ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 1 (2012) С. 205-209

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 1 (2012) P. 205-209

УДК 535.37

ISSN 1729-4428

Т. Новикова[1], Т. Сахно[1], І. Короткова[1], Н. Барашков[2], Ю. Сахно[1], І. Іргібаєва[3]

Спектральні властивості деяких кумаринових і піранових барвників у рідких розчинах і зшитих полімерних матрицях

[1]*Полтавське відділення академії наук технологічної кібернетики України*
[2]*Micro-Tracers, Inc, Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States*
[3]*L.N. Gumilyov's Eurasian National University, Department of Chemistry, Astana, Kazakhstan*

У роботі представлені експериментальні дані та результати квантово-хімічних розрахунків енергетичних характеристик похідних кумарину у етанольних розчинах та епоксиполімерній матриці. Оцінюється вплив полярності середовища на положення спектрів поглинання та флуоресценції кумарину 504 та ДСМ за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Виконано порівняння результатів моделювання з існуючими експериментальними даними.

Ключові слова: люмінофори (С504, ДСМ), спектри поглинання і люмінесценції, константа Кірквуда-Онзагера, квантово-хімічні розрахунки.

Стаття поступила до редакції 03.06.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

В останні роки в усьому світі бурхливо розвиваються дослідження, пов'язані з пошуком і технічними розробками засобів використання нетрадиційних джерел енергії. Одним з таких засобів є люмінесцентний сонячний концентратор (ЛСК), який у загальному випадку є пластиною (матрицею) з розчиненою в ній люмінесціюючою речовиною, яка має широку смугу поглинання у видимій і УФ-області спектру. Протягом багатьох років поліметилметакрилат (ПММА) широко використовували як матрицю в ЛСК, в основному, завдяки стійкості до атмосферних умов, і гарній прозорості у видимій області спектра. Лише у деяких ЛСК таким матеріалом виступали полістирол, полівінілацетат, полівінілхлорид, полікарбонат, сополімери акрилонітрилу зі стиролом. Як люмінофорні ланки вводили сполуки типу конденсованих ароматичних і гетероароматичних похідних кумаринових і ксантенових барвників. Останнім часом з'явилися роботи, у яких основна увага приділяється не підвищенню прозорості полімерних пластин, а на перший план висуваються проблеми фотостійкості барвника в матриці Серед досліджених на предмет фотохімічної стійкості барвників – кумарини 460, 500, 540, деякі ксантенові й оксазинові барвники [1]. Незважаючи на це, в нинішній час не існує узвичаєних конструкцій ЛСК, які б забезпечували їх оптимальні параметри. Певні успіхи в їх розробці пов'язані з виготовленням конструкцій з декількох полімерних пластин, що містять різні люмінофори. Такий метод дозволяє значно поширити спектр поглинання випромінювання Сонця. Вибір барвників для розчинення в полімерному матеріали визначається умовою збігу (для пари пластин) максимумів випромінювання верхньої і поглинання нижньої пластини. У літературі описана трипластинчаста конструкція ЛСК, у якій кожна пластина активувалася люмінофорами з різними спектрами поглинання (наприклад, у верхній пластині - люмінофором зі спектром поглинання від УФ-області до 550 нм, в середній - 550-900 нм і в нижній - більш 900 нм). Порівняння з однопластинчастим ЛСК, що має область поглинання від УФ-області до 530 нм, показало, що оптична ефективність багатошарового ЛСК приблизно в 1,5 рази вище ефективності однопластинчастої конструкції [1].

У даній роботі запропоновано і доведено експериментально ефективність застосування сумішей барвників (кумаринових і піранових), які вводили в одну пластину ЛСК, виготовлену на основі епоксидних олігомерів. Дослідження ефективності використання сумішей барвників в полімерних матрицях представлені в літературі менш широко, в основному через проблему сумісності. Ми у своїх дослідженнях використовували суміші сполук, спектри поглинання й випромінювання яких знаходяться в різних частотних діапазонах. Крім загальних для всіх люмінофорів вимог - високий квантовий вихід флуоресценції, фотохімічна стійкість, вони повинні задовольняти вимогам, які обумовлені фізичними аспектами їх застосування,

серед яких, мале температурне і концентраційне гасіння; стійкість до УФ-випромінювання. Крім того, величина стоксового зсуву має важливе значення в підборі люмінофорів, оскільки вона свідчить про ступінь перекривання довгохвильової смуги поглинання і смуги флуоресценції і, тим самим, показує, наскільки сильно буде позначатися на оптичних характеристиках речовини реабсорбція [2].

