

AGNIESZKA BAJOREK, JERZY PĄCZKOWSKI¹⁾

Akademia Techniczno-Rolnicza

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Sondy spektroskopowe. Wpływ łańcucha polimerowego na właściwości fotofizyczne cząsteczek wykazujących istnienie stanu TICT^{**)}

CZ. I. BADANIA FOTOSTACJONARNE

SPECTROSCOPIC PROBES. THE EFFECT OF POLYMER CHAIN ON PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF MOLECULES EXHIBITING THE EXISTENCE OF THE TICT STATE. Part I. PHOTOSTATIONARY STUDIES

Summary — Absorption and dual fluorescence spectra (originating from locally excited state (LE) and twisted intramolecular charge transfer (TICT) states) are presented for six molecule residues, *viz.*, 4-(*N,N*-dimethylamino)benzoate (DMAB), 4-(*N,N*-diethylaminobenzoate (DEAB), 4-(*N*-pyrrolidine)benzoate (PYR), 4-(*N*-piperidine)benzoate (PIP), 4-(*N*-morpholine)benzoate (MOR) and 4-(*N*-2,6-dimethylmorpholine)benzoate (2,6-DMM) used as spectroscopic probes. The probes were either simple (ethyl or *n*-butyl) esters or were attached covalently to the polystyrene chain (Table 1, formula I) and the fluorescence properties of the free and polymer-bonded fluorophores were intercompared. Both "free" probes and probes attached to the PS chain exhibit double fluorescence. Comparative studies of the spectra disclosed a considerable effect of preorientation of the molecules in the ground state on spectroscopic properties. The ground state twisting the donor with respect to the acceptor can exert an extensive effect on the ground state charge distribution. The close vicinity of the polymer chain is very likely to affect the distribution of conformers in this state and as a result cause (Figs. 1—7): (i) the bathochromic shift of the absorption and emission spectra, (ii) broadening of the absorption bands in the electronic absorption spectra, (iii) red edge (REE) and blue edge (BEE) effects in the emission spectra, and (iv) changes in the positions of emission maxima in the LE and TICT fluorescence spectra.

Key words: spectroscopic probes, dual fluorescence, LE and TICT states, kinetics of formation, polymer chain effect

Związki, których właściwości fotofizyczne i fotochemiczne silnie zależą od właściwości fizykochemicznych ich mikrootoczenia zwane są potocznie sondami spektroskopowymi. Znajdują one coraz szersze zastosowanie w wielu badaniach z zakresu fizyki, chemii, biologii oraz dziedzin pokrewnych [1]. Sondy spektroskopowe są nowoczesnym narzędziem badawczym umożliwiającym scharakteryzowanie specyficznych właściwości układów na poziomie mikroskopowym, w odróżnieniu od technik konwencjonalnych, za pomocą których bada się makroskopowe właściwości układów.

Związki wielkocząsteczkowe stanowią grupę związków, które szczególnie często wykazują wyraźne różnice pomiędzy właściwościami na poziomie mikroskopowym i cechami o charakterze makroskopowym. Typowym przykładem ilustrującym te różnice jest lepkość makroskopowa i lepkość lokalna układów polimerowych. Lepkość lokalna (mikroskopowa), którą mierzy się za pomocą odpowiedniej sondy molekularnej, jest funkcją właściwości rozpuszczalnika oraz jego zdolności do oddziaływania z fragmentami łańcucha polimerowego otaczającego sondę pomiarową, natomiast lepkość makroskopowa to wielkość fizyczna, której wartości mogą być mierzone konwencjonalnymi technikami wiskozymetrycznymi.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję.

^{**)} Ang. Twisted Intramolecular Charge Transfer.

Różnice pomiędzy lepkością lokalną i makroskopową zilustrowali Nishijama i współpr. [2—4]. Autorzy ci porównali lokalną lepkość mierzoną stopniem depolaryzacji fluorescencji z makroskopową lepkością stopionego polietylenu. Z ich badań wynika, że zmiany obu rodzajów lepkości są podobne aż do osiągnięcia określonej wartości stopnia polimeryzacji PE; po jej przekroczeniu lepkość lokalna, w przeciwieństwie do lepkości makroskopowej, staje się niezależna od stopnia polimeryzacji. Jak wykazały badania Nishijamy, lepkość mikroskopowa jest powiązana ze swobodą poruszania się segmentu polimerowego o ciężarze cząsteczkowym ok. 2000; wymiary tego segmentu stają się oczywiście znacznie mniejsze w przypadku polimerów usieciowanych.

W ostatnich latach sondy spektroskopowe bardzo często wykorzystuje się w fizykochemicznych badaniach polimerów oraz w badaniu kinetyki polimeryzacji rodnikowej. Badania właściwości układów polimerowych za pomocą sond w odniesieniu do polimerów zarówno w fazie skondensowanej, jak i roztworach wykorzystują wpływ lokalnego otoczenia na charakterystykę fotofizyczną i fotochemiczną cząsteczek wykazujących luminescencję. Zmiany wydajności kwantowej fluorescencji [5—10], położenia maksimum fluorescencji [11], polaryzacji fluorescencji [3, 4], wydajności wewnętrznej cząsteczkowego [12, 13] oraz międzycząsteczkowego [14] tworzenia ekscymeru są zazwyczaj powiązane ze zmianami lepkości zachodzącymi podczas procesu polimeryzacji lub zmianami powodowanymi obecnością rozpuszczalnika w przypadku roztworów polimerów. Szersze omówienie tej problematyki można znaleźć w literaturze przeglądowej [15, 16].

