями эпоксиполимеров (ГГФА и ТМБО), которые приводят к образованию нефлуоресцирующих продуктов, например, краситель ЛДС-698, [2-[4-[4-диметиламинофенил]-1,3-бутадиенил]-1-этил]пиридиний перхлорат, который способен реагировать с обоими отвердителями, давая окрашенные продукты с пониженным квантовым выходом флуоресценции [14].

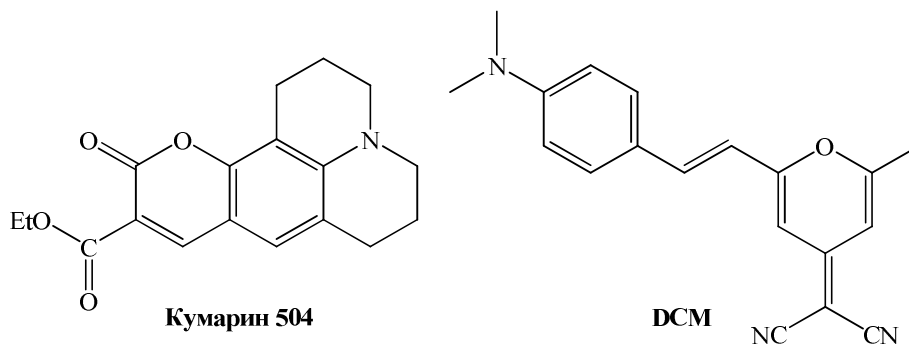


Рис. 1. Структурные формулы красителей кумарина 504 и DCM

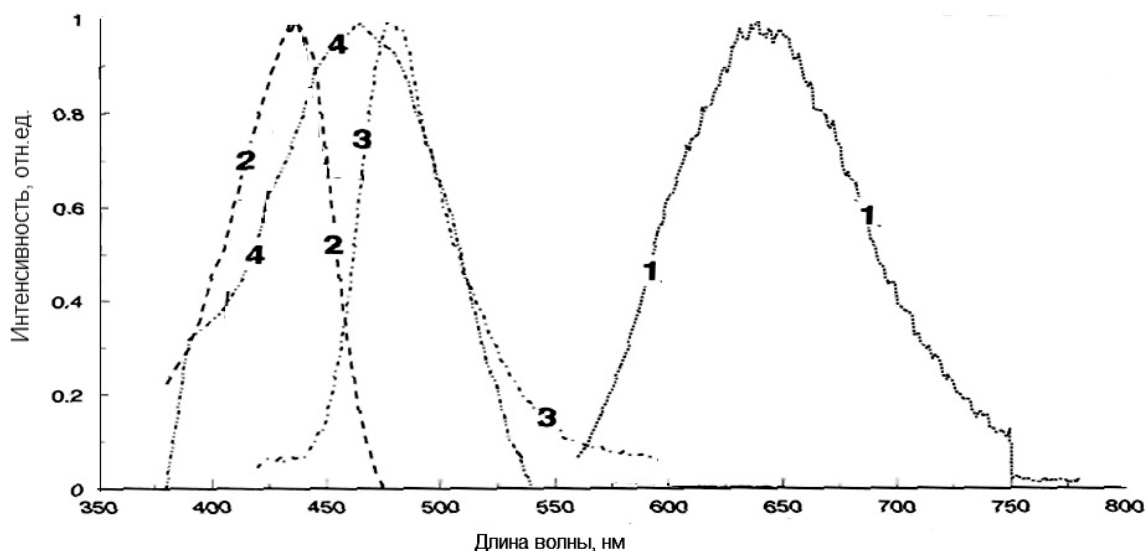


Рис. 2. Спектры поглощения (2, 4) и флуоресценции (3, 1) этанольных растворов кумарина С-504 (2, 3) и красителя DCM (4, 1)

С целью получения смесителей спектров с максимальным стоксовым сдвигом нами проведено исследование фотофизических процессов в представленных хромофорсодержащих эпоксиполимерах. Как известно, процессы переноса энергии в смесителях спектра включают как излучательные, так и безызлучательные переходы. Излучательные процессы включают испускание фотонов донором и их

поглощение акцептором. Необходимым условием для проявления этого механизма является существенное перекрытие спектра испускания донора и спектра поглощения акцептора, а также высокое светопропускание полимерной матрицы в области, соответствующей области испускания донора и поглощения акцептора.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции кумарина 504 и DCM. Как следует из рисунка, у красителя DCM спектр флуоресценции расположен в более длинноволновой области, чем у кумарина 504. Стоксов сдвиг у обоих красителей (DCM и кумарина 504) составляет 5517 и 1915 см^{-1} , соответственно. Положение максимумов поглощения и флуоресценции кумарина 504 и DCM позволяет заключить, что в данной системе наблюдается эффективный перенос энергии от донора (С-504) к акцептору (DCM).

