

УДК 535.37

Синтез и особенности спектральных свойств пиренсодержащих полимеров на основе поливинилового спирта

Т.В. Сахно¹, И.В. Короткова², Н.Н. Барашков³, Ю.Э. Сахно¹

¹Полтавский университет экономики и торговли

3, Коваля, Полтава, 36009, Украина

²Полтавское отделение академии наук технологической кибернетики Украины

86, Маршала Бирюзова, Полтава, 314039, Украина

³Micro-Tracers, Inc, Department of R&D

San Francisco, CA, 94124, United States

Проведено исследование пиренсодержащих полимеров на основе поливинилового спирта методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии в растворах и пленках. Исследована зависимость соотношения интенсивности эксимерной и мономерной флуоресценции от молекулярной массы пиренсодержащего полимера, концентрации водных растворов полимера и вязкости используемой смеси растворителей. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с результатами квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: пиренсодержащие полимеры, хромофорные фрагменты, эксимерная флуоресценция.

В настоящее время в литературе широко представлены работы, в которых показана возможность использования пирена и его производных (непосредственно и путем создания на их основе флуоресцентных проб и меток, нанесения на поверхность наночастиц) как эффективного метода изучения кинетики, структуры полимеров, в том числе и биологических объектов [1–4]. Формально все работы, основанные на измерении флуоресценции, можно разделить на две большие группы: исследование собственной флуоресценции объекта; введение в объект специального флуоресцирующего метчика, позволяющего следить за состоянием объекта [5]. Вообще говоря, собственной флуоресценцией обладают далеко не все природные молекулярные системы. К флуоресцирующим природным соединениям можно отнести природные красители, некоторые аминокислоты (триптофан и тирозин) и содержащие их белки, кофакторы, витамины (рибофлавин). И, хотя, использование собственной флуоресценции позволяет изучать молекулярную систему без каких-либо нарушений ее структуры, введение флуоресцентного зонда или метчика, в ряде случаев, дает больше информации об изменении не только структуры исследуемых объектов, но и процессов, протекающих в них. Следует отметить, что, несмотря на широкое использование флуоресцентных метчиков, их число, в общем, не очень велико, или, в ряде случаев, они не полностью отвечают

поставленным задачам исследования. Особую ценность имеют такие, которые не флуоресцируют в растворенном состоянии и начинают флуоресцировать только после связывания с изучаемой системой. Для использования в качестве зондов при исследовании биологических объектов, на наш взгляд, могут представлять интерес водорастворимые люминесцирующие полимеры. Полимерная структура таких зондов определяет их повышенную, в сравнении с низкомолекулярными люминофорами, избирательную способность к связыванию отдельными компонентами клеток.

В данной работе в качестве модельного полимера представлен поливиниловый спирт (ПВС), который является полимером с широким спектром применения, в основном, благодаря своей нетоксичности, водорастворимости и простой технологии изготовления материалов на его основе [6–8]. В качестве флуоресцентной метки (флуорофора) использовали 1-пиренсульфоновую кислоту. Как известно, флуорофоры (и, прежде всего, пирен и его производные) являются метками прямой детекции, которая основана на их способности к поглощению энергии фотонов с последующим излучением в виде света. Тот факт, что одна молекула флуорофора способна многократно претерпевать цикл возбуждение–излучательная дезактивация, обуславливает высокую чувствительность, достигаемую с помощью флуоресцентных меток.

Кроме того, большую ценность нередко имеет информация, получаемая из вида спектра флуоресценции, так как флуоресценция обычно очень чувствительна к структуре окружения. Благодаря этим достоинствам пиренсодержащие флуорофоры давно применяются для мечения различных зондов, используемых в анализе или адресуемых в специфические компартменты клеток. Интересной особенностью пирена является его способность интеркалировать в ДНК-дууплексы, в результате чего изменяются ее спектральные свойства. Химическое присоединение пиреновых производных к нуклеиновым кислотам и их составляющим сопровождается нековалентным взаимодействием пиреновых остатков с нуклеиновыми основаниями, которое зависит от пространственной структуры биополимера и сказывается на интенсивности эмиссии пиренового флуорофора [1]. Как эффективные агенты для селективного алкилирования ДНК используют олигодеоксинуклеотиды, содержащие диазпиреновые метки [9]. Для исследования динамики и структуры мембран широко используются фосфолипидные (фосфатидилхолин и фосфатидилглицерол) пиреновые метки [10]. Пирен-флавиновые красители (изоолоксазины) используются для изучения биохимической активности энзимов, природных фоторецепторов и сигнальных систем [11].