В літературі широко представлені експериментальні і теоретичні роботи з вивчення впливу температури [3 - 5] і полярності середовища на флуоресцентні характеристики кумаринових барвників [6 - 10]. Незважаючи на значний експериментальний матеріал стосовно фотофізичних характеристик даного ряду сполук, інформації про кумаринвмісні полімери і їх спектральні властивості недостатньо. Основна частина робіт присвячена синтезу таких полімерів і їх експериментальному дослідженню в зв'язку з використанням їх як лазерних барвників.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей зміни спектрально-люмінесцентних властивостей представлених барвників при переході від спиртових розчинів до епоксиполімерної матриці. Для рішення поставленої задачі були використані як експериментальні дані про спектри поглинання і флуоресценції, так і результати квантово-хімічних розрахунків чистих барвників і в розчинниках різної полярності.

I. Методика експерименту

Епоксиполімерну матрицю синтезували взаємодією олігомерного дигліцидилового ефіру бісфенолу А і отверджувача типу триметоксибороксину (ТМБО) за методикою [11]. Вибір епоксиполімерів [12] як основи для ЛСК обумовлений низкою чинників, серед яких, висока оптична прозорість у широкому спектральному діапазоні, можливість зміни хімічної структури й оптичних властивостей відповідним вибором вихідних мономерів і, крім того, зшита тривимірна структура полімеру. В отриману матрицю вводили суміш люмінофорів: [2-[2-[4-(диметиламіно)феніл]етеніл]-6-метил-4Н-піран-4-уліден]пропанединітрил (ДСМ) і Кумарин 504 (С504).

Спектри поглинання розчинів барвників і плівок полімерів реєстрували на спектрофотометрах "Perkin-Elmer 402" і "Shimadzu", спектри флуоресценції - на спектрофлуориметрі „MPF-44 Perkin-Elmer".

Квантово-хімічні розрахунки енергетичних параметрів модельного ряду сполук (кумарин - 3,4-бензокумарин - кумарин 504) виконано з використанням програмного пакету GAUSSIAN 03W у рамках теорії функціонала щільності (TD-DFT) методом B3LYP і базисному наборі 6-31G(d).

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 представлені експериментально отримані спектри поглинання і флуоресценції етанольних розчинів кумарину 504 і ДСМ. Як видно з рис. 1, спектр флуоресценції ДСМ розташований у

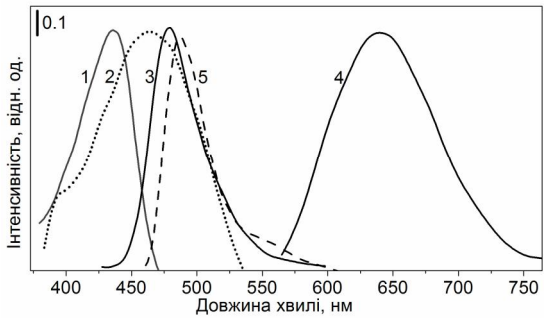

Рис. 1. Спектри поглинання (1, 2) і флуоресценції (3, 4, 5) етанольних розчинів кумарину С504 (1, 5), барвника ДСМ (2, 4), епоксиполімерної плівки з С504 (3).

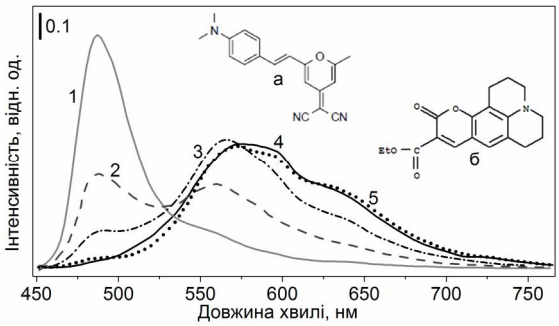

Рис. 2. Спектри флуоресценції епоскиполімерних плівок з концентрацією ДСМ $1{,}2\cdot10^{-6}$ – $9\cdot10^{-3}$ моль/л (1 - 1,2 мкмоль/л; 2 – 16 мкмоль/л; 3 – 130 мкмоль/л; 4 – 1,1 ммоль/л; 5 – 9 ммоль/л). Формули: (а) - ДСМ, (б) - С504.

