

УДК 54-126:678.664:678.01

Влияние полярности полиуретановых полимеров на спектральные и фотофизические свойства феналеноновых красителей. Оценка дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях

Л.Ф. Косянчук², М.С. Стратилат², Н.В. Козак², Т.В. Безродная¹

¹Институт физики НАН Украины
46, пр. Науки, Киев, 03680, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изучено влияние полярности полимерных полиуретановых матриц на спектроскопические и фотофизические свойства трех широко используемых лазерных феналеноновых красителей. Для оценки дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях в системе синглетных уровней использован метод Бахшиева и уравнения Кавски-Чамма-Виаллета. Было определено, что дипольные моменты для феналеноновых красителей в возбужденном состоянии выше, чем в основном. Увеличение батохромного сдвига Стокса с ростом полярности полиуретановой матрицы указывает на существенное перераспределение плотности π -электронов в возбужденном состоянии. Показано, что диэлектрическая проницаемость, как физическая характеристика полимерной матрицы, является доминирующим фактором при повышении фотостойкости красителей.

Ключевые слова: фотофизические свойства, феналеноновые красители, дипольный момент, батохромный сдвиг Стокса.

Использование синтетических полимеров в качестве матриц в твердотельных лазерных элементах на органических красителях обусловлено рядом их преимуществ перед жидкими растворами. В лазерах на красителях основной проблемой является фотохимическая стабильность красителя при облучении и его долговременная стабильность при хранении.

Среди большого многообразия полимерных матриц, используемых в лазерах на красителях и в устройствах для оптоэлектроники [1, 2], полиуретановые композиции находят все большее применение [3–8]. Полиуретановые полимеры имеют хорошую химическую совместимость с органическими красителями, присутствие им многообразие по химическому составу и структуре позволяет оптимизировать полезные физические свойства в различных устройствах с их использованием.

Хорошо известно, что фотохимические процессы в красителях зависят от свойств среды, в которой они растворены. К таким свойствам относятся диэлектрическая проницаемость и значения коэффициента преломления [9]. Наиболее важным в этом отношении является полярность среды, которая может изменять положение полосы поглощения или испускания

молекулы красителя по сольватирующему механизму [10, 11]. Информация о дипольном моменте красителей в основном и возбужденном состояниях является важным параметром, поскольку она обеспечивает знание об изменении электронного распределения заряда при возбуждении. Данные о дипольных моментах в основном и возбужденном состояниях полезны при проектировании твердотельных устройств квантовой электроники на органических красителях и получают их в основном, используя сольватохромные сдвиги электронных спектров поглощения и излучения в жидких растворах.

Данная работа направлена на определение дипольных моментов, исследование, прогнозирование и улучшение фотофизических свойств феналеноновых красителей [12–16] в зависимости от полярных свойств полимерных полиуретановых матриц. Предметом наших исследований было также изучение влияния полярности на поглощение и флуоресценцию указанных красителей, поскольку долговременные и эффективные генерационные свойства лазерных элементов на органических красителях также во многом определяются их исходными спектрально-люминесцентными характеристиками [14,15] и физико-химическими

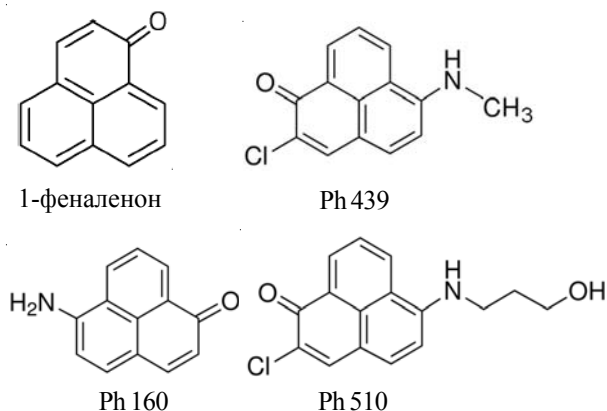


Рис. 1. Структурные формулы феналеновых красителей

свойствами полимерных матриц [1, 2].

Изучали влияние полиуретановых матриц, отличающихся природой своих олигоэфирной и диизоцианатной составляющих на спектральные и фотофизические свойства красителей феналенового ряда, которые хорошо люминесцируют в спиртовых растворах, эффективно генерируют излучение в области длин волн более 600 нм при накачке второй гармоникой неодимового лазера [13–15].

Экспериментальная часть.

