

УДК 541.64.535.5

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННОГО ОЛИГОУРЕТАНА С КОНЦЕВЫМИ АЗОМЕТИНСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 1996 г. М. В. Курик*, В. В. Шевченко**, В. А. Шрубович**, Л. И. Цикора*

* Институт физики Национальной академии наук Украины
252028 Киев, пр. Науки, 46

** Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

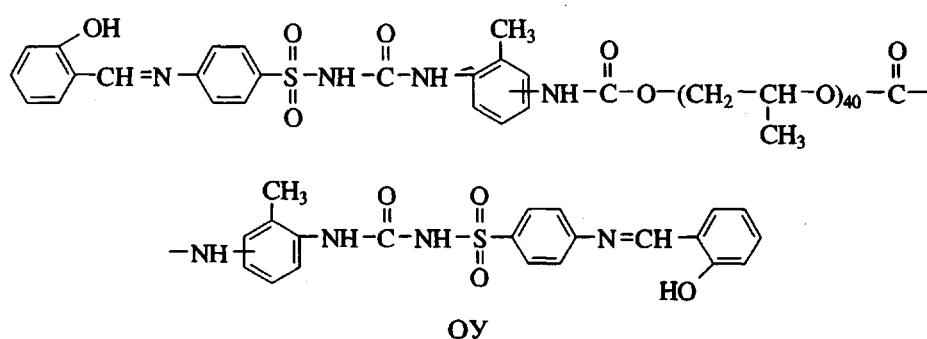
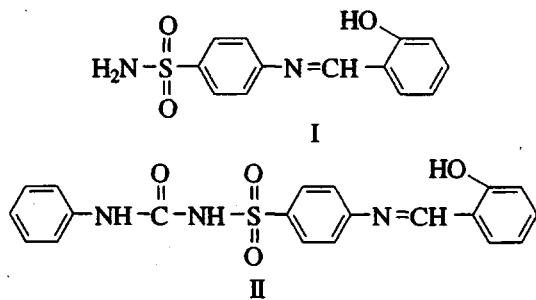
Поступила в редакцию 24.12.95 г.

Синтезированы сегментированный олигоуретан, содержащий на концах гибкой неполярной цепи полярные фрагменты на основе 2-гидроксибензилиденового производного 4-сульфамидаанилина, а также модельные азометинсодержащие соединения. Исследованы электронные спектры поглощения и люминесценции синтезированных соединений; установлено влияние структуры соединений типа образца (раствор, твердый слой) на оптические свойства. Показано, что спектры поглощения и люминесценции олигоуретана определяются его молекулярной структурой; данное соединение является органическим люминофором со средней квантовой эффективностью излучения.

В связи с развитием исследований по молекулярной и биомолекулярной электронике существенно возрастает интерес к изучению физических свойств амфи菲尔ных соединений, нахождению корреляции между молекулярной структурой и свойствами этих соединений, созданию на их основе элементов молекулярной электроники [1–3]. Это стимулирует развитие исследований в области синтеза и изучения свойств функционализированных амфи菲尔ных соединений, среди которых большой интерес представляют разрабатываемые нами бианкерные ПАВ олигомерного типа [4, 5]. В частности, большие возможности для введения функциональных групп различной химической природы представляют бианкерные ПАВ на основе сегментированных олигоуретанов (ОУ). Эти соединения содержат в своем составе гибкие неполярные цепи и жесткие полярные группы на концах цепей, что обусловливает различия в межмолекулярных взаимодействиях и

молекулярных колебаниях [6]. Поэтому при введении в состав сегментированных ОУ хромофоров можно ожидать проявления этими соединениями характерных оптических свойств.

В настоящей работе синтезированы соединения, содержащие в качестве хромофора азометиновые группы: соединение I, сегментированный ОУ на его основе, и соединение II, моделирующее концевой фрагмент ОУ, общие формулы которых имеют вид



Кроме того, нами проведено сравнительное исследование спектров поглощения и люминесценции полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный 4-салицилиденаминобензольсульфамид (I) получали по следующей методике. К 23.7 г 4-аминобензольсульфамида, растворенного при нагревании в 160 мл спирта, прибавляли 16.8 г салицилового альдегида. Раствор выдерживали при 50–60°C в течение 1 ч. При охлаждении до комнатной температуры выпадали кристаллы желтого цвета, которые перекристаллизовывали из спирта. Выход 97%. $T_{пл} = 211\text{--}212^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: N 19.27; C 11.41.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

вычислено, %: N 10.14; C 11.60.