Typy sond można w zasadzie podzielić na cztery główne grupy. Są to sondy wykorzystujące następujące właściwości:

— tworzenie ekscymerów lub ekscypleksów (*excimer or exciplex type probes*);

— podwójną fluorescencję będącą rezultatem istnienia dwu emitujących stanów singletowych cząsteczki (*TICT probes*);

— specyficzne właściwości cząsteczek wykazujących istnienie procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu (ICT, *Intramolecular Charge Transfer probes*);

— stosunkowo niedawno opisane sondy, wykorzystujące fluorescencję soli wybranych związków organicznych.

Najbardziej znaną sondą, w której wykorzystuje się proces tworzenia ekscymeru, jest piren. Lokalną polarność środowiska, w którym znajduje się piren, oznacza się określając stosunek intensywności pierwszego i trzeciego pasma oscylacyjnego widma emisyjnego pojedynczej cząsteczki pirenu. Z kolei, stosunek intensywności emisji ekscymerowej tej sondy do emisji monomerowej jest czuły na zmiany oddziaływań pomiędzy łańcuchem polimeru i cząsteczkami rozpuszczalnika. Fluorescencja stacjonarna pirenu użytego jako czujnik w badaniach kinetyki polimeryzacji wykazała, że w przypadku niskich stopni polimeryzacji obserwuje się liniową zale-

żność pomiędzy stosunkiem intensywności emisji monomerowej i ekscymerowej a stopniem polimeryzacji [17, 18]. Piren był także stosowany jako sonda do badań efektu Trommsdorfa [4], dynamiki cyklizacji łańcucha polimerowego w roztworach [18], a także do ustalania wartości parametru rozpuszczalności δ_H [19]. Piren jako sonda charakteryzuje się istotną zaletą, mianowicie możliwością "regulowania" stosunku intensywności fluorescencji monomerowej do ekscymerowej poprzez odpowiednią kontrolę stężenia pirenu. Cecha ta jest jednak jednocześnie wadą w przypadku badań kinetyki polimeryzacji lepkich poliakrylanów polioli, kiedy to duża lepkość środowiska wymaga znacznego stężenia pirenu, co ogranicza obszar badań do bardzo cienkich warstw.

Druga grupa sond to cząsteczki-sondy zawierające grupę dialkiloaminową przyłączoną w położeniu *para* do pierścienia benzenowego, zawierającego podstawnik elektronoakceptorowy typu grupy nitrylowej, karbonylowej, estrowej itp. Cząsteczki tego typu charakteryzuje istnienie podwójnej fluorescencji, co jest powodowane, jak już wspomniano, obecnością dwu singletowych stanów wzbudzonych. Są to: stan lokalnie wzbudzony (LE) i stan znany w literaturze jako "Twisted Intramolecular Charge Transfer" (TICT) [20, 21]. Fluorescencję pochodzącą ze stanu LE obserwuje się w obszarze krótkofalowym widma (pasma b), natomiast emisja długofalowa (pasma a) pochodzi ze stanu TICT, który tworzy się ze stanu LE w wyniku rotacji grupy dialkiloaminowej w stosunku do płaszczyzny pierścienia benzenowego o kąt 90°C, co powoduje całkowitą separację ładunków w obrębie tej samej cząsteczki. W ściśle określonych warunkach stany LE i TICT znajdują się w równowadze, która zależy od wielu czynników, w tym lepkości i polarności rozpuszczalnika [22—24]. Cząsteczki wykazujące istnienie stanu TICT były stosowane jako sondy fluorescencyjne do badań właściwości łańcucha polimerowego w rozcieńczonych roztworach związków wielkocząsteczkowych [25—28], a także do badań kinetyki polimeryzacji rodnikowej [29].

Sondy fluorescencyjne, w których wykorzystuje się właściwości (np. duży moment dipolowy) stanu wzbudzonego cząsteczki powstałego w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu (ICT) są sondami solwatochromowymi. Stanowią je cząsteczki zawierające silną grupę elektronoakceptorową (A) i elektronodonorową (D), połączone przez fragment cząsteczki (S), pozwalający na utrzymanie donora i akceptora elektronu w odpowiedniej odległości i orientacji w stosunku do siebie (D-S-A). Klasyczne sondy tego typu [seria *p*-(*N,N*-dialkylamino)benzylidenomalononitryli] zostały opisane przez Loutfy [5—7, 30, 31]. Niezmiernie interesującą sondą typu D-S-A jest 1-fenyl-4-(4-cyano-1-naftylometyleno)piperodyna ("Fluoroprobe"), opisana przez grupę Verhoevena. Związek ten wykazuje fluorescencję typu *charge-transfer* o wydajności kwantowej ok. 0,5 i charakteryzuje się niezwykle silnym efektem solwatochromowym, co czyni "Fluoropro-

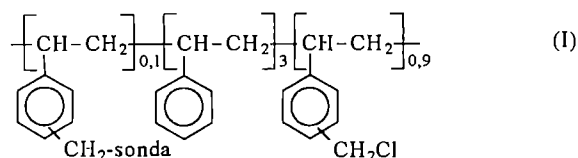
be" bardzo atrakcyjną sondą pozwalającą na badanie zmiany lepkości i polarności zachodzące w roztworach polimerów [32—36]. Dobrze znanymi sondami typu D-S-A stosowanymi do badania kinetyki polimeryzacji są także 4-(dimetylamino)-4-nitrostilben [37], 2-dimetyloamino-7-nitrofluoron [38], amid dansylu [39, 40], pochodne karbazolu, i 9,9'-diantrylu [41, 42] oraz pochodne stilbenu i kumaryny [43, 44].

Czwarta grupa sond fluorescencyjnych to sole organiczne typu D- π -A $^+$ X $^-$ (sole stilbazoliowe). Tego rodzaju sondy są podobne do sond typu D-S-A, jednakże różnią się od tych ostatnich właściwościami fotofizycznymi. Wykazują one również przesunięcie hypsochromowe maksimum fluorescencji podczas polimeryzacji, z tym, że położenie tego maksimum tylko nieznacznie zależy od polarności środowiska. Z tego też powodu sondy typu D- π -A $^+$ X $^-$ zalicza się do grupy sond niesolwatochromowych. Charakterystykę fotofizyczną i spektroskopową tych związków opisali Fromherz [45—47] i Rettig [48]. Sole stilbazoliowe zostały z powodzeniem użyte jako sondy w badaniach procesu utwardzania żywicy epoksydowych [49], a także do badań kinetyki fotoinicjowanej polimeryzacji akrylanów i poliakrylanów polioli [50, 51].

