

УДК 678.84

Золь-гель синтез и свойства органо-неорганических полиэфируретанов с ковалентно связанными ксантоновыми красителями

А.В. Дорохин, А.В. Стрюцкий, Ю.П. Гомза, И.В. Бабич, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко

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

Синтезированы способные к золь-гель превращениям производные красителя Rhodamine 6G. Разработан синтез органо-неорганических полиэфируретаномочевин с ковалентной привязкой указанных красителей к неорганической составляющей золь-гель методом. Исследованы структура и оптические свойства полученных материалов. Установлено, что ковалентная привязка красителей не изменяет как характеристики пространственно-упорядоченной структуры матричного полимерного материала, так и положение максимумов абсорбции в видимом диапазоне при некотором усилении интенсивности поглощения последних.

Ключевые слова: родамин 6Ж, алкоксисилильные производные родамина 6Ж, органо-неорганические полиуретаномочевины, золь-гель метод, структура, оптические свойства.

Введение.

Фото- и электролюминесцентные полимерные материалы играют важную роль в современной технике. Такие материалы представляют собой полимерную матрицу содержащую краситель, который является центром абсорбции электромагнитного излучения и фотогенерации неравновесных носителей заряда [1]. Они широко применяются при изготовлении светоизлучающих диодов [2–6], нелинейных оптических устройств третьего порядка [3], фотоактивных устройств [2], дисплеев [5], хемосенсоров [3], защитных фотолитографических материалов, фоторезисторов, элементов хранения оптических данных с высокой разрешающей способностью, светодиодов и оптических интерференционных фильтров [7]. К указанным материалам предъявляются такие требования как высокая квантовая эффективность, простота переработки, долгосрочная стабильность в условиях эксплуатации [7].

При создании полимерных люминесцентных материалов существуют проблемы агрегации и π -стекинга красителей, которые приводят к уменьшению внешнего квантового выхода флуоресценции и изменению их оптических характеристик [2–14]. Одним из путей решения данных проблем является применение матричного полимера с полярными группами в своем составе, способными препятствовать агрегации и π -стекингу красителя за счет межмолекулярных связей последнего с матрицей. Как таковые большой интерес представляют полиуретаны [6, 15].

Другим путем решения является ковалентная

привязка хромофора к полимерной матрице [16, 17]. К таким матрицам, в свою очередь, предъявляются такие требования как относительная химическая инертность, термостойкость и оптическая прозрачность в заданном диапазоне спектра [2–5]. Данным критериям соответствуют органо-неорганические матрицы, способные также эффективно рассеивать тепло [18]. Очевидно, значительный интерес представляет сочетание обоих подходов в решении проблемы агрегации и стекинга молекул красителей в полимерной матрице.

Ранее нами была исследована эффективность введения красителя Rhodamine 6G и его производных в качестве допанта в органо-неорганический уретаносодержащий наноструктурированный полимер [19]. Целью настоящей работы является разработка метода синтеза способного к золь-гель превращениям производного красителя Rhodamine 6G и получение – органо-неорганической полиэфируретаномочевины с ковалентной привязкой хромофора к неорганической составляющей с использованием золь-гель метода.

Экспериментальная часть.

Краситель Rhodamine 6G ($\lambda_{\max} = 524$ нм, Aldrich, 95 %), 3-аминопропилтриэтоксисилан (Aldrich, 95 %), 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан (Aldrich, 95 %), толуилндиизоцианат (смесь 2,4-, 2,6- изомеров в соотношении 80 : 20, Bayer AG), 1,3-пропандиамин (Aldrich), дибутилдилауринат олова (хч) были использованы без дополнительной очистки. Олигооксипропангликоль молекулярной массы (ММ) 1000 (Aldrich)

обезвоживали в вакууме при температуре 90 °С в течение 6 ч, фенилтриэтоксисилан (Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО) очищали вакуумной перегонкой.

Rhodamine 6G-M – (2-(3-аминопропил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он) получали, как указано в [19].

