

УДК 541.64:542.954:535.37

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

© 1993 г. С. А. Силинг, Е. И. Жеребкер, Е. М. Шилов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Поликонденсацией диаминов-люминофоров с ароматическими диальдегидами в N-метилпирролидоне получен ряд люминесцирующих полишиффовых оснований и исследовано влияние природы исходных мономеров на особенности протекания процесса синтеза. Измерен абсолютный квантовый выход люминесценции растворов полимеров и рассчитаны значения температуры стеклования для всех синтезированных полимеров. Установлена прямая корреляция между эффективностью люминесценции растворов полимеров и температурой стеклования как меры жесткости цепей.

Люминесцирующие материалы, основанные на использовании индивидуальных люминофоров, широко применяют в промышленности [1]. Однако в целом ряде случаев представляется весьма перспективной замена индивидуальных люминофоров полимерными. К существенным преимуществам полимеров с собственной люминесценцией перед индивидуальными люминофорами относятся высокая термо-, свето-, радиационная стойкость, способность удерживаться в полимерной матрице (ПС, ПММА, ПА) при жестких условиях эксплуатации вплоть до деструкции последней.

Одной из важнейших характеристик люминесцирующих полимеров является квантовый выход люминесценции их растворов  $\Phi$ . Как было показано нами ранее на примере люминесцирующих полишиффовых оснований (ПШО) [2], значение  $\Phi$  определяется жесткостью макромолекулы, а именно, с увеличением жесткости уменьшается вероятность безызлучательных потерь энергии и увеличивается  $\Phi$ . В то же время процесс образования ароматических ПШО в растворе в большинстве случаев сопровождается выпадением образующихся низкомолекулярных полимеров в осадок на ранних этапах синтеза, поскольку высокая жесткость резко ограничивает их растворимость в обычных органических растворителях. Исходя из того, что для практического использования люминесцирующих полимеров необходимо сочетание высокого  $\Phi$  с хорошей растворимостью в органических растворителях, целью настоящего исследования явилось установление взаимосвязи между строением полимеров, их растворимостью и эффективностью излучения растворов. В качестве мономеров в работе были использованы диамины-люминофоры с конденсированными ядрами и ароматические диальдегиды, что предопределило получение

макромолекул с большой термодинамической жесткостью.

Ограниченнная растворимость ароматических ПШО в обычных органических растворителях [3] обусловила выбор такого высококипящего полярного растворителя как N-метилпирролидон. Используемые в работе диамины являются низкоосновными, что определило необходимость проведения синтеза при повышенной температуре.

Реакция образования ПШО обратима [4], поэтому для достижения высокой степени завершенности процесса синтез проводили в вакууме (13.33 кПа) с удалением выделяющейся воды.

При исследовании влияния строения мономеров на протекание синтеза было обнаружено, что растворимость полимеров в реакционной смеси определяется строением элементарного звена. Так, например, полимер 6 (табл. 1) через 10 мин после начала синтеза выпадает в осадок и затем растворяется только в кислотах (серной и муравьиной). При замене терефталевого альдегида на 5,5'-метилен-бис-салициловый альдегид (полимер 4) продукт реакции остается растворимым в реакционной среде в продолжении всего синтеза, по-видимому, за счет уменьшения жесткости цепи, обусловленного введением мостиковой группы  $\text{CH}_2$ . Но после осаждения из реакционной смеси в осадитель полимер 4 частично теряет растворимость в органических растворителях: лишь 30 мас. % его растворимо в ДМФА и 40 - 50 мас. % - в N-метилпирролидоне. Полимер полностью растворяется только в кислотах. Так как нерастворимая в органических растворителях фракция, очевидно, является более высокомолекулярной, чем растворимая, было решено определить средневесовую молекулярную массу  $\bar{M}_w$  полимера 4, находящегося непосредственно в реакционной смеси. Для сравнения была определена мо-

молекулярная масса полимера после осаждения. Значение  $\bar{M}_w$  определяли из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [5, 6]. Для этого по окончании синтеза была отобрана проба и разбавлена N-метилпирролидоном до  $c = 1$  г/дл. Экспериментально найденное значение  $\bar{M}_w = 1.0 \times 10^4$ . Следует отметить, что присутствие в реакционном растворе незначительных количеств непрореагировавших мономеров (степень конверсии 80%) не оказывает большого влияния на величину  $\bar{M}_w$ , а приводит лишь к несущественному ее уменьшению. С учетом этого фактора истинное значение молекулярной массы полимера 4 может быть только выше экспериментально найденного.