W niniejszym artykule pragniemy przedstawić wybrane wyniki naszych badań wpływu łańcucha polimerowego na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne związków stanowiących sondy drugiego typu, tj. wykazujących istnienie stanu TICT.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza sond oraz ich przyłączanie do łańcucha polistyrenu są szczegółowo opisane we wcześniejszej pracy [28]. Wzór ogólny (I) przedstawia polistyren z



przyłączoną sondą; budowę chemiczną poszczególnych sond zawiera tabela 1. W postaci wolnej sondy stanowią estry etylowe lub (głównie) butylowe (R = Et, Bu). Budowa zsyntetyzowanych związków została potwierdzona metodami spektroskopii FTIR, $^1\text{H-NMR}$ i UV-Vis. Do syntez oraz do badań spektroskopowych używano odczynników zakupionych w firmie Aldrich.

Elektronowe widma absorpcyjne rejestrowano za pomocą spektrofotometru UV-Vis "Varian Cary 3E". Widma emisyjne uzyskano stosując spektrofluorymetr F-4500 firmy Hitachi. Badano roztwory w toluenie, DMF oraz w THF; stężenie chromoforu w tych roztworach wynosiło ok. 10^{-5} mol \cdot dm $^{-3}$. W badaniach kinetycznych widma fluorescencji rejestrowano w zakresie

temperatury od ok. -80°C do 30°C , używając kwarcowych naczyń Dewara własnej konstrukcji.

Czasy życia fluorescencji wyznaczono metodą zliczania pojedynczych fotonów [52], z zastosowaniem układu "IBH SYSTEM 500" firmy IBH (Szkocja). Jako źródła promieniowania impulsowego użyto lampy błyskowej wypełnionej wodorem; czas błysku lampy wynosił ok. 1 ns. Do dekonwolucji krzywych zaniku fluorescencji wykorzystano program "IBH Consultants Version 4".

Widma anizotropii fluorescencji zarejestrowano za pomocą spektrofluorymetru F-4500 firmy Hitachi. Badano przy tym roztwory o stężeniu chromoforu ok. 10^{-5} mol \cdot dm $^{-3}$; długość fali wzbudzenia fluorescencji wynosiła 310 nm. Jako polaryzatora i analizatora użyto płaskich polaryzatorów dichroicznych. Średnią wartość anizotropii emisji (r_{sr}) obliczono posługując się zależnością

$$r_{sr} = \sum r_p / n \quad (1)$$

gdzie: $\sum r_p$ — suma anizotropii punktowej kolejnych punktów pomiarowych wybranego fragmentu widma, n — liczba punktów pomiarowych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

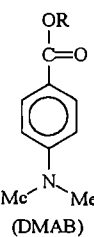
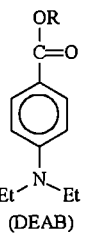
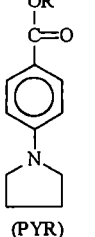
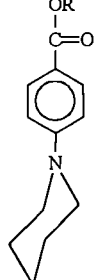
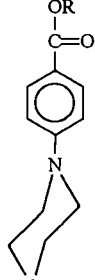
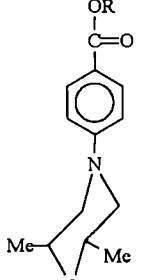
Właściwości spektroskopowe

Rozpatrując budowę badanych przez nas związków, należy zwrócić uwagę na to, że różnią się one wymiarem fragmentu, który według teorii Grabowskiego [20, 21] po wzbudzeniu ulega rotacji (tabela 1). Badane sondy różnią się również wartościami obliczonych momentów dipolowych w stanie podstawowym.

Można było przypuszczać, że właściwości spektroskopowe sond będą zależeć od polarności rozpuszczalnika. Z badań jednak wynika, że kształt widma absorpcyjnego we wszystkich użytych przez nas rozpuszczalnikach jest prawie taki sam zarówno w przypadku cząsteczek sond "wolnych", jak i przyłączonych do łańcucha polistyrenu (rys. 1 — na str. 796). Obserwowaną różnicę stanowi tylko nieznaczne przesunięcie batochromowe, obserwowane w odniesieniu do sond przyłączonych do PS. To specyficzne zachowanie można wyjaśnić różnym stopniem skręcenia w stanie podstawowym grupy elektronodonorowej w stosunku do płaszczyzny pierścienia benzenowego.

Obecność łańcucha polimerowego związanego z sondą zwiększa szerokość połówkową pasma absorpcyjnego (tabela 1). Wskazywać to może na zwiększenie liczby konformerów cząsteczki w stanie podstawowym. Znamienne jest to, że polarność rozpuszczalnika w zasadzie nie wpływa na wartość obserwowanych przesunięć batochromowych, jak również nie zmienia wartości poszerzenia elektronowego pasma absorpcyjnego. Obserwacje te sugerują, że czynnikiem warunkującym zachowanie się sondy jest wyłącznie bliskość łańcucha polimerowego, który zmienia jej charakterystykę geome-

T a b e l a 1. Budowa oraz podstawowe właściwości spektroskopowe i fotochemiczne badanych sond spektroskopowych
 T a b l e 1. Structure and fundamental spectroscopic and photochemical characteristics of spectroscopic probes