Известно, что концентрация красителя в эпоксиполимере может оказывать существенное влияние на квантовый выход флуоресценции. С этой целью были исследованы спектры флуоресценции индивидуальных красителей в эпоксиполимере в диапазоне концентрации от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Установлено, что положения полос в спектрах флуоресценции индивидуальных красителей не изменяются с концентрацией, но относительная интенсивность полос претерпевает существенные изменения. На рисунке 3 представлены спектры флуоресценции пяти различных концентраций DCM в образцах эпоксиполимеров, содержащих одинаковую концентрацию С-504, равную 10^{-4} моль/л.

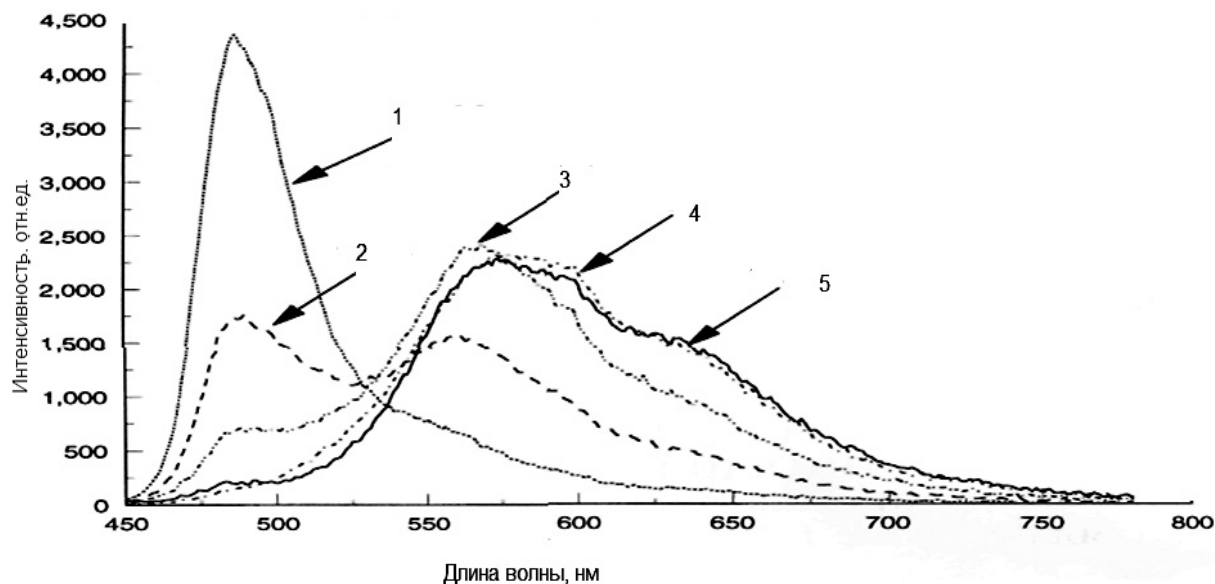


Рис. 3. Спектры флуоресценции пяти различных концентраций DCM в образцах эпоксиполимеров, содержащих одинаковую концентрацию С-504, равную 10^{-4} моль/л (1 — 1,2 мкмоль/л; 2 — 16 мкмоль/л; 3 — 130 мкмоль/л; 4 — 1,1 ммоль/л; 5 — 9 ммоль/л)

Из данных рисунка 3 видно, что, с ростом концентрации DCM, тем выше интенсивность полосы испускания при 570 нм. Кроме того, при самой высокой концентрации DCM появляется дополнительная полоса флуоресценции при 625 нм. С другой стороны, при понижении концентрации DCM наблюдается уменьшение интенсивности полосы в красной области спектра с увеличением интенсивности флуоресценции кумарина. При самой низкой концентрации DCM, равной 1,2 мкмоль/л, кривая флуоресценции эпоксиполимера практически совпадает со спектром флуоресценции чистого красителя С-504 ($\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм), из чего следует, что введение кумарина 504 в эпоксиполимерную матрицу практически не оказывает влияния на флуоресцентные характеристики красителя.

Нами измерены величины относительных квантовых выходов флуоресценции исследуемых хромофорсодержащих эпоксиполимеров в диапазоне 520–780 нм (за 1,0 принято значение квантового выхода флуоресценции, измеренное для эпоксиполимера, содержащего 10^{-5} моль/л С-504 и 10^{-2} моль/л DCM). Полученные величины представлены в таблице 2.