Таким образом, несмотря на значительный экспериментальный материал по исследованию спектральных характеристик пиреновых флуорофоров и бифлуорофоров, изучение структуры пиренсодержащих полимеров в различных средах с привлечением квантово-химических расчетов будет способствовать целенаправленному подбору чувствительных к окружению зондов при структурно-функциональных исследованиях различных молекулярных систем, в том числе и биомолекул.

Цель данной работы – исследование полимера, содержащего пиреновые хромофоры в боковой цепи, способные к эксимерной флуоресценции, исследование его спектральных свойств в растворах и пленках, а также квантово-химическая интерпретация полученных экспериментальных результатов. Корректное предсказание энергий возбужденных состояний молекул и вероятностей переходов между электронными состояниями является необходимым условием для объяснения и интерпретации электронных спектров.

Методика эксперимента. Синтез полимера проводили обработкой ПВХ сульфохлоридом 1-пиренсульфоновой кислоты, методика которого, в том числе и получение пленок, описана в работе [12]. Концентрацию хромофорных фрагментов в полимере определяли спектрофотометрически по методике [13]. Спектры поглощения растворов и пленок пиренсодержащего полимера регистрировали на спектрофотометрах “Perkin-Elmer 402” и “Shimadzu”, спектры

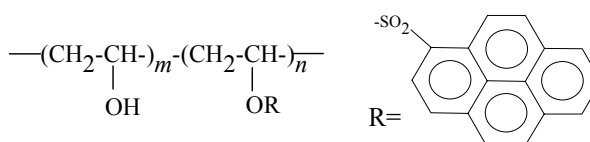


Рис. 1. Структурная формула пиренсодержащего полимера

флуоресценции – на спектрофлуориметре MPF-44 Perkin-Elmer. Квантово-химические расчеты спектров поглощения пиренового хромофора в растворителях различной полярности выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 03W в рамках нестационарной теории функционала плотности DFT. Благодаря сравнительно небольшим вычислительным затратам в сочетании с достаточной точностью методы DFT в настоящее время широко используются для расчета спектров широкого круга молекулярных систем, среди которых используемые в промышленности красители: индиго, производные антрахинона, нафтохинона, азобензола и катионных красителей. Как отмечено в литературе, наилучшее согласие с экспериментом дают расчеты методом гибридного функционала B3LYP и базисном наборе 6-31G(d) [14], который использован в данной работе.

Результаты исследований и их обсуждение.

На рис. 1 представлена структурная формула исследуемого пиренсодержащего полимера. Как известно, пирен имеет самое большое время затухания флуоресценции среди зондов-неметаллов, поэтому он особенно чувствителен к различным тушителям флуоресценции. Пирен поглощает в области 340 нм. В спектре флуоресценции пирена наблюдаются две интенсивные полосы при 372 и 393 нм, которые относятся к испусканию мономера и, кроме того, в спектре наблюдается широкая эксимерная полоса в области 470 нм. Положение максимумов поглощения и флуоресценции пирена слабо зависит от растворителя, в то же время интенсивность флуоресценции сильно зависит от среды, в том числе и от микроокружения [1].

