

УДК 541.64:535.37

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЦИНК-5-(4-ВИНИЛФЕНИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИРИНА С МЕТИЛМЕТАКАРИЛАТОМ<sup>1</sup>

© 1997 г. В. Ф. Разумов\*, А. Г. Иванченко\*, А. Д. Помогайло\*,  
И. С. Волошановский\*\*, А. И. Кузав\*\*

\*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\*Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова  
270000 Одесса, ул. Петра Великого, 2

Поступила в редакцию 03.04.97 г.  
Принята в печать 16.07.97 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов сополимеров цинк-5-(4-винилфенил)-10,15,20-трифенилпорфирина с метилметакрилатом с различным содержанием порфириновых групп. Показано, что в спектрах поглощения сополимеров появляется новая длинноволновая полоса, интенсивность которой зависит от состава сополимера, а квантовый выход флуоресценции уменьшается с увеличением мольной доли порфириновых групп.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, содержащие в боковой цепи порфирины и их металлокомплексы, известны давно [1].

В последние годы были разработаны эффективные методы получения порфирины содержащих полимерных макромолекул путем радикальной гомополимеризации порфирины содержащих мономеров или их сополимеризации с другими мономерами. Например, недавно были описаны продукты радикальной гомополимеризации тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов, содержащих акрилоокси- или метакрилооксиметиленовую группы в фенильном кольце [2, 3], а также акрилооксиметиленовую группу в пиррольном кольце [4]. В работах [5, 6] был предложен сравнительно простой метод получения мономеров тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов, содержащих виниловую группу либо в одном из фенильных колец, либо в пиррольном кольце порфиринового цикла.

Такие мономеры не способны к гомополимеризации из-за стерических затруднений, но сравнительно хорошо сополимеризуются с метилметакрилатом или стиролом [6, 7].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09089).

В настоящей работе проведены спектрально-люминесцентные исследования растворов сополимеров цинк-5-(4-винилфенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (I) с метиловым эфиром метакриловой кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрально-люминесцентные исследования проводили при комнатной температуре в среде хлороформа с четырьмя образцами сополимеров I, отличающихся друг от друга исходным соотношением мономеров на стадии проведения их синтеза (таблица). Синтез и основные характеристики мономеров описаны в работах [5, 6], а условия проведения сополимеризации и некоторые характеристики полимерных продуктов приведены в работе [6].

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ на приборе "Waters-200", снабженном стирогелевыми колонками с пределами по эксклюзии  $10^3$ , 500 и 200 Å (Set A) и  $3 \times 10^3$ ,  $3 \times 10^4$  и  $3 \times 10^5$  Å (Set B). Калибровочную зависимость получали с использованием монодисперсных ПС-стандартов фирмы "Waters".

Спектры поглощения исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре "Specord M-40", а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре

## Основные характеристики сополимеров I

Исходное массовое соотношение ZnTPP : MMA	Мольная доля порфирина в исходной смеси	Мольная доля порфирина в сополимере		Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$M_z \times 10^{-3}$	Среднее число звеньев полимерной цепи $\mu$	Среднее число порфириновых групп в цепи	Среднее расстояние между порфириновыми группами $l$ , нм
		данные работы [6]	данные настоящей работы								
1 : 10	0.015	0.0166	0.024	45	24.0	41.0	1.70	91.0	210	5.0	0.97
1 : 5	0.034	0.0313	0.043	43	16.0	31.0	1.94	71.0	127	5.5	0.72
1 : 2	0.068	0.0492	0.104	48	13.3	26.9	2.02	72.4	82	8.5	0.47
1 : 1	0.124	0.0566	0.194	53	6.7	12.3	2.40	29.3	31	6.0	0.34

СДЛ-2. Возбуждение флуоресценции производили ксеноновой лампой ДКСШ-200, при этом монохроматором возбуждения МДР-12 выделяли полосу спектральной ширины 4 нм в области максимума  $Q$ -полосы спектра поглощения исследуемых сополимеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены молекулярно-массовые характеристики исследуемых сополимеров. Анализ показывает четкую тенденцию к уменьшению среднечисленных молекулярных масс  $M_n$  при повышении концентрации винилпорфиринового