**Величины относительных квантовых выходов флуоресценции
исследуемых эпоксиполимеров**

Концентрация DCM, моль/л	Концентрация С-504, моль/л	Относительный квантовый выход флуоресценции
$1,2 \cdot 10^{-6}$	10 ⁻⁴	0,30
$16,0 \cdot 10^{-6}$		0,64
$130,0 \cdot 10^{-6}$		0,63
$1,1 \cdot 10^{-3}$		0,72
$9,0 \cdot 10^{-3}$		0,72

Из таблицы видно, что повышение концентрации DCM приводит к увеличению относительного квантового выхода флуоресценции в красной области спектра, по-видимому, вследствие того, что происходит более эффективный перенос энергии от кумарина С-504 к DCM.

Как следует из наших экспериментов, при более высокой концентрации акцептора наблюдается более высокий квантовый выход флуоресценции эпоксиполимера при той же самой концентрации донора. Однако это правило не действует для систем с различной концентрацией донора и той же самой концентрацией акцептора. Следовательно, для каждого нового сочетания красителей в эпоксиполимере необходим специальный подбор концентрации для того, чтобы получать высокие квантовые выходы флуоресценции.

Таким образом, полученные сочетания флуоресцентных красителей (кумарины и DCM), введенные в эпоксиполимеры, могут быть эффективно использованы в качестве быстродействующих флуоресцентных конверторов и использоваться в датчиках частиц высокой энергии, а также сцинтилляторах и люминесцентных солнечных концентраторах.

References

1. Grinyov B.V., Sakhno T.V., Senchishin V.G. Optically transparent and fluorescent polymers. — Kharkov: Monocrystals Institute, 2003. — P. 575.
2. Sakhno T.V., Korotkova I.V., Khakhel O.A. A possible mechanism of coumarin derivatives fluorescence quenching // Functional Materials. — 1996. — Vol. 3. — № 4. — P. 502–503.
3. Solovyev A.N., Yuzhakov V.I., Vassilyev S.S. About the temperature quenching of fluorescence of coumarin ethanol solutions // Opt. i Spectr. — 1992. — Vol. 72. — B. 1 — P. 121–124.
4. Korotkova I.V., Sakhno T.V., Solovyev A.N. Theoretical study of solvent effect on spectral-luminescent properties of molecules with nitrogen and oxygen heteroatoms // Ukrainian Chemistry Journal. — 1998. — Vol. 4. — № 2. — P. 9–13.
5. Korotkova I.V., Sakhno T.V., Barashkov N.N. Temperature dependence of emissive processes in 3,4-benzocoumarin // Journal of Physical Chemistry. — 1997. — Vol. 71. — № 5. — P. 861–863.
6. Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J. et al. Laser performance of coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: from liquid solution to solid polymer matrix // J. Appl. Phys. — 1998. — Vol. 83. — № 2. — P. 650–660.
7. Bakkialakshmi S., Menaka T. Physics study on the interaction of coumarin with β -cyclodextrin by absorption and fluorescence spectroscopy // Recent Research in Science and Technology. — 2010. — Vol. 2. — № 5. — P. 58–62.
8. Boens N., Qin W. et al. Fluorescence lifetime standards for time and frequency domain fluorescence spectroscopy // Anal. Chem. — 2007. — Vol. 79 — P. 2137–2149.
9. Nad S., Kumbhakar M., Pal H. Photophysical Properties of Coumarin-152 and Coumarin-481 Dyes: Unusual Behavior in Non-polar and in Higher Polarity Solvents // J. Phys. Chem. A. — 2003. — Vol. 107. — P. 4808–4816.
10. Toprak M., Arik M. An investigation of energy transfer between coumarin 35 and xanthene derivatives in liquid medium // Turk J. Chem. — 2010. — Vol. 34. — P. 285–293.
11. Raikar U.S., Tangod V.B. et al. Dynamical behavior of coumarin compounds in alcohol solvents // African Journal of Pure and Applied Chemistry. — 2010. — Vol. 4. — № 4. — P. 51–57.
12. Fletcher A.N., Bliss D.E. and Kauffman J.M. Lasing and Fluorescent Characteristics of Nine, New, Flashlamp-Pumpable, Coumarin Dyes in Ethanol: Water // Optics Commun. — 1983. — Vol. 47 — № 1. — P. 57.
13. Phase-R Corporation, Box G-2 Old Bay Rd., New Durham, NH 03855 (<http://www.exciton.com/pdfs/c450.pdf>).
14. Liu L., Barashkov N.N. et al. Fluorescence Studies on New Epoxy-polymer–Dye Compositions for Ultrafast Wavelength Shifters // Appl. Spectr. — 1996. — Vol. 50 — № 12. — P. 1545–1552.