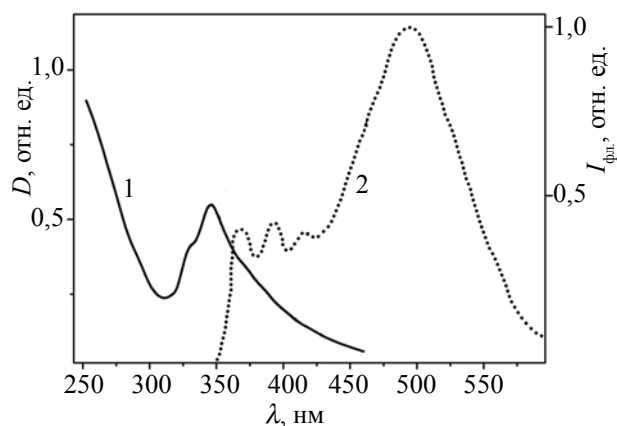


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) пленки пиренсодержащего полимера ($C=0,132$ моль/л, молекулярная масса ПВХ 61000)

Таблица 1. Спектральные характеристики тонких пленок полимера с различным содержанием пиренового хромофора

| Состав полимера | | Свойства пленок | |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|
| Мольное соотношение <i>m:n</i> | | λ_{\max} | |
| Из условий синтеза | По данным анализа | поглощения | флуоресценции |
| 1000:5 | 1000:3,2 | 348 | 375, 396, 413, 495 |
| 1000:1 | 10000:6,9 | 349 | 374, 394, 415, 495 |
| | | Свойства модельного соединения | |
| | | 330, 347 | 375, 395, 414, 490 |

* Модельное соединение – 1-пиренсульфоновая кислота;

** Исходный ПВС имел молекулярную массу 61000 (получен из компании Олдрич, каталог № 10852).

На рис. 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции пленок исследуемого полимера. Сопоставление со спектрами модельного соединения 1-пиренсульфоновой кислоты показывает, что длинноволновое поглощение и флуоресценция полимера целиком определяются характером соответствующих хромофорсодержащих звеньев. В табл. 1 представлены данные о составе полимера, здесь же указана концентрация пиренсодержащих фрагментов в полимерной цепи, которую определяли количественным сравнением спектров поглощения растворов этого полимера со спектрами поглощения растворов модельного соединения (1-пиренсульфоновой кислоты). Как следует из полученных данных, спектр поглощения пленки исследуемого полимера ($\lambda_{\max}=348$ нм) практически идентичен спектру поглощения меченым пиреновой меткой фосфолипидов ($\lambda_{\max}=345$ нм), и немного сдвинут в длинноволновую область по отношению к спектру собственно пирена. Интенсивная полоса в спектре флуоресценции с максимумом 495 нм обусловлена испусканием эксимера пиреновых звеньев [15]. Небольшой батохромный сдвиг спектров поглощения меченых пиреном фосфолипидов авторы работы [10] наблюдали во многих растворителях (циклогексан, хлороформ, метанол, этанол); флуоресценцию исследуемых образцов связывают с генерацией излучения мономерных и эксимерных форм, для интерпретации полученных результатов предлагают две модели, базирующиеся на самоассоциации пиреновых фрагментов.

В спектрах поглощения пирен-флавиновых систем, кроме полос поглощения, характерных для изоолоксазинов (S_0-S_1 при 440 нм, S_0-S_2 при 335 нм) присутствуют полосы, обусловленные поглощением 1-метилпирена (метки), и которые имеют небольшой красный сдвиг по отношению к соответствующим полосам пирена и значительно большую интенсивность. Полоса поглощения 1-метилпирена, обусловленная S_0-S_1 переходом, интенсивнее в 3,7 раза в дихлорметане и 5,3 раза в ацетонитриле. Возбуждение длинноволновой полосы поглощения изоолоксазинового фрагмента приводит к переносу электрона с основного состояния пирена на изоолоксазин, что сопровождается тушением флуоресценции [11].