більш довгохвильовій області (λ_{max} = 644 нм) відносно спектру кумарину 504 (λ_{max} = 480 нм). Стоксів зсув спектрів флуоресценції молекул ДСМ і кумарину 504 дорівнює 5517 і 1915 $см^{-1}$, відповідно. Положення максимумів спектрів поглинання і флуоресценції обох люмінофорів дозволяє зробити висновок, що в даній системі спостерігається ефективний перенос енергії від донора С504 до акцептора ДСМ.

Досліджено спектри флуоресценції сумішей даних люмінофорів у епоксиполімері: концентрація С504 у всіх зразках дорівнювала 10^{-4} моль/л, концентрацію ДСМ варіювали від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Аналіз спектрів флуоресценції, представлених на рис. 2, показує, чим вища концентрація ДСМ, тим більше інтенсивність смуги випромінювання в області 570 нм. При збільшенні концентрації ДСМ до 10^{-4} моль/л і більше, інтенсивність даної смуги надалі не змінювалася. При найвищій концентрації ДСМ у спектрі флуоресценції з'являється додаткова смуга з λ_{max}= 625 нм, походження якої можливо пояснити утворенням ексиплексів. Слід зазначити, що при

Таблиця 1

Енергії нижчих синглетних і триплетних рівнів і величина S-T-розщеплення (ΔE) для ππ- и nπ-рівнів досліджуємих хромофорів.

Молекула	$E_{S\pi\pi}$, $см^{-1}$	$E_{T\pi\pi}$ $см^{-1}$	$\Delta E_{(S-T)}\,\pi\pi$, $см^{-1}$	$E_{Sn\pi}$, $см^{-1}$	$E_{Tn\pi}$, $см^{-1}$	$\Delta E_{(S-T)}\,n\pi$, $см^{-1}$
кумарин	33719	21697	12022	30959	27515	3444
3,4-бензокумарин	33089	23562	9527	34962	32060	2902
кумарин 504	28022	18575	9447	28916	27331	1585