мономера в реакционной смеси. Как отмечено ранее [7], это связано с тем, что присоединение винилпорфиринового мономерного звена к растущей цепи ведет к ее псевдомолекулярному обрыву. Так как общий выход продуктов сополимеризации зависит от состава реакционной смеси, возникает проблема определения относительной доли порфириновых молекул в конечном сополимере. Авторы работы [6] определяли эту величину спектрофотометрически по оптической плотности в максимуме полосы Соре, считая, что коэффициент экстинкции порфирина в сополимерах такой же, как в исходном винилпорфириновом мономере. Однако, как видно из рис. 1, спектр поглощения порфирина заметно изменяется при переходе от

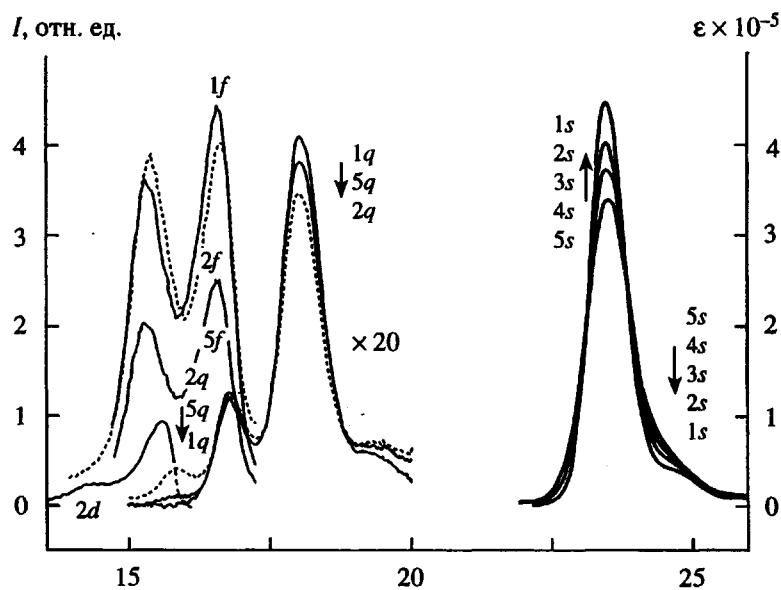


Рис. 1. Спектры поглощения (индексы  $s$  и  $q$ ) и флуоресценции (индексы  $f$ ) мономера (1) и сополимеров (2–5), обозначены в порядке возрастания мольной доли порфирина) в хлороформе. Спектр флуоресценции СПМ (1 : 10) при возбуждении в длинноволновой полосе  $\nu = 15800 \text{ см}^{-1}$ , приписываемый димеру, обозначен  $2d$ .

мономера к сополимеру. Происходит довольно значительное уширение полосы Соре, а в *Q*-области спектра появляется новая длинноволновая полоса ( $\nu = 15800 \text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которой зависит от состава исходной смеси. Интересно, что аналогичные изменения наблюдаются для гомополимеров металлокомплексов 5-[4-(акрилоксифенил)]-10,15,20-трифенилпорфирина [3] и 2-акрилоксиметилен-5,10,15,20-трифенилпорфирина [4], причем коэффициент экстинкции в максимуме полосы Соре гомополимеров уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с мономером, в то время как максимум *Q*-полосы изменяется в пределах 10–20%. В связи с этим для определения мольной доли порфириновых групп в сополимерах спектрофотометрическим методом желательно учитывать эти изменения. Однако из-за того, что форма спектра поглощения зависит от состава сополимера, значение коэффициентов экстинкции в максимумах полос поглощения порфирина для сополимера также будет зависеть от состава. Если исходить из того, что изменение спектра поглощения обусловлено взаимодействием молекул порфирина, принадлежащих одной макромолекуле, и при этом сохраняется интеграл спектра поглощения в области Соре и в *Q*-области, значение коэффициента экстинкции порфирина в сополимерах можно определить путем соответствующей перенормировки спектра поглощения (рис. 1).

В таблице можно сравнить результаты расчета мольной доли порфирина в сополимерах, взятые из работы [6], т.е. по полосе Соре без учета зависимости коэффициентов экстинкции от состава, и результаты настоящей работы, полученные по *Q*-полосе с учетом зависимости коэффициента экстинкции от состава сополимера. Зная среднюю мольную долю порфирина  $x$  в сополимере и среднечисленную массу  $\bar{M}_n$ , можно рассчитать среднее число звеньев полимерной цепи  $\mu$  и соответственно среднее число молекул порфирина на одну макромолекулу (таблица). В зависимости от состава сополимера среднестатистическое число порфириновых групп в отдельной макромолекуле может изменяться в пределах от 5 до 8, и при этом соответственно изменяется и среднее расстояние между ними.