Исследовали свойства 3 красителей (производство SYNTHON Chemicals GmbH), структурные формулы которых приведены на рис. 1. Все соединения являются аминопроизводными молекулы 1-феналенон (перинафтенон). Без подробной детализации синтеза красителей отметим, что для батохромного сдвига на область когерентной накачки в 532 нм и расширения спектрального диапазона в исходную молекулу 1-феналенон (максимум поглощения которой в 1,4-диоксане равен 360 нм [16]) вводятся различные заместители. Краситель Ph160 (6-амино-1-феналенон) получен введением аминогруппы $-\text{NH}_2$ в положение 6. Соединение Ph439 (2-хлоро-6-(3-метиламино)-1-феналенон) получено введением в молекулу 1-феналенон хлора в положение 2 и 3-метиламино в положение 6. Аналогичным образом получен краситель Ph510 (2-хлоро-6-(3-гидроксипропиламино)-1-феналенон).

Непосредственно объектами исследования были как окрашенные феналеновыми красителями, так и чистые четыре шитые полиуретаны (ПУ) с разной природой олигоэфирной и диизоцианатной составляющих (метод отверждения – реакция поликонденсации):

– ПУ-1 на основе алифатического диизоцианата – гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), сложного олигоэфирдиола – олигодиэтиленгликольадипината с ММ 800 (ОДА) и триметилпропана (ТМП);

– ПУ-2 на основе ГМДИ, трехфункционального простого олигоэфиртриола – олигооксипропиленгликоля с ММ 500 (ОПГ-500) и ТМП;

– ПУ-3 на основе ГМДИ, бифункционального простого олигоэфирдиола – олигооксипропиленгликоля с ММ 1000 (ОПГ-1000) и ТМП;

– ПУ-4 на основе ароматического диизоцианата смеси 2,4-, 2,6-толуилеандиизоцианата (ТДИ), ОПГ-1000 и ТМП).

Нами исследованы также указанные красители и в хорошо изученном полимере на основе полиуретанакрилатной (ПУА) матрицы, отверждаемой методом радикальной фотополимеризации олигоуретанакрилата, полученного в свою очередь из олигооксипропилен-гликоля с ММ 2000, толуилеандиизоцианата и гидроксиэтилметакрилата. Реакцию радикальной полимеризации осуществляли с использованием фотоинициатора – изобутилового эфира бензоина $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ [3, 12].

ПУ, несодержащие и содержащие краситель в количестве $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, синтезированные из форполимеров на основе ГМДИ и разных олигоэфиров: ОДА, ОПГ-500 и ОПГ-1000, а также на основе ТДИ и ОПГ-1000, взятых в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, которые затем отверждали триметилпропаном (ТМП). Окрашенные полиуретановые матрицы получали введением в реакционную смесь раствора красителей в очищенном и обезвоженном метилхлориде на стадии формирования полимера. После тщательного перемешивания реакционную смесь вакуумировали для удаления пузырей воздуха и растворителя. Образцы отверждали между стеклянными и кварцевыми подложками при температуре 60 °С в течение 10–16 час.

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств и фотостойкости изготавливали триплексы, в которых в качестве подложек применяли кварцевые стекла. Толщина активированной красителем полимерной пленки для проведения этих исследований равна ~400 мкм. Оптическая плотность (D_0) в максимуме основного перехода составляла величину порядка единицы ($D_0 = 1,00 \pm 0,05$).

Спектры поглощения полимерных образцов, содержащих красители, записывали на спектрофотометре VSU-2P, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi MPF-4. Диэлектрическую проницаемость измеряли путем измерения емкости плоского конденсатора, где диэлектриком служили исследуемые полимерные материалы. Показатель преломления измеряли на рефрактометре Аббе. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Фотохимические эксперименты проводили с использованием интегрального излучения ультрафиолетового и видимого диапазона дуговой ртутной лампы сверхвысокого давления ДРК-120. Интенсивность света в зоне облучения образцов составляла ≈ 35 мВт/см². Преимущественно ультрафиолетовое и видимое излучение указанной лампы использовано для исследования фотостабильности в переходах $S_0 \rightarrow S_1, S_2$.

Возбуждение красителей в ПУ-1, ПУ-2 и ПУ-3 на переходе $S_0 \rightarrow S_2$ возможно благодаря высокой прозрачности этих полимеров в ультрафиолетовой области, за исключением матриц с ароматическими звеньями (ПУ-4 и ПУА), и использования подложек из кварцевого стекла. Изменение оптической плотности образцов (D), в зависимости от дозы падающего света (E), контролировали в максимуме основной полосы поглощения красителя при помощи спектрофотометра VSU-2P.

Результаты исследования и их обсуждение.

Теоретическое рассмотрение.