Нами исследованы спектры поглощения и флуоресценции водных растворов полимера, содержащего в боковой цепи пиреновый фрагмент с концентрацией 0,017–0,280 моль/л. Как следует из рис. 3, в спектрах поглощения растворов этого полимера присутствуют полосы, определяемые электронными переходами в пиреновом ядре. Более сложное происхождение имеют спектры флуоресценции водных растворов этого полимера. Исследуемый диапазон концентраций составил 0,03–0,30 моль/л. Установлено, что в зависимости от концентрации, в спектрах флуоресценции наблюдаются или только полосы мономерной флуоресценции пирена с максимумами при 376, 395 и 415 нм или, наряду с ними, широкая бесструктурная полоса с максимумом 495 нм, обусловленная испусканием эксимеров [15]. Как известно, эксимерная компонента спектра флуоресценции представляет собой широкую бесструктурную спектральную полосу. Перекрытие мономерной и эксимерной компонент свечения, как правило, является значительным. В частности, для пирена – типичного эксимерообразующего соединения – коротковолновый край испускания эксимеров приходится на 375 нм, а 0-0-переход молекулярного пирена на 372 нм, т.е. эксимерная компонента практически полностью перекрывает область свечения молекулярной формы [15].

Одной из основных характеристик эксимерообразующих систем является отношение интенсивности свечения эксимеров (I_3) к интенсивности молекулярной полосы флуоресценции (I_M). Нами показано, что

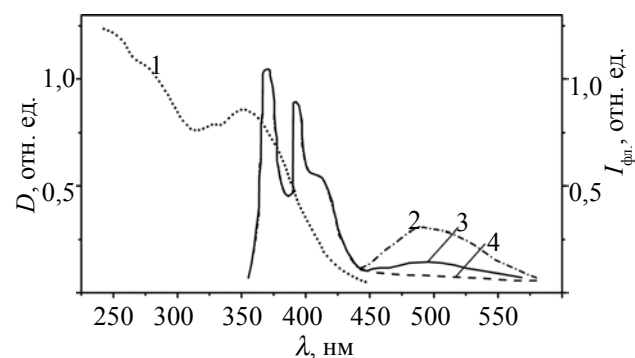


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2–4) водных растворов пиренсодержащего полимера с концентрацией 0,28 (2); 0,14 (3) и 0,017 моль/л (4)

для исследуемого полимера, соотношение интенсивностей эксимерной и мономерной флуоресценции водных растворов полимера линейно падает от 0,25 до 0,05 с уменьшением их концентрации от 0,30 до 0,05 моль/л (рис. 4а). Аналогичную зависимость наблюдали для водных растворов полиакрилового полимера, содержащего пиреновые звенья в боковой цепи. Спектры поглощения полимера в воде и в метаноле расположены в области 345 и 342 нм, спектры излучения – 480 и 476 нм соответственно при концентрации полимера $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С уменьшением концентрации полимера 10^{-3} – 10^{-5} моль/л, соотношение интенсивностей мономерной и эксимерной компонент в спектре флуоресценции (I_M/I_3) в воде изменялось от 1,4 до 3,7, в метаноле – от 1,1 до 1,6. Наблюдаемые изменения авторы связывают с отличием структуры полимера в водном и метанольном растворах [16]. Исследование супрамолекулярных систем, содержащих два пиренильных звена, связанных двумя метильными мостиками с комплексным ионом, содержащим атом металла, в различных растворителях показало, что в воде, метаноле и ацетонитриле имеет место эффективный перенос энергии с пиренового фрагмента на неорганический комплексный ион. Длинноволновая полоса в спектре поглощения метанольного раствора пиренбипиридина расположена при 348 нм. Во всех растворителях синглетное состояние пиренового звена энергетически более высокое по отношению к синглету металлосодержащего звена, что приводит к процессу синглет-синглетного переноса