Структуру макромолекулы сополимера можно представить в виде гибкой нити, которая в пространстве запутывается в нерегулярный статистический клубок [8]. К этой нити случайным образом присоединено несколько молекул порфирина, причем, как следует из данных таблицы, среднестатистическое расстояние между точками присоединения порфириновых групп  $l \sim r_0 x^{1/2}$  (длина С–С-связи

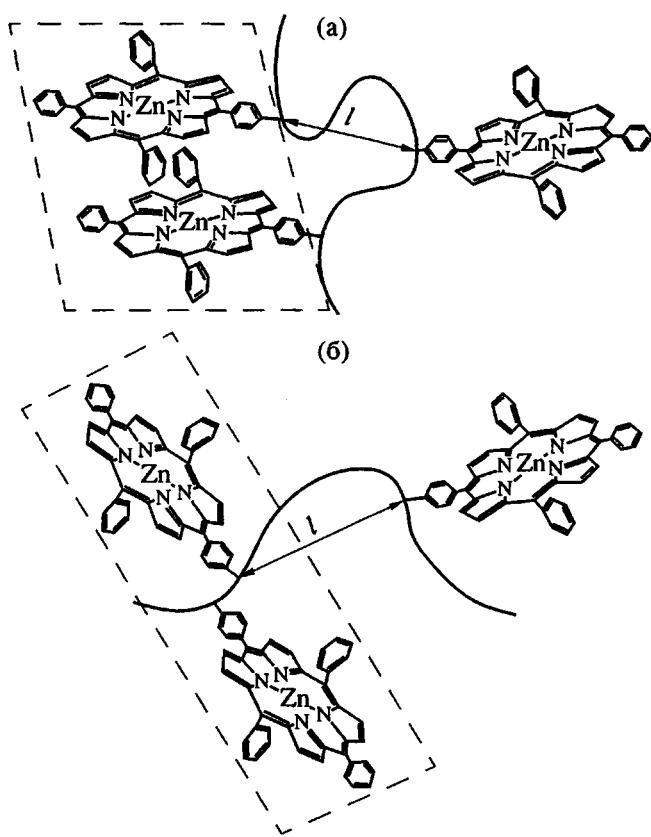
$r_0$  принятая 0.15 нм) находится в пределе 0.4–1.0 нм, т.е. сравнимо с размером самой молекулы порфирина. Исходя из этой структурной модели, можно предположить, что в отдельно взятой макромолекуле соседние порфириновые группы могут случайным образом образовывать димерные комплексы или даже ассоциаты более высокого порядка.

В литературе неоднократно обсуждали спектрально-люминесцентные характеристики молекулярных димеров порфиринов [9–15]. Особенность электронных спектров поглощения и люминесценции димеров порфирина состоит в том, что их изменения по отношению к спектрам мономеров весьма разнообразны. Это свидетельствует о том, что от структуры димеров сильно зависят их спектрально-люминесцентные свойства. В общем виде задача интерпретации электронных спектров димеров представляется довольно сложной, несмотря на то, что за последние 20 лет было предложено несколько подходов [9, 16–19]. Наверное, наиболее эффективным подходом является применение квантово-химических расчетов [9, 19]. В случае такого сложного нерегулярного агрегата, состоящего из нескольких молекул порфирина, каким являются исследуемые в работе сополимеры, трудно рассчитывать на однозначную интерпретацию наблюдаемых экспериментальных фактов.

Из рис. 1 видно, что интенсивность новой длинноволновой полосы в спектре поглощения сополимера уменьшается, одновременно наблюдается уменьшение квантового выхода флуоресценции с увеличением мольной доли порфирина в сополимере. Известно, что в растворах уменьшение квантового выхода флуоресценции с увеличением концентрации люминофора связывают с образованием нелюминесцирующих димеров [20], у которых переходы между нижним возбужденным и основным состояниями запрещены по симметрии. Поэтому такой димер с большой вероятностью теряет свое возбуждение безызлучательно за счет внутримолекулярного электронно-колебательного взаимодействия или взаимодействия со средой. Таким образом, можно предположить, что уменьшение квантового выхода флуоресценции и интенсивности длинноволновой полосы в спектрах поглощения сополимеров с увеличением мольной доли порфирина имеют одну природу, связанную с увеличением доли таких конформаций сополимера, которые ведут к образованию нелюминесцирующих димеров.