Właściwości i rozpuszczalnik	Sonda						
		(DMAB)	(DEAB)	(PYR)	(PIP)	(MOR)	(26DMM)
$\lambda_{\text{maks}}^{\wedge}$ (nm) sondy "wolnej"	THF DMF toluen	307,2 311,0 308,0	311,6 316,0 314,0	311,6 315,0 312,0	306,4 311,4 308,5	300,0 304,0 300,5	301,0 305,4 304,5
ϵ_{maks} sondy "wolnej"	THF DMF toluen	33 900 34 300 30 500	31 400 29 500 31 500	32 800 32 500 27 600	24 700 24 400 28 700	23 000 21 200 16 020	17 000 14 800 15 000
Szerokość półw- kowa (cm^{-1}) sondy "wolnej"*)	THF DMF toluen	1050 1330 1070	910 1160 1010	910 1140 995	1380 1740 1410	1400 1760 1700	1390 1620 1470
$\lambda_{\text{maks}}^{\wedge}$ (nm) sondy przyłączonej do PS	THF DMF toluen	309,2 313,8 310,0	313,8 318,2 314,0	311,4 317,2 314,0	311,4 314,0 310,5	305,0 309,2 300,5	303,4 314,4 304,5
Szerokość półw- kowa (cm^{-1}) sondy przyłączonej do PS*)	THF DMF toluen	1400 1230 1200	1020 1120 1130	1080 1320 1125	1540 1530 1480	1485 1600 1720	1510 1660 1540
Absorbancja sondy przyłączonej do PS**)	THF DMF toluen	32,7 33,1 30,6	39,1 35,6 39,2	45,2 41,8 35,7	31,9 30,2 32,2	28,0 25,4 25,0	9,0 7,8 8,0
$\Phi_{\text{Fl}}^{***})$ sondy "wol- nej"	THF DMF toluen	0,088 0,033 0,10	0,063 0,038 0,07	0,11 0,02 0,12	0,13 0,043 0,15	0,15 0,063 0,17	0,19 0,10 0,18
Φ_{Fl} sondy przyłączonej do PS	THF DMF toluen	0,07 0,027 0,09	0,10 0,036 0,06	0,06 0,024 0,07	0,09 0,041 0,10	0,12 0,044 0,10	0,19 0,07 0,16
$\mu_{\text{g}}^{\text{cal****})}$ (D)		1,705	2,947	3,397	3,215	1,871	1,187

*) Szerokość pasma obliczona na podstawie kształtu długofalowej, niezaburzonej części widma absorpcyjnego.

***) Absorbancja 1 g próbki rozpuszczonej w 1 dm³ rozpuszczalnika.

****) Wydajność kwantowa fluorescencji.

*****) Obliczony moment dipolowy w stanie podstawowym.

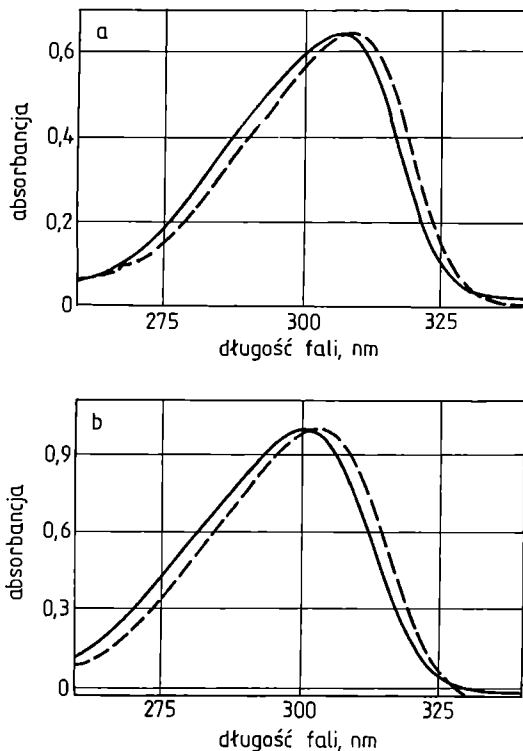
tryczną w stanie podstawowym. W przypadku rozcieńczonych roztworów polimerów, o mikrootoczeniu fluorozującej cząsteczki decyduje otoczka solwacyjna utworzona z cząsteczek rozpuszczalnika i fragmentów łańcucha polimerowego, do którego przyłączona jest sonda. Udział fragmentów polimerowych w tworzeniu otoczki solwacyjnej w zasadniczy sposób zależy od wymiarów kłębka polimerowego, a właściwie od udziału procentowego łańcucha polimerowego w jednostce objętościowej utworzonej przez układ polimer-rozpuszczalnik. Zgodnie z teorią Flory'ego — Hug-

ginsa, warunkiem koniecznym mieszalności układów jest zmniejszenie potencjału termodynamicznego Gibbsa (ΔG) [53—55]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (2)$$

[Symbole użyte w równaniu (2) mają konwencjonalne znaczenie].

Im większy ciężar cząsteczkowy polimeru, tym mniejsza entropia układu, a więc bardziej utrudnione staje się oddziaływanie polimer-rozpuszczalnik. Zgodnie z teorią Hildebranda, entalpia mieszania dwóch



Rys. 1. Przykłady elektronowych widm absorpcyjnych sondy DMAB zarejestrowanych w roztworze THF (a) i DMF (b); linia ciągła — sonda "wolna", linia przerywana — sonda przyłączona do łańcucha PS

Fig. 1. Illustrative electronic absorption spectra of DMAB probe recorded in (a) THF and (b) DMF; solid line — free probe, dashed line — probe covalently bound to PS chain

substancji zależy od różnicy ich parametrów rozpuszczalności [53—55]

$$\Delta H = V_m(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (3)$$

gdzie: V_m — objętość mieszaniny, φ_1 i φ_2 — ułamki objętościowe składników roztworu, δ_1 i δ_2 — parametry rozpuszczalności zdefiniowane jako pierwiastki energii kohezji:

$$\delta_i = (\Delta E_i / V_i)^{1/2} \quad (4)$$

gdzie: ΔE_i — energia parowania, V_i — objętość molowa i -tego składnika.