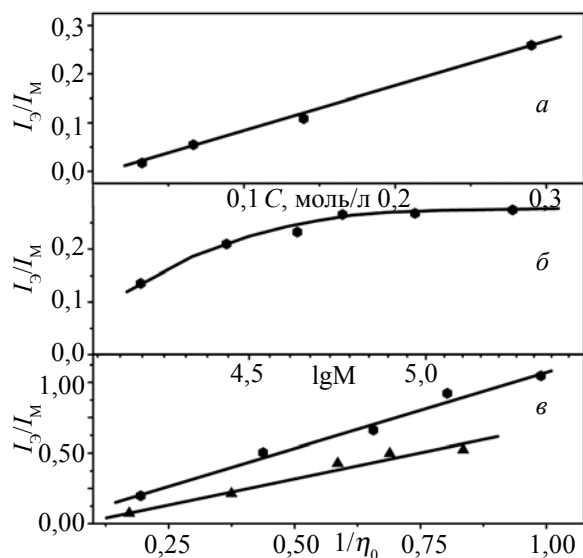


Рис. 4. Зависимость I_3/I_M для растворов пиренсодержащего полимера (мольное соотношение $m:n = 1000:3,2$): от концентрации водного раствора полимера с $M = 1,2 \cdot 10^5$ (а); от молекулярной массы полимера (водные растворы с $C=0,28$ моль/л) (б); от вязкости растворителя (1: вода + этиленгликоль; 2: вода + глицерин; $M = 1,2 \cdot 10^5$, $C = 0,14$ моль/л) (в)

энергии с пирена на атом металла (рутения) [17].

Образование эксимеров может наблюдаться не только в жидких растворах монокромофорных молекул, но и в полимерных матрицах и других средах в широком диапазоне физико-химических условий. Изолированные эксимеры характеризуются конечным числом относительно устойчивых состояний, заселенность которых определяется влиянием внешних факторов. Расчеты показывают, что при межмолекулярном расстоянии ~ 3 А эксимеры пирена могут принимать лишь две пространственные конфигурации. Энергия взаимодействия зависит от угла между длинными осями молекул в сэндвичевом димере и имеет наряду с основным (при 0°) локальные минимумы при 55° или 40 – 50° для пирена [15]. На анализе эксимерной флуоресценции базируются методы структурных исследований полимеров. В свою очередь, спектральные параметры эксимеров привлекают внимание исследователей и в связи с попытками создания эффективных устройств для концентрации излучения [18].

Одним из факторов, влияющим на выход эксимерного свечения, является молекулярная масса полимеров. Типичные зависимости I_3/I_M от длины цепи для раствора сополимера с изолированными хромофорами и для раствора гомополимера имеют тенденцию к насыщению при больших значениях молекулярной массы. Однако иногда с увеличением длины полимерной цепи наблюдается снижение относительного выхода эксимерного свечения (например, для разбавленных растворов полииндола [15]). С целью установления характера этой зависимости применительно к пиренсодержащему полимеру нами измерены спектры флуоресценции водных растворов полимера с молекулярными массами (M) в диапазоне от $1,6 \cdot 10^4$ до $1,9 \cdot 10^5$. Для оценки значений M использовались данные [19] о связи характеристической вязкости водных растворов ПВС с его молекулярной массой:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72} \text{ дЛ/г.}$$

На рис. 4б представлена зависимость соотношения I_3/I_M от логарифма молекулярной массы полимера. Полученная экспериментальная кривая имеет асимптотический характер и значения I_3/I_M достигают максимума при $M > 10^5$, поэтому для дальнейших измерений были выбраны фракции полимера с $M = 1,2 \cdot 10^5$.

Нами исследована зависимость соотношения I_3/I_M растворов полимера от вязкости растворителя, в качестве которого использовали смеси: этиленгликоль-вода и глицерин-вода. Полученные результаты приведены на рис. 4в. Видно, что для смесей растворителей обоих типов наблюдается линейная антибатная зависимость I_3/I_M от вязкости, аналогичная той, которую наблюдали для растворов пиренсодержащего полимера в смеси метанол-этиленгликоль. Очевидное объяснение полученной зависимости состоит в том, что в согласии с диффузионно-контролируемым

механизмом увеличение вязкости растворителя уменьшает константу скорости внутримолекулярного образования эксимеров [15]. Измерение спектров флуоресценции полимера в растворах чистых этиленгликоля и глицерина с концентрацией 0,23 моль/л показало полное отсутствие эксимерного свечения при неизменном (в сравнении со спектром испускания водного раствора той же концентрации) положении полос мономерного свечения. При переходе от растворов полимера к пленкам вклад эксимерного свечения в формирование спектра флуоресценции существенно повышается (рис. 2). Близкие изменения флуоресцентных свойств наблюдали ранее при сопоставлении спектров испускания пирена в твердой фазе и спиртовом растворе [18].