N-(салицилиденаминофениленсульфо)-N'-фенилмочевину (II) синтезировали следующим образом. 1.3 г соединения I смешивали с 1.3 г триэтиламина и полученную смесь растворяли в 10 мл воды при небольшом нагревании. К полученному оранжевому раствору соли соединения I после охлаждения прибавляли при перемешивании 0.6 г раствора фенилизоцианата в 2 мл ацетона, при этом раствор приобретал желтую окраску. После непродолжительного выдерживания при комнатной температуре раствор упаривали досуха, и сухой остаток перекристаллизовывали несколько раз из спирта. Выход 76%. $T_{пл} > 230^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: N 10.51; C 7.90.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$

вычислено, %: N 10.63; C 8.10.

ОУ синтезировали по методике [7] в две стадии. Сначала взаимодействием олигооксипропиленгликоля ($M = 2300$) с двукратным мольным избытком толуилендиизоцианата (смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 65 : 35) при 100°C получали изоцианатный преполимер с $M = 2700$. На второй стадии 11.5 г изоцианатного преполимера, растворенного в 10 мл диоксана, обрабатывали раствором 2.4 г соединения I в смеси 5 мл ДМФА и 2.5 мл триэтиламина. После окончания экзотермической реакции образовавшийся желтый раствор упаривали досуха и полученное вещество пересаждали несколько раз из спиртового раствора водой. Выход ОУ составил 94%, его ММ по данным ИТЭК равна 3470.

Для спектральных исследований синтезированные вещества растворяли в спирте и из полученных растворов формировали твердые слои на

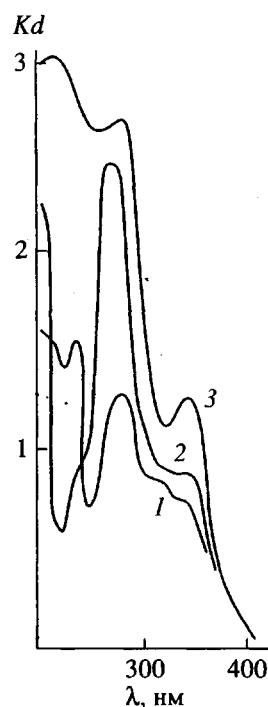


Рис. 1. Спектр поглощения растворов соединений I (1), II (2) и ОУ (3) в спирте. Kd – оптическая плотность (K – коэффициент поглощения, d – толщина образца).

кварцевой подложке; толщина пленок находилась в пределах 10–50 мкм. Пленки соединений I и II имели кристаллическую структуру, а ОУ – аморфную. Спектры поглощения измеряли на двухлучевом спектрометре типа 356 ("Hitachi", Япония). Спектры люминесценции регистрировали с помощью фотоэлектрической установки, созданной на базе монохроматора SPM-2 ("Carl Zeiss", Jena, ГДР). Возбуждение люминесценции проводили под углом 45° к образцу, используя ртутную лампу и фильтр, пропускающий излучение с длиной волны 365 нм. Интенсивность люминесценции определяли с учетом спектральной чувствительности установки. При этом реабсорбцию и рассеяние света не учитывали, так как исследование проводили на тонких пленках. Все измерения спектров поглощения и люминесценции выполняли на воздухе. За это время в спектрах люминесценции не обнаружено химических изменений образцов под действием УФ-излучения. Люминесценцию наблюдали при 300 и 77 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из приведенной формулы, ОУ имеет в своем составе гибкую неполярную часть, образованную олигооксипропиленгликолем, на обоих концах которой расположены жесткие полярные сегменты, содержащие азометиновые группы.

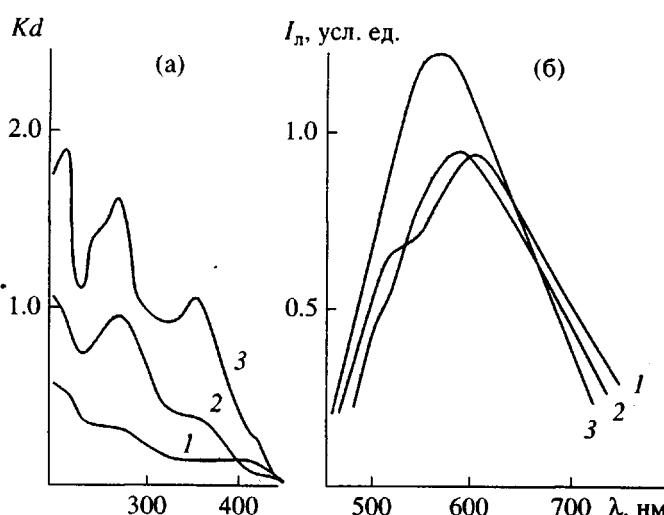


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) пленок соединений I (1), II (2) и ОУ (3). I_d – интенсивность люминесценции.