Знание спектроскопических параметров, а также дипольных моментов молекул красителя представляют значительный интерес, так как оно обеспечивает информацию об электронной и геометрической структуре и полезно при проектировании нелинейных оптических материалов твердотельного исполнения, а также исследования механизма фотохимического превращения. Изменение дипольного момента молекулы в возбужденном состоянии по отношению к основному состоянию может определяться с помощью метода, основанного на внутреннем электрическом поле (сольватохромии).

В работах [16, 17] для определения дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях красителей использовали упрощенную квантово-механическую теорию возмущений второго порядка для поглощения (ν_a), флуоресценции (ν_f) и соответствующего им Стоксового сдвига ($\nu_a - \nu_f$) в жидких растворителях различной диэлектрической проницаемости (ϵ) и показателя преломления (n). На основании этой теории [17] были использованы теоретические представления Бакшиева и Кавски-Чамма-Виаллета для трех феналеновых лазерных красителей, растворенных в исследованных полимерах, с использованием следующих уравнений:

$$\nu_a - \nu_f = m_1 F_1(\epsilon, n) + \text{const}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}(\nu_a + \nu_f) = -m_2 F_2(\epsilon, n) + \text{const}, \quad (2)$$

Применив функцию полярности $F_1(\epsilon, n)$ Бакшиева для среды [17]:

$$F_1(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right], \quad (3)$$

а также выражение для полярности $F_2(\epsilon, n)$ – функцию Кавски-Чамма-Виаллета [Kawski Chamma Viallet polarity function], что дается как [17]:

$$F_2(\epsilon, n) = \frac{1}{2} F_1 + \frac{3}{2} \frac{(n^4 - 1)}{(n^2 + 2)^2}, \quad (4)$$

можно определить параметры m_1 и m_2 из уравнений (1) и (2), которые связаны с дипольными моментами красителя через выражения:

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3}, \quad (5) \text{ и } m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}, \quad (6)$$

где: h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; μ_g и μ_e дипольные моменты в основном и возбужденном состоянии. Величина a – радиус Онзагера молекулы растворенного вещества, может быть оценена с помощью уравнения Суппана [18]:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N}}, \quad (7)$$

где: M – молекулярная масса красителя; ρ – плотность красителя, предполагается как 1,0 г/см³; N – число Авогадро.

Параметры m_1 и m_2 могут быть определены из полюс поглощения и флуоресценции, используя уравнения (1) и (2). Предполагая, что основное и возбужденное состояния параллельны, выражения для дипольных моментов следующие:

$$\mu_g = \frac{m_2 - m_1}{2} \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

$$\mu_e = \frac{m_1 + m_2}{2} \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

Отношение дипольных моментов в возбужденном и основном состояниях можно свести к:

$$\mu_e = \frac{m_1 + m_2}{m_2 - m_1} \mu_g; \quad m_2 > m_1. \quad (10)$$

Необходимо подчеркнуть, что справедливость уравнений (8) и (9) основана на предположении, что дипольные моменты молекул красителей коллинеарны или почти коллинеарны.

Таблица 1. Фотофизические параметры полимерных матриц

Полимер	Показатель преломления (n)	Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	Полярность, рассчитана по формуле (1), $F_1(\epsilon, n)$	Полярность, рассчитана по формуле (2), $F_2(\epsilon, n)$	Коротковолновый край поглощения (уровень 50 %), $\lambda_{0,5}$, нм
ПУ-1	1,4898	8,8	0,5584	0,6100	240
ПУ-2	1,4900	11,2	0,6234	0,6426	290
ПУ-3	1,4708	8,2	0,5456	0,5912	235
ПУ-4	1,5002	6,6	0,4620	0,5685	315
ПУА	1,4870	4,1	0,2840	0,4710	360

Таблица 2. Спектроскопические параметры феноленоновых красителей в полимерных матрицах

Краситель/ полимер	$\nu_a, \text{см}^{-1}$	$\nu_b, \text{см}^{-1}$	$\nu_a - \nu_b, \text{см}^{-1}$	$1/2(\nu_a + \nu_b), \text{см}^{-1}$
Ph160 / ПУ-1	21763	18323	3440	20043
/ ПУ-2	21608	18142	3466	19875
/ ПУ-3	21782	18356	3426	20069
/ ПУ-4	21867	18529	3338	20198
/ ПУА	19047	17295	1752	18171
Ph439 / ПУ-1	18231	16523	1709	17377
/ ПУ-2	18171	16375	1751	17273
/ ПУ-3	18258	16592	1666	17425
/ ПУ-4	18321	16710	1611	17515
/ ПУА	18426	16883	1543	17655
Ph510 / ПУ-1	18245	16573	1672	17409
/ ПУ-2	18192	16450	1742	17321
/ ПУ-3	18275	16633	1642	17454
/ ПУ-4	18328	16714	1614	17521
/ ПУА	18457	16917	1540	17687

Оценка дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях.