Измерение молекулярной массы полимера 4 после осаждения проводили в ДМФА, поскольку низкое значение показателя преломления раствора

Таблица 1. Некоторые свойства люминесцирующих полишиффровых оснований

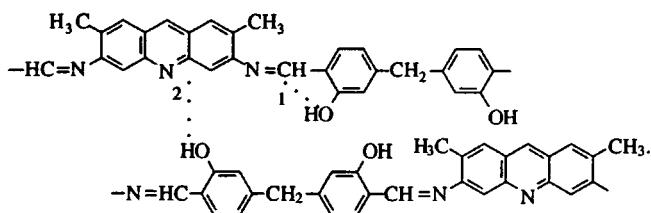
Полимер, №	Строение элементарного звена полимера	Растворимость в процессе синтеза	Растворимость*				$T_g$ , K
			МП	ДМФА	HCOOH	$H_2SO_4$	
1		Остается в растворе	p	p	p	p	417
2		Остается в растворе	p	p	p	p	432
3		Остается в растворе	p	п. р	p	p	456
4		Остается в растворе	п. р	п. р	p	p	467
5		Выпадает через 30 мин в осадок	н. р	н. р	п. р	p	470
6		Выпадает через 10 мин в осадок	н. р	н. р	p	p	499

\* p – полимер растворим, н. р – нерастворим, п. р – плохо растворим.

ра переосажденного полимера в N-метилпирролидоне  $\Delta\eta/\Delta c$  не позволило провести определение молекулярной массы в этом растворителе.  $M_w$  растворимой в ДМФА части составила  $5.0 \times 10^3$ .

Можно считать, что реакционная смесь представляет собой истинный раствор полимера, а в процессе осаждения вследствие большой термодинамической жесткости макромолекул высокомолекулярная часть в конденсированном состоянии образует упорядоченные, плотно упакованные структуры и перестает растворяться.

Исходя из данных о растворимости полимеров 4 и 6, можно было бы полагать, что растворимость любых ПШО на основе 5,5'-метилен-бис-салцилолового альдегида лучше, чем на основе терефталевого альдегида. Однако, как видно из табл. 1, полимер 5 растворим хуже, чем полимер 3. Он выпадает в осадок в процессе синтеза и полностью растворяется только в серной кислоте, в то время как полимер 3 растворим в органических растворителях. Это, очевидно, связано со специфическим строением люминофорного фрагмента, содержащего высокоосновный атом азота ( $pK_a = 9.8$ ) в акридиновом ядре 2,8-диамино-3,7-диметилакридина [7]. Кроме внутримолекулярной водородной связи (связь 1), характерной для ПШО на основе 5,5'-метилен-бис-салцилолового альдегида, имеет место конкурирующее межмолекулярное взаимодействие протона гидроксильной группы с атомом азота акридинового ядра (связь 2). Именно образование межмолекулярных водородных связей и является, по-нашему мнению, причиной нерастворимости данного полимера в органических растворителях



Как видно из табл. 1, полимеры 1 и 2 на основе родамина хорошо растворимы в органических растворителях вне зависимости от строения альдегидной компоненты. Вероятно, в этом случае основное влияние на растворимость оказывает объемистый боковой заместитель.

Известно, что температура стеклования  $T_g$  определяется жесткостью полимерной цепи [8] и, следовательно, должна согласовываться с растворимостью полимеров. В табл. 1 представлены рассчитанные по полуэмпирическим зависимостям [9] значения  $T_g$  и экспериментальные данные по растворимости соответствующих полимеров. Из табл. 1 следует, что полишиффовы основания теряют растворимость в органических

растворителях как в процессе синтеза (полимеры 5 и 6), так и после выделения полимеров из реакционной массы (полимеры 3 и 4) в соответствии с увеличением  $T_g$ .

Поскольку значения  $T_g$  могут быть рассчитаны по полуэмпирическим зависимостям, весьма интересным представлялось установление корреляции между значениями  $T_g$  (табл. 1) и эффективностью излучения растворов полимеров.

Эффективность излучения зависит не только от жесткости цепи, но и от значения  $\Phi$  мономера-флуорофора. Поэтому в качестве критерия эффективности люминесценции нами предложен параметр сравнительного квантового выхода  $\Phi_{cp}$ , который является соотношением абсолютного  $\Phi$  раствора полимера и соответствующего диамина-люминофора:

$$\Phi_{cp} = \frac{\Phi_{abc} \text{ полимера}}{\Phi_{abc} \text{ люминофора}}$$

Нами установлено, что для рассматриваемых полимеров наблюдается прямая корреляция между  $\Phi_{cp}$  и  $T_g$ . Так, полимер 1 с  $T_g = 417$  К имеет  $\Phi_{cp} = 76.2\%$ , а полимер 4 с  $T_g = 467$  К –  $\Phi_{cp} = 95\%$ . Достоинство данного подхода состоит в том, что он позволяет с определенной долей вероятности предсказывать возможную эффективность люминесценции раствора полимера с помощью достаточно простых расчетов  $T_g$ . Наряду с  $T_g$  можно, по-видимому, провести подобную корреляцию с любой другой величиной, связанной с жесткостью полимера, например, с величиной сегмента Куна [2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества получали и очищали по известным методикам. 5,5'-Метилен-бис-салциловый альдегид имел т. пл. 140 – 142°C (по лит. данным [10] 42°C); 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацен – т. пл. 310 – 312°C (по лит. данным [11] 313°C); 2,8-диамино-3,7-диметилакридин – т. пл. – 323 – 325°C (по лит. данным [12] 325°C).