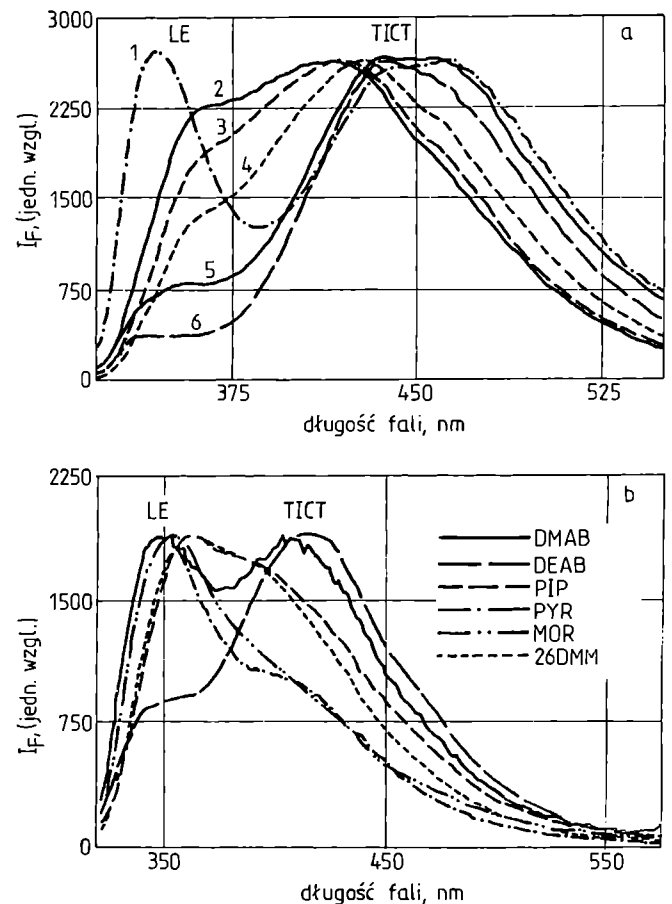
Na poziomie cząsteczkowym mieszanie dwóch substancji zachodzi, gdy:

$$\delta_1 = \delta_2 \Rightarrow \Delta H = 0 \quad (5)$$

Odnosząc powyższe rozważania do prezentowanych w niniejszej pracy układów można stwierdzić, że po pierwsze $\varphi_1 \cdot \varphi_2 \approx const$, po drugie zaś $V_m \approx const$. W tych warunkach o rozwinięciu kłęбка polimerowego decydują wyłącznie parametry rozpuszczalności składników roztworu. Podane w literaturze [56] parametry rozpuszczalności wynoszą: $\delta_{DMF} = 12,2$ (cal/cm^3)^{1/2}, $\delta_{THF} = 9,1$ (cal/cm^3)^{1/2}, $\delta_{tol} = 8,9$ (cal/cm^3)^{1/2} oraz w odniesieniu do polistyrenu $\delta_{PS} = 8,6$ — $9,1$ (cal/cm^3)^{1/2}. Z danych tych wynika, że oddziaływanie polimer-rozpuszczalnik w przypadku badanych rozpuszczalników jest zbliżone. Wnioskować zatem

można, że stopień rozwinięcia łańcucha polimerowego w tych rozpuszczalnikach jest bardzo podobny (nieznacznie większy w roztworze w DMF), a więc udział łańcucha polimerowego w otoczce solwatacyjnej sondy jest w przybliżeniu jednakowy we wszystkich trzech użytych w badaniach rozpuszczalnikach. Dlatego też efekty przesunięć batochromowych wywołanych obecnością łańcucha polimerowego w najbliższym otoczeniu sondy są w omawianych rozpuszczalnikach bardzo zbliżone.

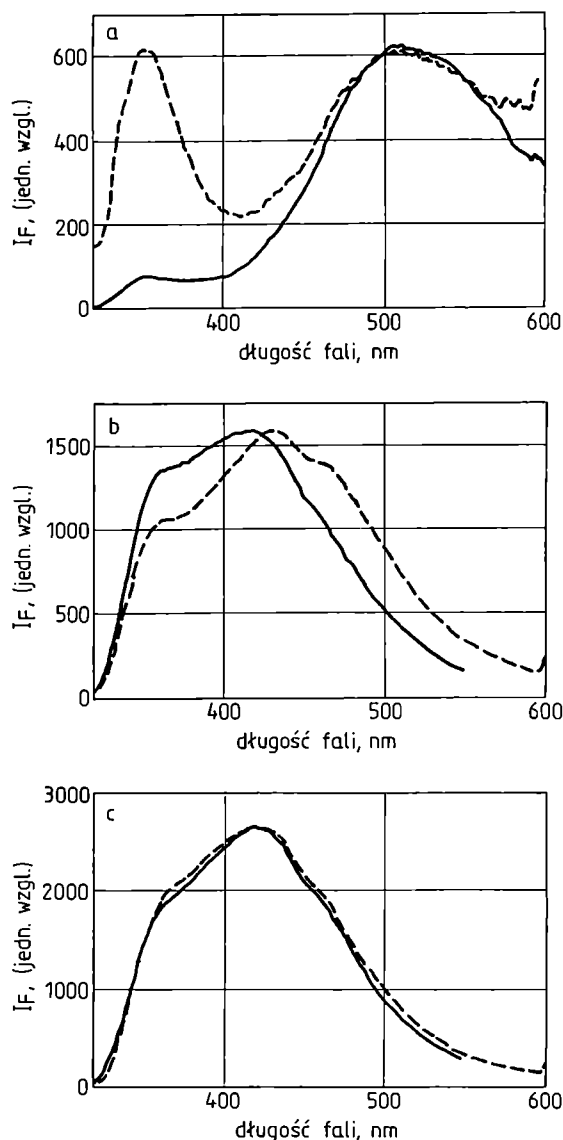
Cząsteczki sond zarówno "wolnych", jak i przyłączonych do łańcucha PS wykazują podwójną fluorescencję. Najwyraźniej jest to widoczne w DMF i THF, gdzie w obszarze 350 nm obserwuje się emisję ze stanu LE (emisja cząsteczki o płaskiej strukturze geometrycznej), a w obszarze 450—520 nm — emisję ze stanu TICT. W toluenie emisja ze stanu LE występuje również przy ok. 350 nm, natomiast emisja ze stanu TICT jest w porównaniu z widmami w THF i DMF przesunięta w kierunku fal krótszych i obserwuje się ją przy długości fali 420—450 nm (rys. 2).