Спектры поглощения растворов в спирте (концентрация 10^{-2} моль/л) и твердых пленок синтезированных соединений приведены на рис. 1 и 2а. Структура спектра поглощения практически одинакова во всех случаях. Спектр состоит из трех полос при 235, 260–265 и 340 нм соответственно, интенсивность которых падает с ростом длины волны. Наблюдается только усиление поглощения в области 235–340 нм при переходе от соединений I и II к ОУ и незначительное смещение полос в длинноволновую область. Аналогичные изменения характерны для твердых пленок (рис. 2а), только при переходе от растворов к пленкам интенсивность полос понижается в ~3 раза и спектр смещается в длинноволновую область на 10 нм. В спектре поглощения пленки ОУ появляется новая полоса с максимумом 240 нм. Отметим также, что ОУ, нанесенный механическим способом на кварцевую подложку, имеет полосы поглощения, совпадающие по положению с полосами соединения II.

Более существенные изменения наблюдаются в спектрах люминесценции (рис. 2б). При переходе от соединений I и II к ОУ изменяется структура спектров и в 4 раза увеличивается интенсивность полос. Полосы люминесценции значительно более широкие по сравнению с полосами поглощения. В спектре люминесценции соединения I наблюдаются две полосы с максимумами 590 и 570 нм соответственно. Понижение температуры до 77 К приводит к смещению полос люминесценции в длинноволновую область на 50 нм и к увеличению интенсивности люминесценции почти в 4 раза. Большие значения полуширины полос люминесценции, стокового сдвига спектра погло-

щания и люминесценции, по-видимому, могут быть доказательством эксимерной природы полосы излучения. Эксимеры в исследованных соединениях имеют смешанную природу, так как являются результатом взаимодействия возбужденных и невозбужденных молекул. Полоса люминесценции у ОУ шире, чем у соединения II. Это свидетельствует о том, что данная полоса обусловлена межмолекулярными и внутримолекулярными колебаниями, набор которых в ОУ существенно шире. Таким образом, оптические спектры поглощения и люминесценции определяются в первую очередь молекулярной структурой ОУ.

Полученные результаты позволяют заключить, что синтезированный амфи菲尔ный ОУ с концевыми азометиновыми фрагментами является органическим люминофором со средней квантовой эффективностью излучения. Такое амфи菲尔ное соединение, вероятно, наряду с возможностью использования в качестве модельного соединения для молекулярной электроники может представлять интерес и в качестве люминесцентной метки при изучении различных биологических структур в молекулярной биологии и медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugi M. // Thin Solid Films. 1987. V. 52. № 4. P. 305.
2. Mehzing M., Sixi H. // Lect. Notes Sci. 1987. V. 253. № 1. P. 11.
3. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Перенос, захват, спиновые эффекты / Под ред. Силиньша Э.А. Рига: Зинатне, 1992. С. 322.

4. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шрубович В.А., Шевченко В.В. // Докл. АН УССР. 1984. № 10. С. 41.
5. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шевченко В.В., Шрубович В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 562.
6. Липатов Ю.С., Цукрук В.В., Дмитрук Н.В., Шиллов В.В., Шевченко В.В., Поляцкова Н.В. // Колл. журн. 1984. Т. 46. № 4. С. 691.
7. Рябов С.В., Шрубович В.А., Шевченко В.В., Лаптий С.В. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 6. С. 654.

Optical Properties of Segmented Oligourethane with Azomethine Terminal Fragments

M. V. Kurik*, V. V. Shevchenko**, V. A. Shrubovich**, and L. I. Tsikora*

*Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauki 46, Kiev, 252028 Ukraine

**Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—Segmented oligourethane containing polar fragments based on 2-hydroxybenzylidene derivative of sulfanilamide at the ends of a flexible nonpolar chain and model azomethine compound were synthesized. Electronic absorption spectra and luminescence spectra of the synthesized compounds were studied. The state of the sample (solution, solid layer) was demonstrated to affect the optical properties. It was found that the absorption and luminescence spectra of oligourethane are controlled by its molecular structure. The synthesized compound is an organic luminophore with moderate quantum efficiency.