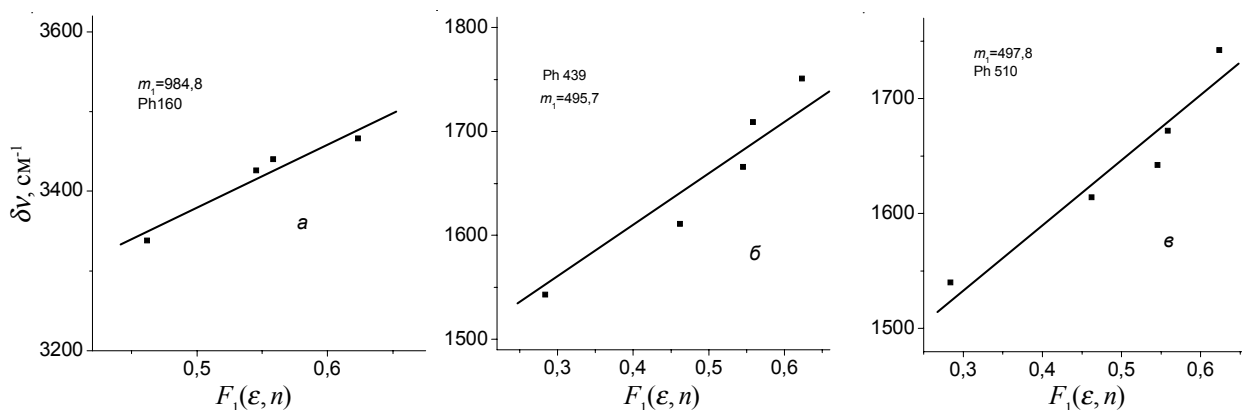
Для оценки дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях были измерены показатели преломления (n) и диэлектрической проницаемости (ϵ) полимерных матриц, величины которых приведены в табл. 1, где также приведены, рассчитанные согласно формул (3) и (4), значения полярности $F_1(\epsilon, n)$ и $F_2(\epsilon, n)$. Представленный в табл. 1 коротковолновый край поглощения неокрашенных полимерных матриц определяет границу использования их при создании лазерных активных элементов на красителях в ультрафиолетовой области спектра.

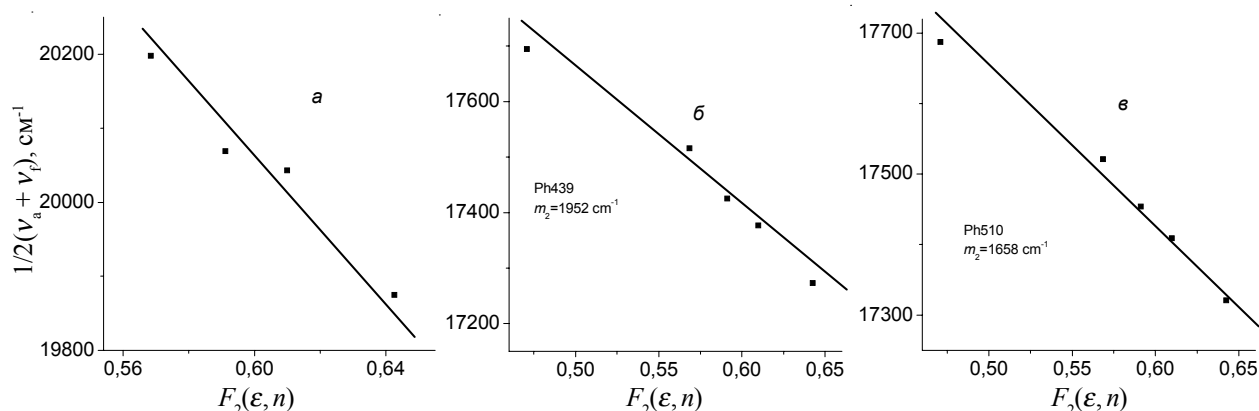
Из табл. 1 видно, что величины n и ϵ для различных полиуретанов различны. Изменения n закономерны и определяются присутствием и количеством в них тех или иных функциональных групп (бензольных колец, уретановых и сложноэфирных групп) [19]. Значение величин диэлектрической проницаемости также обусловлено их наличием в молекуле. Наибольшее содержание уретановых групп в ПУ-2 является причиной максимального значения ϵ . Присутствие дополнительных

сложноэфирных групп в ПУ-1 также способствует более высокому значению ϵ по сравнению с ПУ-4.