Rys. 2. Przykłady widm fluorescencyjnych: a) sondy "wolne" w THF: 1 — PYR, 2 — MOR, 3 — 26DMM, 4 — PIP, 5 — DMAB, 6 — DEAB; b) sondy przyłączone do łańcucha PS w toluenie (typ sondy zaznaczono na rysunku)

Fig. 2. Illustrative fluorescence spectra recorded for (a) free probes in THF: 1 — PYR, MOR, 2,6-DMM, 4 — PIP, 5 — DMAB, 6 — DEAB; and (b) probes bound to PS chain recorded in toluene (probe type indicated in Fig.)

Wyraźne różnice w położeniu $\lambda_{\text{maks}}^{\text{FI}}$ pasma TICT obserwowane w przypadku trzech użytych w badaniach rozpuszczalników ($\lambda_{\text{maks}}^{\text{FI}} \approx 500$ nm w DMF, $\lambda_{\text{maks}}^{\text{FI}} \approx 430$ – 440 nm w THF i $\lambda_{\text{maks}}^{\text{FI}} \approx 420$ nm w toluenie) są spowodowane dużym momentem dipolowym stanu



TICT i wynikającym z tego faktu występowaniem typowego efektu solwatochromowego [57].

Rysunek 2 nie pozwala na stwierdzenie różnic (lub ich braku) pomiędzy widmem fluorescencji sondy "wolnej" i przyłączonej do łańcucha polimerowego. Możliwość taką stwarza natomiast bezpośrednio porównanie widm fluorescencji badanych sond, co dla przykładu ilustruje rys. 3.

Ilościowo wpływ rozpuszczalnika na widma fluorescencji najłatwiej ocenić określając stosunek intensywności fluorescencji ze stanu TICT i stanu LE. Wyniki takiej analizy zawiera tabela 2.

Podsumowując różnice wynikające z analizy widm fluorescencji cząsteczek sond "wolnych" i przyłączonych kowalencyjnie do PS można stwierdzić, że:

— w tetrahydrofuranie najbardziej widoczny jest wpływ łańcucha polimerowego na stosunek intensywności fluorescencji z obu stanów w przypadku MOR i PYR;

— w dimetyloformamidzie łańcuch polimerowy przyłączony do fluoryzującej cząsteczki powoduje zwiększenie intensywności emisji ze stanu LE;

— w toluenie we wszystkich analizowanych przypadkach obserwuje się wzrost intensywności emisji ze stanu TICT.

Zatem, łańcuch polimeru przyłączony do fluoryzującej cząsteczki wywiera wpływ na charakter widma fluorescencji, co może być wynikiem ograniczenia ruchliwości takiej cząsteczki i wynikać ze zmiany jej mikrokotoczenia.

Rys. 3. Ilustracja wpływu łańcucha polimerowego na właściwości luminescencyjne badanych sond: a) DMAB w DMF, b) MOR w THF, c) 26DMM w THF; linia ciągła — sonda "wolna", linia przerywana — sonda przyłączona do łańcucha PS

Fig. 3. Illustration of the polymer chain effect on the luminescence properties of the probes examined: (a) DMAB in DMF, (b) MOR in THF, (c) 26DMM in THF; solid line — free probe, dashed line — probe bound to PS chain

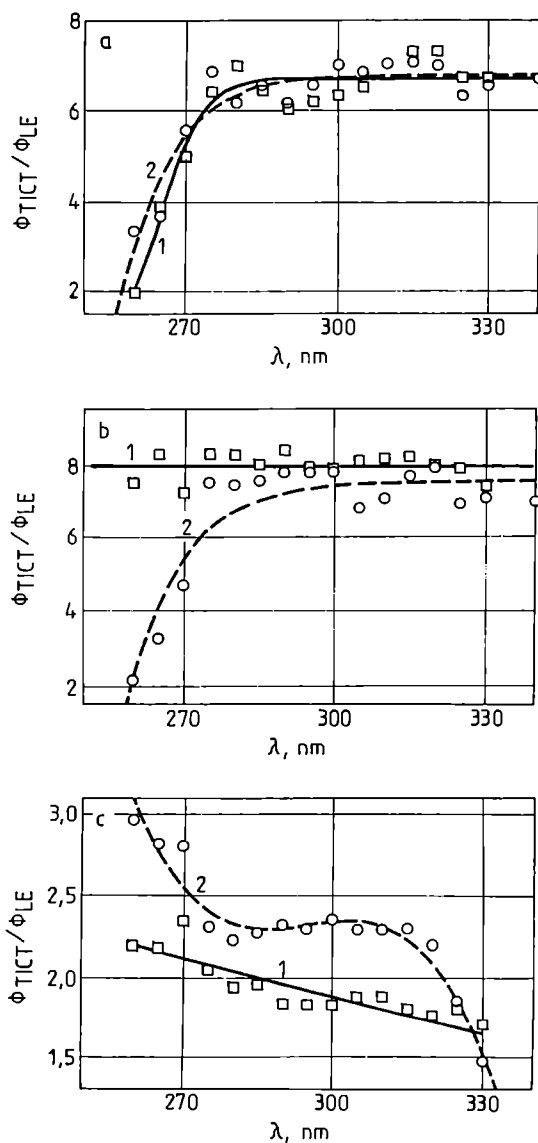
Tabela 2. Stosunek intensywności fluorescencji ze stanu TICT i fluorescencji ze stanu LE badanych sond "wolnych" i przyłączonych do łańcucha polimeru