Соединение R6G-Si – ((E)-N-(9-(2-(этоксикарбонил)фенил)-6-(1-этил-3-(4-(триэтоксисилил)бутил)уреидо)-2,7-диметил-3H-ксантен-3-илиден)этанаминий хлорид) получали следующим образом: 0,504 г красителя Rhodamine 6G растворяли в 5 мл ДМСО и добавляли 0,247 г 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана и каталитическое количество дибутилдилауринат олова. Реакционную смесь выдерживали до исчезновения полосы поглощения изоцианатной группы в ИК-спектре (2250 см⁻¹).

Соединение R6G-M-Si – (1-(3-(3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметил-3-оксоспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-2-ил)пропил)-3-(3-(триэтоксисилил)пропил)мочевина) было получено реакцией 0,470 г Rhodamine 6G-M в 5 мл ДМСО с 0,247 г 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана при комнатной температуре в течение 10 мин. Данные соединения использовали далее в процессе золь-гель синтеза в виде полученного раствора.

Олигооксиэтиленуретанмочевинный α,ω -диалкоксисилильный прекурсор (ОЭГ-Si) получали согласно ранее предложенной нами методике [21]. Золь-гель синтез систем полимер–краситель при использовании красителя в качестве допанта проводили в соответствии с методикой, предложенной нами в [19]. При использовании соединения R6G-M-Si в виде раствора золь-гель процесс проводили аналогичным образом [19].

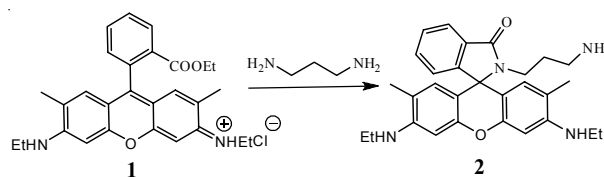
ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см⁻¹, а ¹H ЯМР спектры – на приборе Varian VXR-400 MHz с использованием в качестве растворителя ДМСО-d₆. Структура синтезированных соединений была исследована методом рентгенографического анализа и полученные данные обработаны, как описано в [19]. Спектры абсорбции снимали на UV-Vis спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC с приставкой ISR-240A в диапазоне 240 – 800 нм с длиной оптической щели 5 нм. Спектры люминесценции получали на флуориметре Jobin Yvon Horiba Fluoromax 2.

Результаты исследования и их обсуждение.

Разработанный метод получения гибридного органо-неорганических наноструктурированных полиэфируретанмочевин с ковалентной привязкой красителей к неорганической составляющей основан на соконденсации модифицированных хромофоров и прекурсора на основе сегментированного олигоэфируретана с концевыми триэтоксисилильными группами в процессе формирования органо-неорганической

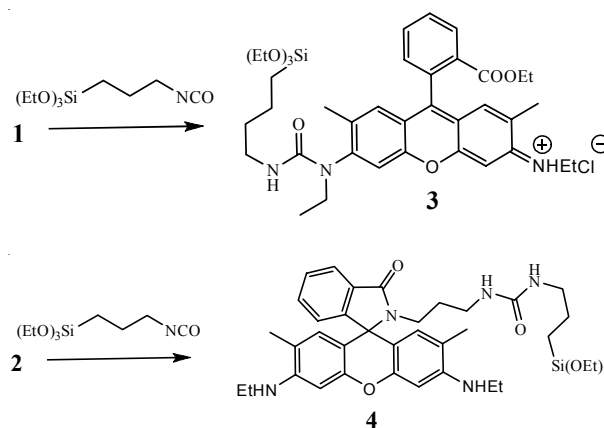
пленки золь-гель методом. Для связывания красителя с неорганической составляющей формирующейся системы проводили модификацию красителей введением в их состав способных к золь-гель превращениям триэтоксисилильных групп.