Для полиуретанов с одинаковой гликолевой компонентой и отличающихся диизоцианатным фрагментом – на основе ТДИ (ПУ-4) и на основе ГМДИ (ПУ-3) – различие в ϵ можно связать с разной полярностью изоцианатной компоненты. Согласно данным полуэмпирических квантово-химических расчетов с оптимизацией при помощи метода РМЗ молекулярный дипольный момент изолированных диизоцианатов и их димерных ассоциатов может принимать значения от 0,11 до 6,71 Д в зависимости от конформационной гибкости молекул. Гибкость метиленовой цепочки ГМДИ является благоприятным фактором для достижения упаковки с максимальным молекулярным дипольным моментом. В случае ТДИ такая упаковка исключена [20].

Максимумы волновых чисел спектров поглощения и люминесценции представлены в табл. 2, значения которых необходимы для вычисления параметров m_1 и m_2 в уравнениях (1) и (2). В данной таблице также указаны вычисленные сдвиги Стокса и половина суммы

Рис. 2. Зависимость величины Стоксового сдвига феноленонов от функции полярности $F_1(\epsilon, n)$ полимеров


 Рис. 3. Зависимость $1/2(v_a + v_p)$ красителей от функции полярности $F_2(\epsilon, n)$ для полиуретановых матриц

волновых чисел максимумов поглощения и люминесценции $1/2(v_a + v_p)$.

Используя полученные спектроскопические параметры, были получены линейные зависимости величин Стоксового сдвига $(v_a - v_p)$ феноленонов от функции полярности $F_1(\epsilon, n)$ полимеров (рис. 2) и значения $1/2(v_a + v_p)$ от функции полярности $F_2(\epsilon, n)$ (рис. 3). Линейные зависимости $(v_a - v_p)$ и $1/2(v_a + v_p)$ от соответствующих функций полярности указывают на существование общего типа взаимодействия красителей с полимером, где Стоксов сдвиг зависит от его диэлектрической постоянной и показателя преломления.

Радиус Онзагера (a) молекул феноленоновых красителей согласно формуле (7) приведен в табл. 3. Вычисленные из углов наклона линейных зависимостей по рис. 2 и 3 и уравнениям (1) и (2) параметры m_1 и m_2 , полученные методом наименьших квадратов, также представлены в табл. 3. Значения этих параметров использованы в уравнениях (8) и (9) для вычисления дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях молекул всех трех красителей. Величины μ_e и μ_g зависят не только от параметров m_1 и m_2 , но и от радиуса Онзагера (согласно уравнениям (8) и (9) $\mu \sim a^3$). Исследованные красители в возбужденном состоянии имеют больший дипольный момент, чем в основном. Следовательно, увеличение полярности полимерной матрицы будет стабилизировать ее вследствие меньшей разницы в энергии возбужденного и основного состояний (случай $\mu_e > \mu_g$).

Из табл. 1 и 2 видно, что с увеличением полярности полимерной матрицы полоса флуоресценции подвергается батохромному сдвигу (красное смещение), что подтверждает наличие $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, ответственного за электронные спектры. Сдвиг полосы флуоресценции

в длинноволновую область вызван различием между возбужденным состоянием и основным вследствие распределения заряда в хромофоре, как результата более сильного внутримолекулярного взаимодействия в возбужденном состоянии с полярным окружением полимерной среды.

Из данных величин $(v_a - v_p)$ (табл. 2) следует, что с увеличением полярности полимера батохромный сдвиг увеличивается (происходит снижение энергии возбужденного состояния). Таким образом, имеет место положительная сольватохромия. Высокая полярность полимера, зависящая от диэлектрической постоянной и коэффициента преломления (уравнения (3) и (4)) и является причиной изменения Стоксового сдвига. Большая величина сдвига Стокса указывает, что геометрия возбужденного состояния может отличаться от основного. В таком случае, синглетное состояние (S_1) будет энергетически стабилизировано по сравнению с основным состоянием (S_0), что подтверждается наблюдаемым красным смещением флуоресценции (значения $(v_a - v_p)$ из табл. 2).

Анализ влияния полярности полиуретанов на фотофизические свойства.