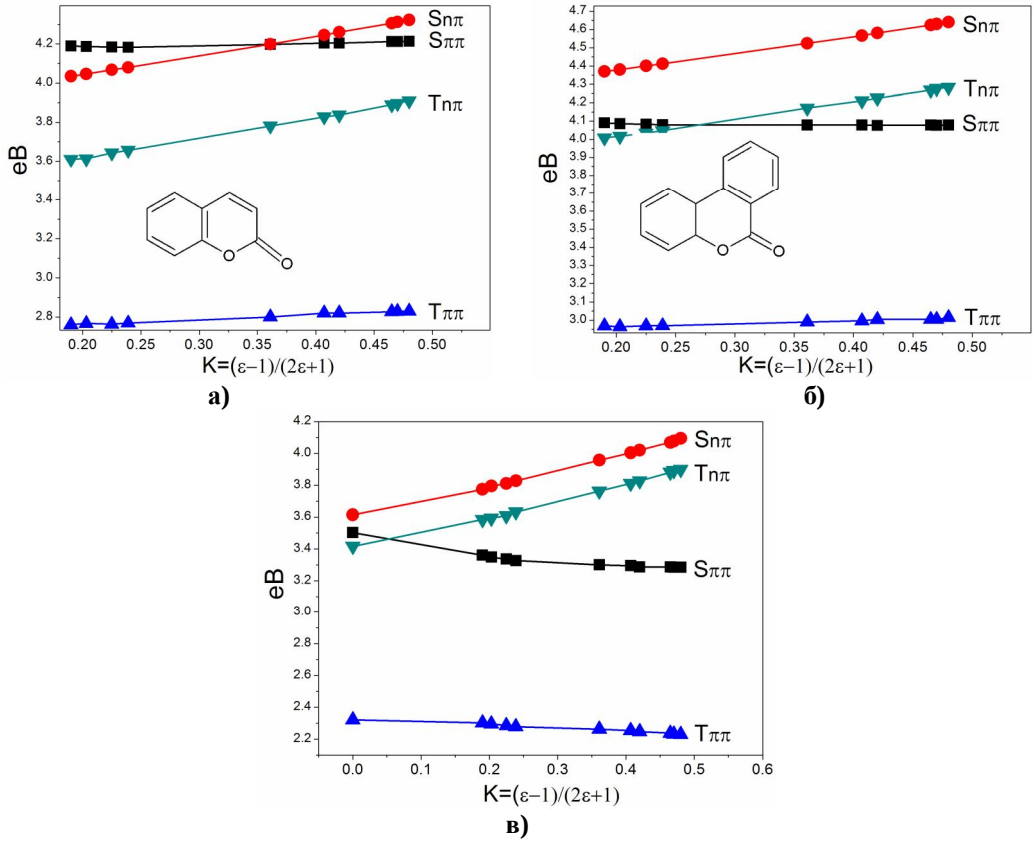

Рис. 3. Залежність енергії нижчих синглетних і триплетних рівнів кумарину (а), 3,4-бензокумарину (б) і кумарину С504 (в) від параметру полярності розчинника К-О.

найнижчій концентрації ДСМ (1,2 мкмоль/л), спектр флуоресценції композиції епоксиполімер-люмінофор (λ_{max} = 477,5 нм) близький до спектра флуоресценції С504 у етанолі (λ_{max} = 480 нм), з чого можна зробити висновок, що введення С504 у епоксиполімер практично не впливає на флуоресцентні характеристики барвника.

Для теоретичної інтерпретації властивостей люмінофорів у матрицях з різною величиною діелектричної проникності виконано квантово-хімічні розрахунки енергетичних характеристик модельного ряду сполук. Отримані результати представлені в таблиці 1. Як відомо, спектрально-люмінесцентні властивості люмінофорів визначаються відносним розташуванням нижчих електронно-збуджених станів різної орбітальної природи і мультиплетності. Одним з каналів безвипромінювальної дезактивації даного ряду сполук є ІКК, імовірність якої, крім природи нижчих синглетного і триплетного збуджених станів, визначається величиною енергетичного інтервалу між ними, збільшуючись при зменшенні величини S-T–розщеплення. Таким чином, величина ΔE між Sππ-рівнем і найближчим до нього триплетним рівнем nπ-природи для досліджуваних кумаринів визначає залежність флуоресценції від зовнішніх чинників.

Для встановлення ступеня впливу полярності розчинника на положення спектрів поглинання досліджуваних кумаринів і ДСМ використовували константу Кірквуда-Онзагера (ε-1)/(2ε+1). Діапазон полярності: 0,19 (гептан) – 0,48 (ацетонітрил). На рис. 3,(а-в) представлені графічні залежності зміни енергії нижчих синглетних і триплетних рівнів досліджуваних молекул як функція константи Кірквуда-Онзагера, які отримано в результаті розрахунку.

Енергетичні криві, представлені на Рис.3а, підтверджують експериментальні дані про відсутність флуоресценції у незаміщеного кумарину, тому що він має таку послідовність розташування енергетичних рівнів: S_0, $T1_{\pi\pi^*}$, $T_{2n\pi^*}$, $S_{1n\pi^*}$, $S_{2\pi\pi^*}$ і, відповідно до систематики молекул, належить до III спектрально-люмінесцентної групи [13]. Збільшення полярності розчинника супроводжується значним

збільшенням енергії nπ-рівнів (0,45 - 0,47 еВ), енергія нижчого $S_{\pi\pi}$-рівня не змінюється у всьому досліджуваному діапазоні полярності. Однак, у хлороформі (К-О 0,36), унаслідок збільшення енергії Snπ-рівня, спостерігається інверсія $S_{n\pi}$- і $S_{\pi\pi}$-рівнів, що приводить до зміни відносного положення енергетичних рівнів і переходу молекули в IV спектрально-люмінесцентну групу, але флуоресценції не спостерігається.