В качестве хромофоров использованы красители (E)-N-(9-(2-(этоксикарбонил)фенил)-6-(этиламино)-2,7-диметил-3H-ксантен-3-илиден)этанаминий хлорид (Rhodamine 6G, **1**) и 2-(3-аминопропил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (Rhodamine 6G-M, **2**), полученный, как описано в [15].



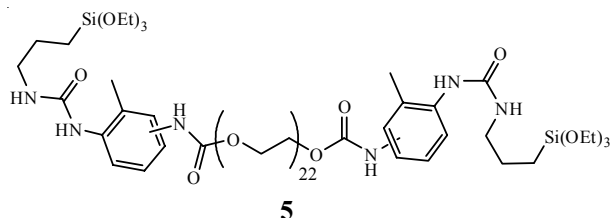
Соединение **1** обладает максимумом абсорбции в этаноле при длине волны 524 нм, и агрегирует при концентрациях выше 2·10⁻⁴ моль/л. Соединение **2** не обладает выраженным максимумом абсорбции в видимом диапазоне спектра и интересно с точки зрения дальнейшего его перевода в солевую флуоресцентную форму.

Для создания материалов с ковалентно привязанными хромофорными фрагментами были синтезированы триэтоксисилильные производные красителей Rhodamine 6G и Rhodamine 6G-M соответственно взаимодействием последних с 3-(изоцианатопропил)-триэтоксисиланом при соотношении NCO : NHEt(NH₂) = 1 : 1 (ОЭГ-Si/R6G-Si (**3**) и ОЭГ-Si/R6G-M-Si (**4**)).



Можно предположить, что способность данных соединений к участию в золь-гель процессе с ковалентной привязкой к органо-неорганической матрице будет благоприятствовать уменьшению агрегации и снижению π -стекинга хромофорных групп. Это даст возможность увеличить их содержание в составе наноструктурированного композита по сравнению с использованием соответствующих красителей как допантов.

Как и в [19], в качестве исходного сопрекурсора была использована сегментированная α, ω -ди-(триэтоксисилил)олигоэфируретанмочевина с молекулярной массой (ММ) 1790 (ОЭГ-Si, **5**). Она состоит из гибкого олигоэтиленоксидного сегмента ММ 1000, содержащего на концах цепи жесткие блоки, в состав которых входят уретанмочевинные фрагменты и триэтоксисилильные группы.



Для регулирования пленкообразующей способности, гидрофобности, механической прочности и термической стойкости проводили соконденсацию данного уретанового прекурсора с фенилтриэтоксисилоном в массовом соотношении 3 : 2. Золь-гель процесс проводили в условиях кислотного катализа с использованием 0,1 н HCl в количестве, которое обеспечивает стехиометрическое соотношение воды к этоксисилильным группам [19]. Количеством HCl, затрачиваемой на нейтрализацию основных групп красителей, пренебрегали ввиду низкой концентрации хромофора в полимерной матрице (0,01 % мас.). Следует также отметить, что прибавление кислотного катализатора не вызывает разрушение спиролактанного цикла модифицированного красителя в условиях золь-гель процесса, о чём свидетельствует отсутствие флуоресценции реакционной смеси.

Совместной гидролитической конденсацией олигомерного прекурсора ОЭГ-Si в смеси с ФТЭС с введением R6G-Si и R6G-M-Si при массовом соотношении названных компонентов 60,00 : 39,99 : 0,01 получены пленочные материалы ОЭГ-Si/R6G-Si и ОЭГ-Si/R6G-M-Si соответственно. Кроме того, аналогично золь-гель