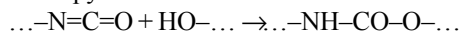
Кроме воздействия на спектроскопические свойства красителей необходимо отметить, что исходная изоцианатная компонента ПУ имеет функциональные группы $-N=C=O$, которые химически взаимодействуют, образуя ковалентные связи с заместителями $-NH_2$ (краситель Ph160) и $-OH$ (краситель Ph510). Химическая реакция изоцианата с красителем Ph160 происходит по схеме: $\dots-N=C=O + NH_2 \dots \rightarrow \dots-NH-CO-NH \dots$, образуя мочевины. В работах [8, 21] методами инфракрасной спектроскопии и ЯМР подтверждено наличие указанной ковалентной связи. Заместитель $-NH_2$ в

 Таблица 3. Данные по красителям (радиус Онзагера, параметры m_1 и m_2 и дипольные моменты)

Краситель	Радиус Онзагера (a), Å	m_1 , cm^{-1}	m_2 , cm^{-1}	$\mu_g (D)$	$\mu_e (D)$	μ_e / μ_g
Ph160	3,38	984,8	4333	3,31	5,26	1,59
Ph439	3,75	495,7	1952	2,37	3,99	1,68
Ph510	3,97	497,8	1658	2,05	3,82	1,86

молекуле красителя Ph160 является элементом цепи сопряжения, ответственной за поглощение-люминесценцию. При химическом связывании атом водорода заместителя хромофора красителя переходит на атом азота изоцианата, образуя жесткую фиксацию молекулы красителя с полимерной цепью (происходит ацилирование аминогруппы, которое сопровождается синим сдвигом в электронных спектрах из-за уменьшения электронодонорности атома азота вследствие сопряжения его неподеленной электронной пары с соседней карбонильной группой). В результате этого изменяется электронное распределение в молекуле красителя и величина ее статического дипольного момента, чем и может быть обусловлен сильный гипсохромный сдвиг Ph160 в ПУ относительно ПУА (табл. 2).

Краситель Ph510 также ковалентно связывается с полимерной цепью благодаря гидроксильной группе гидроксипропиламина (рис. 1). В результате образования связи между атомами водорода и азота возникает уретановая группа:



Это химическое взаимодействие в работе [11] было также исследовано методом инфракрасной спектроскопии. Дополнительным косвенным подтверждением химического взаимодействия Ph510 и Ph160 с полиуретановой цепью являются результаты экстракции этанолом этих окрашенных ПУ: пленки оставались окрашенными после многочасового экстрагирования. При этом в электронном спектре этанола после экстракции отсутствовали полосы поглощения красителей.

Ковалентное связывание хромофора красителя с полимерной цепью ограничивает его мобильность и, таким образом, препятствует внутренним микродвижениям возбужденных групп в молекуле, препятствуя нефлуоресцентной дезактивации и тем самым увеличивая ее квантовый выход излучения, что в итоге повысит эффективность генерации в лазере с данным красителем.

Поскольку ОН-группа в молекуле Ph510 значительно удалена от хромофора, ее химическое связывание не заметно на электронном распределении в молекуле красителя и гипсохромный сдвиг отсутствует.

Из анализа Стоксова сдвига $\nu_a - \nu_f$ красителей (табл. 2 и рис. 1) видно, что он системно больше в ПУ при более высокой полярности и значительно превышает для ПУА, у которого самая низкая полярность из исследованных полимеров.

О фотостойкости красителей в ПУА и ПУ судили по

зависимости уменьшенной в два раза исходной D_0 (измеренной в максимуме полосы поглощения) от интегральной энергетической дозы ртутной лампы (табл. 4). В случае облучения в переходы $S_0 \rightarrow S_1, S_2$ имеет место многократное (на два порядка) увеличение фотостойкости феноленоновых красителей во всех ПУ в сравнении с образцами, полученными на основе ПУА. Сопоставление матриц ПУА и ПУ указывает на решающий фактор в фотостойкости красителей – присутствие в первом случае [22] (и отсутствие во втором) радикалов в полимерной матрице. Свободные радикалы, формирующиеся от непрореагировавших молекул инициатора полимеризации, или, которые образуются в процессе формирования ПУА, способствуют дальнейшей активации радикальных реакций при взаимодействии со светом, что и вызывает деструкцию молекул красителя [2]. Преимущества ПУ обусловлены не только способом его получения, но и его высокой полярностью.

Из сравнения фотостойкости феноленов в ПУ следует, что она пропорциональна полярности полимерной матрицы. Ph510 имеет самую большую фотостойкость, обусловленную сольватным окружением и ковалентной связью с полимерной цепью. Диэлектрическая проницаемость, как физическая характеристика полимерной матрицы, является доминирующим фактором для высокой фотостойкости красителей.