Исследование флуоресценции пленок полимера, имеющего одинаковое молярное соотношение звеньев $m:n = 1000:3,2$, но разную толщину (от 20 до 100 микрон) показывает, что интенсивность свечения несколько возрастает с увеличением толщины пленок. Этот

эффект может быть объяснен тем, что кислород воздуха, который быстрее диффундирует в тонкие пленки, чем в толстые, оказывает тушащее действие на флуоресценцию пиренсодержащих звеньев.

Для теоретической интерпретации спектральных свойств пиренового хромофора в растворах и пленках выполнены квантово-химические расчеты энергетических характеристик молекулы в рамках указанного метода. Полученные результаты представлены в табл. 2. Как следует из данных расчета, положение максимума поглощения пиренового хромофора практически совпадает с экспериментально полученным максимумом поглощения пирена в пленке ПВС ($\lambda_{\max} = 348$ нм). При переходе от вакуума к гептану наблюдается незначительное уменьшение энергии первого синглетного уровня на 650 см^{-1} при увеличении интенсивности данной полосы (сила осциллятора возрастает от 0,31 до 0,45), положение второго синглетного уровня практически не изменяется. Дальнейшее увеличение полярности растворителя (гептан-

Таблица 2. Структура и энергии низших электронно-возбужденных состояний $\pi\pi$ -типа, величины сил осцилляторов переходов молекулы пирена

| Растворитель | ϵ | $E_{S1}, \text{см}^{-1}$ | f_1 | $C_k (\Psi_{N^*} \rightarrow \Psi_N)$ | $E_{S2}, \text{см}^{-1}$ | f_2 | $E_{T1}, \text{см}^{-1}$ |
|------------------|------------|--------------------------|-------|--|--------------------------|--------|--------------------------|
| Вакуум | - | 28534 | 0,31 | -0,1087(51→56) 0,2196 (52→55) 0,6029 (53→54) | 30183 | 0,0007 | 26812 |
| гептан | 1,92 | 27886 | 0,45 | 0,1868 (52→55) 0,6175 (53→54) | 30182 | 0,0015 | 26833 |
| CCl ₄ | 2,23 | 27788 | 0,47 | -0,1819 (52→55) 0,6195 (53→54) | 30182 | 0,0016 | 26838 |
| толуол | 2,38 | 27746 | 0,48 | -0,1799 (52→55) 0,6204 (53→54) | 30182 | 0,0017 | 26839 |
| хлороформ | 4,90 | 27822 | 0,46 | -0,1829 (52→55) 0,6192 (53→54) | 30193 | 0,0021 | 26843 |
| хлорбензол | 5,62 | 27726 | 0,48 | -0,1783 (52→55) 0,6212 (53→54) | 30192 | 0,0023 | 26854 |
| тетрагидро-фуран | 7,58 | 27881 | 0,45 | -0,1856 (52→55) 0,6181 (53→54) | 30198 | 0,0022 | 26857 |
| дихлорметан | 8,93 | 27859 | 0,46 | -0,1844 (52→55) 0,6186 (53→54) | 30198 | 0,0023 | 26859 |
| ацетон | 20,7 | 27955 | 0,44 | -0,1887 (52→55) 0,6167 (53→54) | 30205 | 0,0024 | 26861 |
| этанол | 24,6 | 27952 | 0,44 | -0,1886 (52→55) 0,6168 (53→54) | 30205 | 0,0024 | 26862 |
| ацетонитрил | 36,6 | 27975 | 0,43 | -0,1896 (52→55) 0,6164 (53→54) | 30206 | 0,0025 | 26862 |
| ДМСО | 46,7 | 27798 | 0,47 | -0,1810 (52→55) 0,6201 (53→54) | 30202 | 0,0028 | 26862 |
| вода | 78,9 | 27991 | 0,43 | -0,1904 (52→55) 0,6161 (53→54) | 30208 | 0,0025 | 26863 |

(Примечание: ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя; E_{S1} , E_{S2} и E_{T1} – энергии синглетных и триплетных уровней; C_k – вклад лидирующей конфигурации в электронно-возбужденное состояние; N^* – номер занятой молекулярной орбитали; N – номер вакантной молекулярной орбитали; f – сила осциллятора электронного перехода).