Збільшення полярності розчинника практично не впливає на положення синглетних і триплетних рівнів ππ-природи в молекулі 3,4-бензокумарина, у той час як енергія нижчого Snπ-рівня збільшується на 0,23 еВ, $T_{n\pi}$-рівня – на 0,43 еВ (рис. 3,б). Величина енергетичного інтервалу між $S_{\pi\pi}$- і $T_{n\pi}$-рівнями в гептані складає ~ 700 $см^{-1}$, у полярному ацетонітрилі збільшується до 1646 $см^{-1}$. Як випливає з представлених графічних залежностей, у неполярних і слабополярних розчинниках (К-О до 0,27) 3,4 - бензокумарин не флуоресціює, що зумовлено відносним положенням $S_{\pi\pi}$- і $T_{n\pi}$-рівнів і імовірністю протікання ІКК між ними. Вирішальне значення належить константі швидкості ІКК, яка має величину порядку 106 – 108 $с^{-1}$, якщо процес відбувається між станами однієї орбітальної природи (ππ- і ππ-), тобто має один порядок з константою флуоресценції (107 $с^{-1}$). Якщо процес ІКК здійснюється між електронними станами різної орбітальної природи (ππ- і nπ-), константа швидкості становить 1010 – 1011 $с^{-1}$, що призводить практично до повного зникнення флуоресценції [13]. Подальше збільшення полярності розчинника (К-О 0,27-0,48) призводить до інверсії енергетичних рівнів молекули 3,4-бензокумарину, головним чином за рахунок збільшення енергії $T_{n\pi}$-рівня, і появи флуоресценції. Аналізуючи розрахункові дані щодо положення спектру поглинання 3,4-бензокумарина при збільшенні полярності розчинника, слід відмітити незначний батохромний зсув (471 $см^{-1}$) при переході від газової фази до ацетонітрилу.

На відміну від розглянутих представників модельного ряду сполук, спектр поглинання С504 зазнає суттєвих змін, які проявляються у батохромному зсуві на 1748 $см^{-1}$ при переході від ізольованої молекули до полярного ацетонітрилу. Енергія синглетних і триплетних рівнів nπ-природи також значно збільшується (~ 4000 $см^{-1}$). Епоксиполімерна матриця, в яку вводили суміш барвників, має константу Кірквуда-Онзагера [14] близьку за величиною до константи К-О хлороформу (0,38). Порівняння положення розрахованих спектрів поглинання С504 у етанолі (λ_{max} = 377,5 нм) і хлороформі (λ_{max} = 375,65 нм) вказує на незначний гіпсохромний зсув (1,9 нм), що добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 1). Це може свідчити про незначний вплив полімерного середовища на спектрально-люмінесцентні властивості барвника.

Теоретичні розрахунки енергетичних характеристик молекули ДСМ показали, що спектр поглинання чутливий до полярності розчинника і, аналогічно спектру С504, зсувається батохромно на 1823 $см^{-1}$ при переході від газової фази до ацетонітрилу. Відмінною рисою даної молекули є наступне: нижчий синглетний рівень має ππ-природу й обумовлений одноелектронним переходом з 80→81 молекулярну орбіталь з великою силою осцилятора (1,2009). Оскільки основою для визначення орбітального типу збудженого електронного стану є інтенсивність ліній у вібронному спектрі, наступні десять переходів також ідентифіковані нами як ππ-переходи. Відповідно до розрахованих даних, синглетні і триплетні рівні nπ-природи відділені значним енергетичним інтервалом від S1-рівня і не можуть істотно вплинути на флуоресцентні характеристики молекули ні внаслідок збільшення полярності розчинника, ні при зміні температури.

Висновки

Таким чином, у представленій роботі виконано аналіз зміни спектрально-люмінесцентних характеристик модельних сполук ряду кумарину і ДСМ у залежності від природи розчинника. Результати цього аналізу з використанням уявлень, які складають основу систематики молекул по спектрально-люмінесцентним властивостях із залученням експериментальних даних про спектри поглинання і флуоресценції, а також результатів квантово-хімічних розрахунків дозволили адекватно інтерпретувати властивості вивчених барвників у епоксиполімерній матриці. Експериментально отримані композиції епоксиполімер-люмінофор (кумарин 504 і ДСМ) можуть бути ефективно використані в сцинтиляторах і люмінесцентних сонячних концентраторах. На підставі результатів квантово-хімічних розрахунків у багатьох випадках можливо теоретично прогнозувати властивості органічних люмінофорів у полімерній матриці і, таким чином, здійснювати вибір сумішей барвників для ЛСК.

Новикова Т. – здобувач;
Сахно Т. - доктор хімічний наук, професор;
Короткова І. - кандидат хімічних наук, доцент;
Барашков М.М. - доктор хімічний наук, професор;
Сахно Ю. - кандидат хімічних наук;
Іргібаєва І. - доктор хімічний наук, професор.