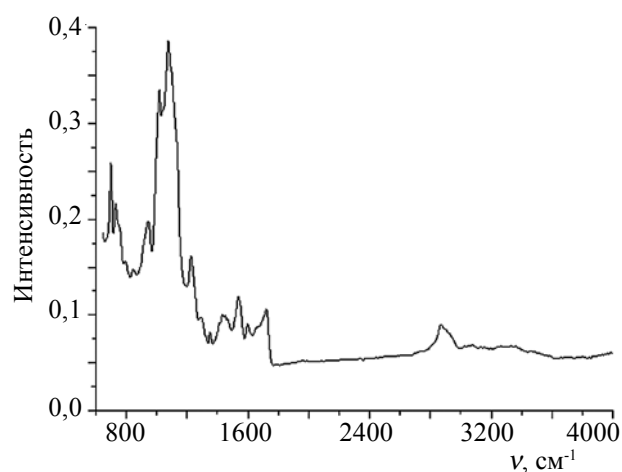
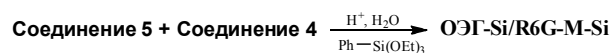


Рис. 1. ИК-спектр матричного полимера ОЭГ-Si

методом в отсутствие добавок красителей была получена и пленка матричного полимера (ОЭГ-Si).



Синтезированные соединения представляют собой прозрачные, имеющие окраску исходного красителя, эластичные прочные и термостабильные пленки, нерастворимые в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей.

В ИК-спектре матричного полимера, не содержащего краситель (рис. 1), присутствуют полосы поглощения, ν Si-O-Si (1000–1080 cm^{-1}), ν C=O (1650–1790 cm^{-1}), ν C-H связей CH_2 -групп (2840–3000 cm^{-1}), δ C-H связей CH_2 -групп (1450–1475 cm^{-1}), ν ar C-H (3030–3080 cm^{-1}), ν ar C-C (1575–1625 cm^{-1}) и ν N-H (3300 cm^{-1}) [27, 28]. ИК-спектры пленок полимеров, содержащие в своём составе красители, как в виде допанта [19], так и ковалентно связанного, идентичны таковому исходного матричного полимера.

Особенности структуры синтезированных систем полимер-краситель были исследованы методом рентгенографии (рис. 2).

Следует отметить, что кривые МУР исходного матричного полимера и полученных систем полимер-краситель как в виде допанта [19], так и полученных в данном исследовании, практически идентичны, что связано с незначительной концентрацией введённого хромофора. По данным рентгенографического анализа полученные полимеры (рис. 2) характеризуются кривой рассеяния со слабовыраженным дифракционным максимумом. Такой ход кривой интенсивности малоуглового рассеяния свидетельствует о наличии в материале пространственно-упорядоченной системы микрообластей. Положение вершины максимума 4,0 нм

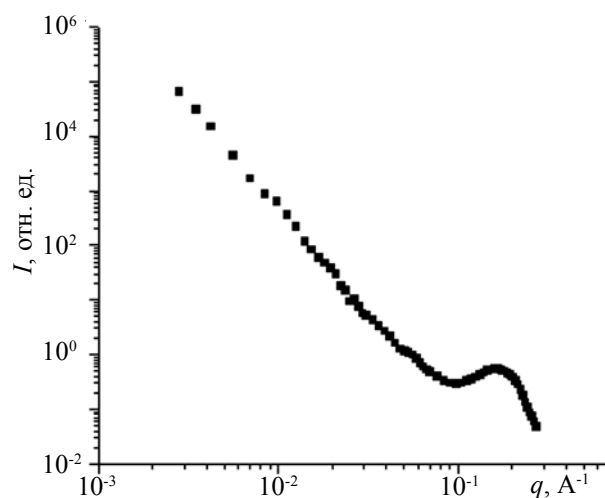


Рис. 2. Нормализованные к абсолютным значениям кривые рассеивания рентгеновских лучей матричного полимера в координатах $\log(I) - \log(q)$