вода) сопровождалось незначительным гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы пирена на 106 см^{-1} , энергия S_2 -уровня практически не изменялась. Аналогичные зависимости наблюдали для молекулы родамина Б, введенного в пленку ПВХ [20]. Таким образом, результаты расчета подтверждают экспериментальные данные о слабой зависимости положения спектров поглощения и флуоресценции пирена от природы растворителя, природа растворителя оказывает сильное влияние только на интенсивность флуоресценции пирена. Объяснение полученных результатов следует связывать с природой и относительным положением уровней энергии низших электронно-возбужденных состояний (ЭВС) молекулы пирена. Значительная зависимость спектральных характеристик от внешнего окружения наблюдается преимущественно в молекулярных системах с гетероатомом в цикле или хромофорном фрагменте, поскольку она определяется относительным положением низших ЭВС различной орбитальной природы [21]. Основным каналом безизлучательной дезактивации является интеркомбинационная конверсия, вероятность которой, кроме природы низших возбужденных состояний, определяется величиной энергетического интервала между ними, увеличиваясь при уменьшении величины $S-T$ – расщепления. Таким образом,

величина ΔE между S_1 -состоянием и ближайшим к нему триплетным уровнем определяет зависимость флуоресценции от внешних условий (полярности растворителя). В исследуемом в данной работе пиреновом хромофоре отсутствие зависимости флуоресценции от полярности растворителя обусловлено не только одинаковой природой низших ЭВС, но и значительной величиной ΔE между S_1 - и T_1 -энергетическими уровнями (в гептане она составляет 1053 см^{-1} , в воде – 1128 см^{-1}).

Таким образом, описаны спектральные характеристики водорастворимого пиренсодержащего полимера на основе поливинилового спирта в растворах и пленках. Изучена зависимость эксимерообразования от концентрации водных растворов полимера и вязкости растворителя. Теоретические расчеты, проведенные методом V3LYP 6-31G(d), помогли в интерпретации спектров и показали хорошее совпадение с экспериментом. Сочетание результатов экспериментальных исследований с данными квантово-химических расчетов, несомненно, дает больший объем информации и позволяет расширить область использования эксимерообразующих флуоресцирующих зондов не только для исследования биологических объектов, но и в области высоких технологий.

Литература

1. Балакин К.В., Коршун В.А., Прохоренко И.А., Малеев Г.В., Куделина И.А., Гонтарев С.В., Берлин Ю.А. // Биоорганическая химия. - 1997. - **23**, № 1. - С. 33-41.
2. Olmos D., Aznar A.J., Gonzalez-Benito J. // Polym. Test. - 2005. - **24**. - P.275-283.
3. Uznanski P., Kurjata J., Bryszewska E. // Materials Science-Poland. - 2009. - **27**, N3. - P. 659-670.
4. Vasil'eva S.Yu., Olenin A.Yu., Romanovskaya G. I., Krutyakov Yu. A., Pogonin V.I., Korotkov A.S., Zuev B.K. // J. Analytic. Chem. - 2009. - **64**, N12. - P. 1214-1220.
5. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. - М.: Химия, 1984. - 336 с.
6. Edelma E. da Silva, Luiz A. Cury, Luiz O. Ladeira, Nathan B. Viana, Oscar N. Mesquita and Luiz G. Guimaraes // Synthetic Metals. - 2005. - **V. 153**. - P. 45-48.
7. Kaputskaya I.A., Ermilov E.A., Tannert S., Roder B., Gorbatshevich S.K. // J. Luminescence. - 2006. - **121**, N 1. - P. 75-87.
8. Bahadir N. Gacal, Banu Koz, Burcin Gacal, Baris Kiskan, Matem Erdogan, Yusuf Yagci // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. - 2009. - **V. 47**. - P. 1317-1326.
9. Borovlev I.V., Demidov O.P. // Chem. Heterocyclic Compounds. - 2003. - **39**, N 11. - P. 1417-1440.
10. Mazeris S., Lagane B., Welby M., Tregou V., Lopez A. // Spectrochim. acta. A. - 2001. - **57**. - P. 2297-2311.
11. Shirdel J., Penzkofer A., Prochazka R., Shen Z., Strauss J., Daub J. // Chem. Phys. - 2007. - **331**. - P. 427-437.
12. Новикова Т.С., Сахно Т.В., Короткова И.В., Барашков Н.Н., Сахно Ю.Э., Иргибеева И.С., Мانتель А. // Полимер. журн. - 2011. - **33**, № 3. - С. 261-267.
13. Барашков Н.Н., Рыжакова Н.В., Нурмухаметов Р.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 1984. - **26**, № 5. - С. 356-360.
14. Дороган И.В. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. Хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). - 2007. - **LI**, № 5. - С. 91-98.
15. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. - 1993. - **Т. 62** (6). - С. 579-593.
16. Nicholas J. Turro, Kartar S. Arora // Polymer. - 1986. - **V.27**. - P. 783-796.
17. Indelli M.T., Ghirotti M., Prodi A., Chiorboli C., Scandola F., McClenaghan N.D., Puntoriero F., Campagna S. // Inorg. Chem. - 2003. - **42**, N 18. - P. 5489-5497.
18. Гриньов Б.В., Сахно Т.В., Сенчишин В.Г. Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери. - Харків. Інститут монокристалів, 2003. - 575 с.
19. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. - **Т. 2**. - С.790.
20. Новикова Т.С., Сахно Т.В., Короткова И.В., Барашков Н.Н., Сахно Ю.Э., Иргибеева И.С., Ман-