[1] Б.В. Гриньов, Т.В. Сахно, В.Г. Сенчишин. *Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери*. Харків. Інститут монокристалів. 575 с. (2003).

[2] А.О. Дорошенко. Физико-химические принципы создания высокоэффективных органолюминофоров с аномально высоким стоксовым сдвигом // *Теорет. и эксперим. химия*, **38**(3), с. 133-152 (2002).

[3] T.V. Sakhno, I.V. Korotkova, O.A. Khakhel′. A possible mechanism of coumarin derivatives fluorescence quenching // *Functional Materials,* **3**(4), pp.502-505 (1996).
[4] А.Н. Соловьев, В.И. Южаков, С.С. Васильев. О температурном тушении флуоресценции этанольных растворов кумаринов // *Опт. и спектр.*, **72**(1), с. 121-124 (1992).
[5] И.В. Короткова, Т.В. Сахно, Н.Н. Барашков. Температурная зависимость излучательных процессов в 3,4-бензокумарине // *Журн. физ. химии,* **71**(5), с. 861-863 (1997).
[6] S. Bakkialakshmi and T. Menaka. Physics study on the interaction of coumarin with β-cyclodextrin by absorption and fluorescence spectroscopy // *Recent Research in Science and Technology*, **2**(5), pp. 58-62 (2010).
[7] N. Boens, W. Qin, N. Basaric, J. Hofkens, M. Ameloot et. set. Fluorescence lifetime standarts for time and frequency domain fluorescence spectroscopy // *Anal. Chem.*, **79**, pp. 2137-2149 (2007).
[8] Sanjukta Nad, Manoj Kumbhakar and Haridas Pal. Photophysical Properties of Coumarin-152 and Coumarin-481 Dyes: Unusual Behavior in Nonpolar and in Higher Polarity Solvents // *J. Phys. Chem. A*, **107**, pp. 4808-4816 (2003).
[9] U. S. Raikar, V. B. Tangod, C. G. Renuka and B. M. Mastiholi. Dynamical behavior of coumarin compounds in alcohol solvents // *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, **4**(4), pp. 51-57 (2010).
[10] J.R. Mannekutia, B.G. Mulimani, S.R. Inamdar. Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of coumarin laser dyes: Evaluation of ground and excited state dipole moments // *Spectrochimica Acta Part A*, **69,** pp. 419-426 (2008).
[11] L. Liu, N. Barashkov, T. Novikova, C. Palsule, S. Gangopadhyay, W. Borst. Fluorescence studies on new epoxypolymer-dye compositions for ultrafast wavelength shifters // *Appl. Spectr.*, **50**(12), pp. 1545-1552 (1996).
[12] С.А. Гейдур. Оптически прозрачные эпоксидные полимеры. Экономика и производство // *Технологии, оборудование, материалы*, **73**(3), с. 54-58 (2003).
[13] Д.Н. Шигорин. К систематике молекул III. Систематика и эволюция спектрально-люминесцентных свойств молекул // *Журн. физ. химии*, **54**(8), с. 1920-1936 (1980).
[14] Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl, C. Wong. Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application // *J. of Appl. Polymer Science*, **83**, pp. 1084-1090 (2002).

T. Novikova[1], T. Sakhno[1], I. Korotkova[1], N. Barashkov[2],
Yu. Sakhno[1], I. Irgibaeva[3]

The Spectral Properties of Some Coumarins and Pirunes Dyes in Liquid Solvents and Cross-Linked Polymer Matrix

[1]*Academy of science of technological cybernetics of the Ukraine Poltava Department, Ukraine*
[2]*Micro-Tracers, Inc, Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States*
[3]*L.N. Gumilyov's Eurasian National University, Department of Chemistry, Astana, Kazakhstan*

The paper presents the experimental data and results of quantum-chemical calculations of energies characteristics of coumarins derivatives in ethanol solvents and epoxypolymer matrix. It is executed the effects of solvent polarity on absorption and fluorescence spectra of C504 and DCM by quantum-chemical calculations. The modeling results were compared with experimental data.

Key words: luminophors (C504, DCM), absorption and fluorescence spectra, Kirkwood-Onzager constant, quantum-chemical calculations.