Остальные реагенты (терефталевый альдегид и хлорид незамещенного родамина) были промышленного производства.

N-Метилпирролидон использовали после предварительной перегонки в вакууме над  $P_2O_5$ .

Полимер 1 синтезировали следующим образом. Навеску хлорида незамещенного родамина 0.5 г (0.00125 моль) растворяли в 15 мл N-метилпирролидона при нагревании до 140°C в токе инертного газа. После полного растворения диамина загружали 0.32 г (0.00125 моль) 5,5'-метилен-бис-салцилового альдегида. Поликонденсацию проводили при 140 – 150°C в течение 7 ч в токе инертного газа, в вакууме (13.3 кПа). По окончании поликонденсации реакционную смесь выливали в ацетон. Выпавший осадок отфильтровывали, про-

мывали ацетоном, переосаждали из N-метилпирролидона в смесь серный эфир : этиловый спирт = 2 : 1 (по объему). Продукт сушили в вакууме. Выход полимера 82%. Вычислено, %: С 71.61; Н 3.92. C<sub>35</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl. Найдено, %: С 70.11; Н 3.97.

Полимеры 2 - 6 (табл. 1) получали аналогично. В случае выпадения осадка (полимеры 5 и 6), осадок отфильтровывали и промывали ацетоном и спиртом, сушили в экскаторе над H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в вакууме.

Средневесовую молекулярную массу определяли из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге марки 3180 фирмы МОМ [5, 6].

Расчет температуры стеклования проводили по формуле

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i (a_i \Delta V_i + b_i)},$$

где  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера;  $a_i$  – набор инкрементов, учитывающих влияние слабого межмолекулярного взаимодействия на температуру стеклования;  $b_i$  – набор инкрементов, учитывающих вклад сильного специфического взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и т.д.) [9].

Измерение квантового выхода люминесценции осуществляли на установке с интегрирующей сферой по методу [13]. Влияние реабсорбции и вторичного излучения на вид спектров люминесценции и величину квантового выхода люминесценции учитывали по методу [14]. Относительная

погрешность измерения абсолютной величины квантового выхода люминесценции не превышала 5%. Концентрации растворов исследуемых соединений в N-метилпирролидоне составляли 10<sup>-4</sup> моль/л.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.
2. Силинг С.А., Ронова И.А., Мадий В.А., Жеребкер Е.И., Борисевич Ю.Е., Виноградова С.В., Кизель В.А., Резниченко В.А., Кокин В.Н. М., 1992. 12 с. – Деп в ВИНТИ. 10.06.92, № 1903.
3. Morgan P.V., Kwolek S.L., Pletcher T.C. // Macromolecules. 1987. V. 20. N. 4. P. 729.
4. The Chemistry of Carbonyl Group / Ed. by Patai S. London; New-York; Sidney; Toronto: Intersci. Publ., 1966. P. 601.
5. Archibald W.J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. N. 4. P. 362.
6. Archibald W.J. // J. Phys. Coll. Chem. 1947. V. 51. N. 5. P. 1204.
7. Acheson R.M. Acridines. New-York; London: Intersci. Publ., 1956. P. 409.
8. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
9. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
10. Marvel C.S., N-Taköoy // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 20. N. 22. P. 6000.
11. Etienne F., Arcos J.C. // Bull. Soc. Chem. France. 1951. N. 8. P. 724.
12. Gupta V.S., Kraft S.C., Samuelson J.S., Mays R.L. // J. Chromatogr. 1967. V. 26. N. 1. P. 158.
13. Галанин М.Д., Кутъенков А.А., Сморчков В.Н., Тимофеев Ю.П., Чижикова З.А. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 4. С. 683.
14. Arbeloa I.L. // J. Photochem. 1980. V. 14. N. 2. P. 97.

## Some Specific Features the Synthesis of Luminescent Polymeric Schiff Bases

S. A. Siling, E. I. Zherebker, and E. M. Shilov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – A number of luminescent polymeric Schiff bases were prepared by condensation polymerization of luminophoric diamines with aromatic dialdehydes in N-methylpyrrolidone. Specific features of the synthetic procedure as affected by the nature of the starting reagents were examined. The absolute quantum yield of polymer solution luminescence was measured, and the glass transition temperatures were calculated for all the polymers synthesized. The luminescence efficiency of polymer solutions was found to directly correlate with the glass transition temperature of the polymers, which may be regarded as a measure of the chain stiffness.