Действительно, как показано на рис. 1, спектр флуоресценции раствора при возбуждении в области новой длинноволновой полосы ( $\nu = 15800 \text{ см}^{-1}$ ) существенно отличается от спектра флуоресценции мономера и спектра флуоресценции сополимера при возбуждении в максимуме *Q*-полосы

( $\nu = 18000 \text{ см}^{-1}$ ). Это свечение можно предположительно приписать флуоресценции димера, образованного двумя соседними молекулами порфирина, дипольные моменты переходов которых имеют противоположные направления, а сами молекулы сдвинуты относительно друг друга в параллельных плоскостях. Именно такая структура димера соответствует разрешенному переходу из нижнего возбужденного состояния, т.е. такой димер может обладать флуоресценцией. С увеличением мольной доли порфириновых групп в сополимере увеличивается вероятность образования нелюминесцирующих димеров, как это схематически показано ниже.



Здесь  $l$  – среднестатистическое расстояние между точками присоединения соседних порфириновых групп к полимерной цепи: а – случай образования нефлуоресцирующего димера, б – случай образования флуоресцирующего димера.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что в спектрах поглощения сополимеров появляется новая длинноволновая полоса, интенсивность которой уменьшается с увеличением мольной доли порфириновых звеньев в сополимере, при этом квантовый выход флу-

оресценции сополимера уменьшается. Анализ показывает, что эти закономерности имеют одну природу, связанную с увеличением вероятности таких конформаций, которые ведут к образованию нелюминесцирующих димеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
- Kamachi M., Cheng X.S., Kida T., Kajiwara A., Shibasaki M., Nagata S. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2665.
- Watanabe M., Cheng X.S., Harada A., Kamachi M., Nakajima H., Mori W., Kishita M. // Polym. J. 1989. V. 21. № 8. P. 1109.
- Aota V., Fujii H., Harada A., Kamachi M. // Chem. Lett. 1990. № 5. P. 823.
- Киценко Н.А., Ишков Ю.В., Волошановский И.С., Алиев З.Г., Помогайло А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1827.
- Voloshanovskii I.S., Kitsenko N.A., Ishkov Yu.V., Merz A. // Ukr. Polym. J. 1995. V. 4. № 1/2. P. 50.
- Помогайло А.Д., Бравая Н.М., Разумов В.Ф., Волошановский И.С., Киценко Н.Ф., Березовский В.В., Кузав А.И., Иванченко А.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2922.
- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
- Кузьминский В.А., Соловьев К.И., Цвирко М.П. // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применения / Под ред. Ениколопова Н.С. М.: Наука, 1987.
- Бривина Л.П., Гинзбург С.Ф., Пономарева Г.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 29. № 4. С. 691.
- Дворников С.С., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 5. С. 798.
- Gouterman M., Holten D., Lieberman E. // Chem. Phys. 1977. V. 25. № 1. P. 139.
- Cowan J.F., Sanders J.K.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1987. № 12. P. 2395.
- Brookfield R.L., Ellul H., Harriman A., Porter G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1986. V. 82. № 2. P. 219.
- Eriksson S., Kallebring B., Larsson S., Martensson J., Wannerstrom O. // Chem. Phys. 1990. V. 146. № 1. P. 165.
- Fulton R.L., Gouterman M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 8. P. 2280.
- Freed K.F. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3130.
- Hunter Ch.A., Sanders J.K.M., Stone A.J. // J. Chem. Phys. 1989. V. 133. № 2. P. 395.
- Burshtein J.Ya., Bagatur'yants A.A., Al'fimov M.V. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 239. № 2. P. 195.
- Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: МГУ, 1989.

**Spectral-Luminescence Properties of Zinc****5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-Methyl Methacrylate Copolymers****V. F. Razumov\*, A. G. Ivanchenko\*, A. D. Pomogailo\*, I. S. Voloshanovskii\*\*, and A. I. Kuzaev\****\* Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia**\*\* Mechnikov State University,  
ul. Petra Velikogo 2, Odessa, 270000 Ukraine*

**Abstract**—The spectral-luminescence properties of solutions of zinc 5-(4-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-methyl methacrylate copolymers with various content of porphyrin groups were studied. It was shown that a new long-wave band appears in the absorption spectra of the copolymers, the intensity of which depends on the copolymer composition, and the quantum yield of fluorescence decreases with increase in the molar fraction of porphyrin groups.