Table 2. The fluorescence intensity ratio ($I_{\text{TICT}}^{\text{TICT}} / I_{\text{FI}}^{\text{LE}}$) (originating from TICT and LE states) for free and PS-bound probes

Rozpuszczalnik	Stan sondy	$(I_{\text{TICT}}^{\text{TICT}} / I_{\text{FI}}^{\text{LE}})$					
		DMAB	DEAB	PYR	PIP	MOR	26DMM
Toluen	"wolna"	0,9	3,3	0,2	1,5	0,7	2,0
	przyłączona do PS	1,2	3,1	0,6	1,8	0,9	2,8
THF	"wolna"	3,7	7,5	1,3	3,5	1,8	3,0
	przyłączona do PS	3,7	7,6	1,0	4,7	2,0	3,0
DMF	"wolna"	1,6	5,1	2,5	4,0	4,5	3,7
	przyłączona do PS	1,0	5,3	1,2	3,9	3,4	3,0

Aby wyjaśnić mechanizm oddziaływań pomiędzy sondą a polimerem zarejestrowaliśmy widma fluorescencji badanych sond w warunkach różnych długości fali wzbudzenia. Analiza otrzymanych w ten sposób widm wskazuje na silny efekt obecności łańcucha polimerowego w połączeniu z brakiem jakiegokolwiek jego wpływu na fluorescencję sond.

Przedstawione na rys. 4 właściwości cząsteczek PIP znane są w literaturze jako "efekt czerwonej krawędzi" (*Red Edge Effect*, REE) [58, 59]. Efekt ten przejawia się wzrostem intensywności fluorescencji ze stanu TICT podczas wzbudzenia w czerwonym obszarze widma.



Rys. 4. Zależności $\Phi_{\text{TICT}}/\Phi_{\text{LE}}$ różnych sond od długości fali wzbudzenia fluorescencji (λ): a) DMAB, b) PIP, c) PYR; 1 — sonda "wolna", 2 — sonda przyłączona do PS (rozpuszczalnik THF, stężenie chromoforu $c \approx 1 \cdot 10^{-5}$ M)

Fig. 4. The emission intensity ratio, $\Phi_{\text{TICT}}/\Phi_{\text{LE}}$, for monomer model compounds in relation to excitation wavelength (λ): (a) DMAB, (b) PIP, (c) PYR; 1 — free probe, 2 — probe bound to PS (THF as solvent, chromophore concentration, $c \approx 1 \cdot 10^{-5}$ M)

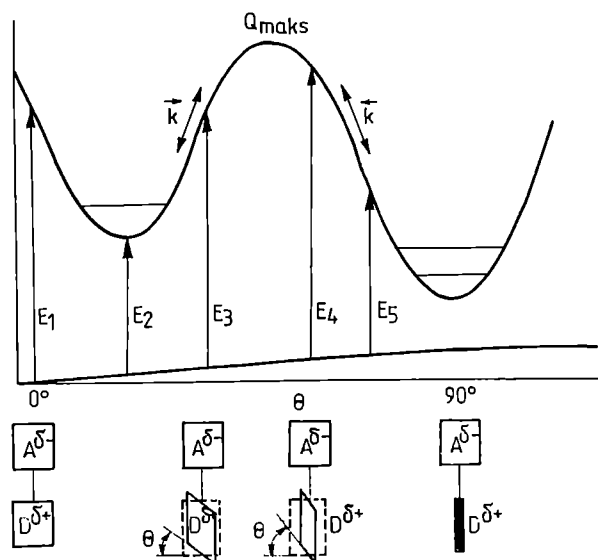
Jest on określeniem zależności pomiędzy kształtem widma fluorescencji a długością fali wzbudzenia emisji. Efekt REE zachodzi wtedy, gdy czas potrzebny na reorientację otoczki solwatacyjnej wokół emitującej cząsteczki jest dłuższy niż czas życia wzbudzonej cząsteczki, bądź gdy istnieje różny rozkład preorientacji cząsteczki sondy w stanie podstawowym [60]. Ten różny rozkład może powodować, że po wzbudzeniu każda grupa rotamerów ulega relaksacji do stanu TICT z różnym prawdopodobieństwem. Stąd prosty wniosek, że im bardziej w stosunku do siebie są skrócone fragmenty cząsteczek, tym większa intensywność fluorescencji ze stanu TICT w porównaniu z fluorescencją ze stanu LE. Wyniki badań elektronowych widm absorpcyjnych wykazały, że łańcuch polimerowy może powodować zmiany wstępnej preorientacji badanych cząsteczek, co jest odzwierciedlone poszerzeniem pasma absorpcyjnego oraz zmianą położenia λ_{maks} .

Analizując przebiegi zależności $\Phi_{\text{TICT}}/\Phi_{\text{LE}}$ wszystkich badanych sond od długości fali wzbudzenia fluorescencji trudno jest wyciągnąć jednoznaczne wnioski i określić wpływ łańcucha PS na rozkład spektralny podwójnej fluorescencji. Najogólniej rzecz biorąc, w roztworach sond w THF można zaobserwować następujące zjawiska:

- brak wpływu łańcucha polimerowego na rozkład emisji w przypadku cząsteczki DMAB (rys. 4a) i MOR;
- znaczny efekt REE w krótkofalowej części widma w odniesieniu do cząsteczki PIP przyłączonej do łańcucha PS (rys. 4b);
- pogłębienie efektu REE w przypadku 26 DMM;
- pogłębienie specyficznego efektu niebieskiej krawędzi (*Blue Edge Effect*, BEE) charakterystyczne dla PYR (rys. 4c).