Несмотря на химическое взаимодействие Ph160 с ПУ, этот краситель уступает по фотостойкости даже не “пришитому” Ph439. 6-амино-1-феноленон, имеющий аминогруппу, при облучении образует долгоживущий кетильный радикал [23], который может взаимодействовать с радикалами – продуктами фотораспада полимерной матрицы при УФ-облучении. Кроме того, у красителя Ph160 имеется интенсивное поглощение в области 400–500 и 300–360 нм [11], что совпадает с интенсивными линиями излучения ртутной лампы 312, 404 и 436 нм. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в фотохимической деструкции Ph160 главную роль играют электронные переходы в синглетных уровнях $S_0 \rightarrow S_2, S_3$ при УФ-облучении. Поэтому ковалентно пришитый Ph160 имеет меньшую фотостойкость в сравнении с химически связанным Ph510. Красители Ph439 и Ph510 в ПУ-матрицах имеют незначительное поглощение в спектральной области 300–400 нм [11], на которое мало влияет коротковолновое крыло излучения ртутной лампы, и по фотостойкости превосходят Ph160.

На основе спектрального анализа исследован сольватохромный эффект феноленоновых красителей

Таблица 4. Фотостойкость красителей в полимерных матрицах

Краситель	Доза облучения лампой ДРК-120, при которой D_0 уменьшается в 2 раза, кДж/см ²				
	Краситель в ПУ-1	Краситель в ПУ-2	Краситель в ПУ-3	Краситель в ПУ-4 ТДИ	Краситель в ПУА
Ph160	2,980	3,245	2,890	2,730	0,036
Ph439	5,570	5,820	5,375	4,940	0,055
Ph510	9,095	9,970	8,740	8,390	0,060

в ПУ-матрицах различной полярности. Наши эксперименты подтвердили, что эффект сольватации также присутствует в молекулярных твердых телах. Используя сольватохромный метод, разработанный для жидких сред, определены дипольные моменты основного и возбужденного состояния феноленонов в ПУ-матрицах. Получено линейное поведение Стоксового сдвига от функции полярности полимерной среды, что свидетельствует о наличии общего типа межмолекулярного взаимодействия. Показано, что возбужденное состояние феноленоновых красителей в ПУ является более полярным чем основное состояние, что приводит к их стабилизации за счет снижения разницы в энергии возбужденного и основного состояний.

Исследования фотофизических свойств показали,

что диэлектрическая проницаемость, как физическая характеристика полимерной матрицы, является доминирующим фактором в высокой фотостойкости красителей.

Выводы.

Таким образом, полимерные матрицы ПУ высокой полярности у феноленоновых красителей значительно увеличивают Стоксов сдвиг, повышают фотостабильность пропорционально своей полярности. Фотостойкость красителей превосходит таковую в сравнении с радикалсодержащим ПУА по причине отсутствия свободных радикалов и эффективной сольватации. ПУ-матрицы имеют потенциальную возможность для ковалентного связывания красителей посредством заместителей $-NH_2$ и $-OH$.