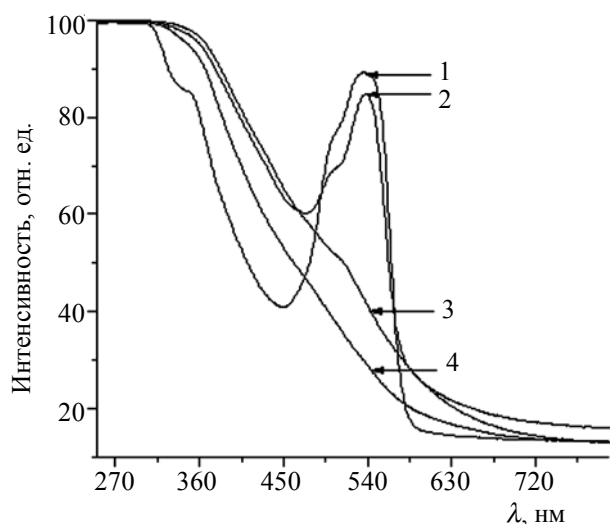


Рис. 3. Спектры абсорбции в УФ-видимом диапазоне: 1 – ОЭГ-Si с ковалентно привязанным Rhodamine 6G (0,01 % мас); 2 – ОЭГ-Si с допированным Rhodamine 6G (0,01 % мас); 3 – ОЭГ-Si с ковалентно привязанным Rhodamine 6G-M (0,01 % мас); 4 – ОЭГ-Si с допированным Rhodamine 6G-M (0,01 % мас)

соответствует периодичности вышеупомянутых структур. Данные области обогащены неорганическим компонентом, заполняют пространство по типу простой кубической решетки, в которой значение периодичности соответствует расстоянию между центрами смежных наноразмерных образований, имеющих размеры около 2–3 нм.

Как видно из представленных на рис. 3 данных, образец с допированным Rhodamine 6G в данную

матрицу (кривая 2) характеризуется поглощением излучения с длиной волны 538 нм, что практически соответствует длине волны поглощения исходного красителя Rhodamine 6G в этаноле.

Использование алкоксисилильного производного данного красителя (R6G-Si) для синтеза пленочного материала ОЭГ-Si/R6G-Si изменяет профиль кривой абсорбции (кривая 1), что выражается в некотором увеличении интенсивности поглощения.

Образец ОЭГ-Si/R6G-M, который содержит краситель Rhodamine 6G-M как допант, характеризуется отсутствием отдельного пика абсорбции в исследуемом диапазоне длин волн (кривая 4), ковалентная привязка данного хромофора к полимерной матрице (образец ОЭГ-Si/R6G-M-Si, кривая 3) также приводит к незначительному увеличению интенсивности поглощения.

Таким образом, синтезированы способные к золь-гель превращениям некоторые производные красителя ксантенового ряда Rhodamine 6G. С их использованием разработан метод синтеза гибридных органико-неорганических наноструктурированных полиэфируретанмочевин с ковалентной привязкой красителей к неорганической составляющей. Установлено, что введение красителя не изменяет характеристик пространственно-упорядоченной структуры матричного полимерного материала. Как и в случае допирования органико-неорганической матрицы теми же красителями их ковалентная привязка к неорганической составляющей матрицы приводит к усилению интенсивности спектральных характеристик системы в видимой области без изменения положения максимумов абсорбции.