тель А. // Полимер. журн. - 2011. – 33, № 2. – С. 116-121.
21. Новикова Т.С., Сахно Т.В., Короткова И.В.,

Барашков Н.Н., Сахно Ю.С., Иргубаева И.С. // Фізика і хімія твердого тіла. - 2012. – 13, № 1. – С. 205-209.
Поступила в редакцію 21 августа 2012 г.

Синтез і особливості спектральних властивостей піренвмісних полімерів на основі полівінілового спирту

Т.В. Сахно¹, І.В. Короткова², М.М. Барашков³, Ю.С. Сахно¹

¹Полтавський університет економіки і торгівлі
3, Коваля, Полтава, 36009, Україна

²Полтавське відділення академії наук технологічної кібернетики України
86, Маршала Бірюзова, Полтава, 314039, Україна

³Micro-Tracers, Inc, Department of R&D
San Francisco, CA, 94124, United States

Виконано дослідження піренвмісних полімерів на основі полівінілового спирту методами абсорбційної та люмінесцентної спектроскопії у розчинах і плівках. Досліджено залежність співвідношення інтенсивності ексимерної та мономерної флуоресценції від молекулярної маси піренвмісного полімеру, концентрації водних розчинів полімеру і в'язкості суміші розчинників. Отримані експериментальні дані задовільно корелюють з результатами квантово-хімічних розрахунків.

Ключові слова: люмінесціючі полімери, хромофорні фрагменти, ексимерна флуоресценція.

Synthesis and subsequent of spectral properties of the pyrene containing polymers on the base of Poly(vinyl alcohol)

T.V. Sakhno¹, I.V. Korotkova², N.N. Barashkov³, Yu. Sakhno¹

¹Poltava University economic and trade
3, Kovalya st., Poltava, 36009, Ukraine

²Academy of sciences of technological cybernetics of the Ukraine Poltava department
86, Marshala Biruzova, Poltava, 314039, Ukraine.

³Micro-Tracers, Inc, Department of R&D
San Francisco, CA, 94124, United States

It is carried out research of the pyrene containing polymers on the base of Poly(vinyl alcohol) by methods of the absorptive and luminescent spectroscopy in solutions and films. The dependence of intensities ratio of excimer and monomer emission from molecular weight of the pyrene containing polymer; on concentrations of aqueous solutions of polymer and on mixture solvent viscosity were investigated. The obtained experimental values are in fine agreement with the results of quantum-chemical calculations.

Keywords: luminescent polymers, chromophore fragments, excimer fluorescence.