Литература

1. Rahn M.D. and King T.A. // *Appl. Opt.* – 1995. – **34**, № 36. – P. 8260–8271.
2. Ishchenko A. // *Polym. Adv. Technol.* – 2002. – №13. – P. 744-752.
3. Безродный В.И., Бондар М.В., Пржонская О.В., Тухонов Е.А. // *Известия АН СССР сер. физ.* – 1990. – Т.54, №8. – с.1476- 1483.
4. Bezrodnyi V.I., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Slobodin V.V., Karabanova L.V. // *Proceedings of SPIE.* 2002. – V.4938. – P. 271-279.
5. Xianhai H., Zhang X., Liu J., Dai J. // *J. of Luminescence.* – 2013. – **142**, № 1. – P. 23–27.
6. Bezrodnyi V.I., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F. et al. // *Reports of the NAS of Ukraine.* – 2013. – № 7. – P. 108-113.
7. Bezrodnyi V.I., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F. et al // *J. Polym. Res.* – 2013. – 20:246.
8. Kosyanchuk L., Bezrodna T., Stratilat M. et al. // *J. Polym. Res.* – 2014. – 21:564.
9. Chiara A. Bertolino, Anna M. Ferrari, Claudia Barolo, Guido Viscardi, Giuseppe Caputo, Salvatore Coluccia. // *Chem. Phys.* – 2006. – 330. – P. 52–59.
10. Banuelos Prieto J., Lopez Arbeloa F., Martinez Martinez V., Arbeloa Lopez T., Amat-Guerri F., Liras M., Lopez Arbelo I. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – 385. – P. 29–35.
11. Bezrodnyi V.I., Stratilat M.C., Kosyanchuk L.F., Negriyko A.M., Klishevich G.V., Todosiichuk T.T. // *Functional Materials.* – 2015. – **22**, № 2. – P. 212-218.
12. Бондар М.В., Пржонская О.В. // *Квантовая электроника.* – 1998. – **25**, № 9. – С. 775-778.
13. Кузнецова Р.Т., Шапошников А.А., Филинов Д.Н. // *Оптика и спектроскопия.* – 2003. – **95**, № 3. – С. 480-488.
14. Ануфрик С.С., Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Тарковский В.В. // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2008. – **75**, № 5. – С. 708-716.
15. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В. // *Квантовая электроника.* – 2002. – **32**, № 8. – С. 669-674.
16. Oliveros E., Bossmann S.H., Nonell S. et al // *New J. Chem.* – 1999. – № 1. – P. 85-93.
17. Husaina M.M., Sindhua R., Tandone H.C. // *Europ. J. of Chem.* – 2012. – **3**, № 1. – P. 75-80.
18. Suppan P. // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – V.94. – P. 272-275.
19. Косянчук Л.Ф., Низельский Ю.Н., Лунатов Ю.С. // *Композиц. полимер. материалы.* – 1992. – Вып. 53. – С. 18-25.
20. Bezrodnyi V.I., Kozak N.V., Kosyanchuk L.F., Negriyko A.M., Stratilat M.S. "Structure effects of diisocyanate on molecular dipole moments of isolated molecules and their dimer associates" // *Galyna Puchkovska Int. School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals.* – 27 Sept. – 4 Oct. 2015. – Chynadiyovo. Zakarpattia. – Ukraine. – P. 38.
21. Косянчук Л.Ф., Трачевский В.В., Стратилат М.С., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // *Укр. хим. журн.* – 2014. – **80**, № 7-8. – С. 124-128.
22. Bondar M.V., Przhonska O.V., Tikhonov. // *J. of Inform. Recording Mater.* – 1994. – **21**, № 4. – P. 655-659.
23. Кузнецова Н.А., Каля О.Л., Иоффе Н.Т., Солодарь С.Л. // *Журн. общей химии.* – 1984. – **55**, № 2. – С. 389-391.

Поступила в редакцию 29 сентября 2015 г.

Вплив полярності поліуретанових полімерів на спектральні та фотофізичні властивості феналенонових барвників. Оцінка основного і збудженого станів дипольних моментів

Л.Ф. Косянчук², М.С. Стратилат², Н.В. Козак², Т.В. Безродная¹

¹Інститут фізики НАН України
46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Вивчено вплив полярності полімерних поліуретанових матриць на спектроскопічні й фотофізичні властивості трьох широко використовуваних лазерних феналенонових барвників. Для оцінки дипольних моментів в основному і збудженому станах в системі синглетних рівнів використаний метод Бахшієва і рівняння Кавські-Чамма-Віалета. Було визначено, що дипольні моменти для феналенонових барвників у збудженому стані вищі, ніж в основному. Збільшення батохромного зсуву Стокса з ростом полярності поліуретанової матриці вказує на істотний перерозподіл густини π -електронів у збудженому стані. Показано, що діелектрична проникність, як фізична характеристика полімерної матриці, є домінуючим фактором при підвищенні фотостійкості барвників.

Ключові слова: фотофізичні властивості, феналенонові барвники, дипольний момент, батохромний зсув Стокса.

Effects of polyurethane polymer polarity on spectral and photophysical properties of phenalene dyes. Dipole moment estimations for the ground and excited states

L.F. Kosyanchuk², M.S. Stratilat², N.V. Kozak², T.V. Bezrodna¹

¹Institute of Physics NAS of Ukraine
46, Nauki prospekt, Kyiv, 03680, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Effects of polyurethane matrix polarity on the spectral and photophysical properties of three widely used laser phenalene dyes were investigated. To estimate the dipole moments in the ground and excited states in a system of singlet levels, Bakshiev's method and Kawski – Chamma – Viallet's equations were applied. The dipole moments for phenalene dyes were found to be higher in the excited state, than in the ground one. The increase of Stokes bathochromic shift with growth of polyurethane matrix polarity indicated significant redistribution of π -electron density in the excited state. Dielectric permeability, being a physical characteristic feature of the polymer matrix, was shown to play a crucial role in the growth of dye photostability.

Keywords: photophysical properties, phenalene dyes, the dipole moments, Stokes bathochromic shift.