Литература

1. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Иценко А.А. и др. // Тэорет. и експерим. химия. - 2012. - **48**, N1. - С. 43 - 47.
2. Andre P., Cheng G., Ruseckas A. et al. // J. Phys. Chem. Part B. - 2008. - **112**, N51. - P. 16382-16392.
3. Miyake J., Chujo Y. // J. Polym. Sci. Part A. - 2008. - **46**, N24. - P. 8112-8116.
4. Vautravers N.R., Andre P., Slawin A.M.Z. et al. // Org. Biomol. Chem. - 2009. - **7**, N4. - P. 717-724.
5. Froehlich J.D., Young R., Nakamura T. et al. // Chem. Mater. - 2007. - **19**, N20. - P. 4991-4997.
6. Иценко А.А. // Успехи химии. - 1991. - **60**, N8. - С. 1708-1743.
7. Zhao L., Vaupel M., Loy D.A. et al. // Chem. Mater. - 2008. - **20**, N5. - P. 1870-1876.
8. Marme N., Knemeyer J.-P., Sauer M. et al. // Biocon. Chem. - 2003. - **14**, N6. - P.1133-1139.
9. Reers M., Smith T.W., Chen L.B. // Biochemistry - 1991. - **30**, N18. - P. 4480-4486.
10. Garcia O., Sastre R., Garcia-Moreno I. et al. // J. Phys. Chem. C. - 2008. - **112**, N38. - P. 14710-14713.
11. Kim S., Ohulchanskyu T.Y., Pudavar H.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. - 2007. - **129**, N9. - P. 2669-2675.
12. Langhals H., Ismael R., Yuruk O. // Tetrahedron - 2000. - **56**, N30. - P. 5435-5441.
13. Resch-Genger U., Grabolle I M., Cavaliere-Jaricot S. et al. // Nat. Meth. - 2008. - **5**, N9. - P. 763-775.
14. Lu L. // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - **124**, N3. - P. 483-488.
15. Безпідний В.І., Деревянко Н.А., Иценко А.А. та ін. // Журн. техн. фізики. - 2001. - **7**. - С. 72-78.
16. Bozdemir O.A., Yilmaz M.D., Buyukcakir O. et al. // NJC - 2010. - **34**, N1. - P. 151-155.
17. Li F.-Y., Zhu L.-Y., Huang C.-H. et al. // Appl. Surface Sci. - 2001. - **172**, N3-4. - P. 323-330.
18. Reisfeld R., Weiss A., Saraidarov T. et al. // Polym. Adv. Tech. - 2004. - **15**, N6. - P. 291-301.
19. Дорохин А.В., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С. и др. // Полімер. журн. - 2012. - **34**, N5. - С. 432 - 436
20. Шилова О.А., Шилов В.В. // Сб. научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». - 2003. - **1**, N1. - С. 9-83.
21. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В. и др. // Укр. хим. журн. - 2011. - **77**, N1 - С. 66-70.

Поступила в редакцию 15 ноября 2013 г.

Золь-гель синтез і властивості органо-неорганічних поліетеруретанів з ковалентно зв'язаними ксантеновими барвниками

A.V. Dorokhin, O.V. Stryuts'kyy, Yu.P. Gomza, I.V. Babich, N.S. Klimenko, V.V. Shevchenko

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

Синтезовано здатні до золь-гель перетворень похідні барвника Rhodamine 6G. Розроблено синтез органо-неорганічних поліетеруретансечовин з ковалентною прив'язкою вказаних барвників до неорганічної складової золь-гель методом. Досліджено структуру та оптичні властивості отриманих матеріалів. Встановлено, що ковалентна прив'язка барвників не змінює як характеристики просторово-впорядкованої структури матричного полімерного матеріалу, так і положення максимумів абсорбції в видимому діапазоні при деякому підсиленні інтенсивності поглинання останніх.

Ключові слова: родамін 6Ж, алкоксисилільні похідні родаміну 6Ж, органо-неорганічні поліетеруретансечовини, золь-гель метод, структура, оптичні властивості

The sol-gel synthesis and properties of organic-inorganic polyetherurethanes with covalently bound xanthene dyes

A.V. Dorokhin, A.V. Stryutsii, Yu.P. Gomza, I.V. Babych, N.S. Klimenko, V.V. Shevchenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The derivatives of dye Rhodamine 6G which are capable of sol-gel conversion were synthesized. The sol-gel synthesis of organic-inorganic polyetherurethaneureas with covalent binding of these dyes to the inorganic component was developed. The structure and optical properties of these materials were investigated. It was established that covalent binding of dyes does not change both the characteristics of the space-ordered structure of the polymeric matrix material and the position of the absorption maxima in the visible range at a certain intensity enhancing absorption of the latter.

Key words: Rhodamine 6G, Rhodamine 6G threealkoxysilane derivatives, organic-inorganic poly(etherurethane urea)s, sol-gel, structure, optic properties.