Zmiana polarności rozpuszczalnika wpływa na właściwości zarówno cząsteczki-sondy "wolnej", jak i przyłączonej do łańcucha polimeru, jednak wpływ ten trudno jest uogólnić. Podsumowując, można stwierdzić, że łańcuch polimerowy może wzmacniać albo osłabiać efekt REE lub BEE.

W zrozumieniu mechanizmu powstawania efektu REE lub BEE może być pomocny schemat przedstawiony na rysunku 5. Wzbudzenie Franc—Condon płaskiej cząsteczki daje w stanie wzbudzonej cząsteczką relaksującą do najbliższego minimum energetycznego, z którego może nastąpić emisja promieniowania określonego jako fluorescencja normalna (LE). Ze wzrostem kąta skrzywienia rośnie energia potrzebna do uzyskania stanu, z którego następuje fluorescencja normalna. Po przekroczeniu kąta θ , któremu odpowiada wystąpienie maksimum na krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego (Q_{maks}), wzbudzona cząsteczka będzie również relaksowała do najbliższego minimum, jednak wówczas tym stanem będzie stan TICT. Porównanie przedstawionych schematycznie energii E_1 , E_2 , E_3 , E_4 i E_5 pozwala na zrozumienie występowania efektów REE i BEE. W przypadku stanów skrzywionych o kąt większy niż kąt θ , wzbudzenie o energii E_4 będzie



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie wpływu wstępnej reorientacji cząsteczki — sondy w stanie podstawowym na wydajność fluorescencji ze stanów LE i TICT (objaśnienia w tekście)

Fig. 5. Schematic presentation of the effect of preorientation of the probe molecule in the ground state on the fluorescence quantum yield from LE and TICT states (for explanations, see main text)

powodować tworzenie takiego stanu emitującego jak wzbudzenie o energii E_5 , z tym, że wzbudzenie o energii E_4 występuje w krótkofalowej części widma absorpcyjnego, a wzbudzenie o energii E_5 — w jego części długofalowej. W krótkofalowej części widma następować również będzie wzbudzenie o energii E_1 i E_3 , jednakże w tym przypadku stan TICT będzie się tworzył ze stanu LE w wyniku termicznej aktywacji z wszystkimi efektami towarzyszącymi istnieniu stanu LE. Tworzenie stanu TICT bez udziału stanu LE wzmacnia intensywność emisji ze stanu TICT w stosunku do emisji ze stanu LE.

Wartość kąta skręcenia cząsteczki w stanie podstawowym można oszacować z prawa \cos^2 w odniesieniu do molowych współczynników absorpcji [61]. Analiza taka została dokonana przez autorów niniejszej pracy wcześniej [28] i dlatego też nie będzie szerzej omawiana.

Wpływ temperatury na położenie maksimum fluorescencji ze stanów LE i TICT

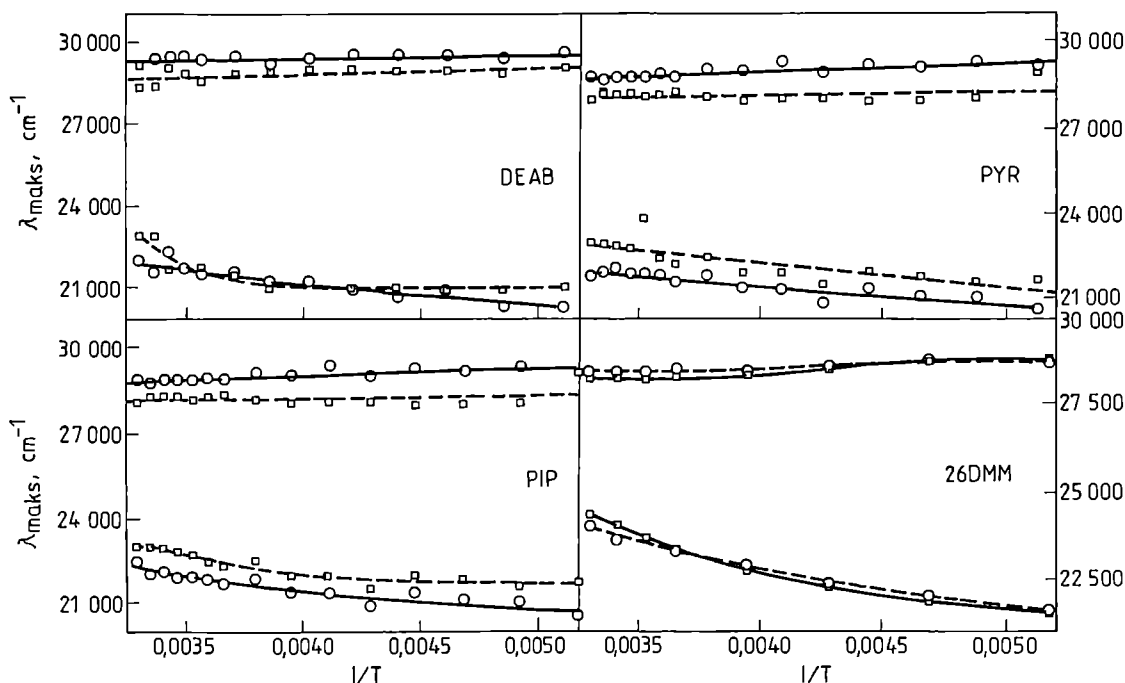
Zmiana temperatury zmienia właściwości rozpuszczalnika. W przypadku cząsteczek-sond, w których następuje przeniesienie elektronu z jednoczesną zmianą charakterystyki geometrycznej, najważniejsze właściwości rozpuszczalnika decydujące o szybkości tworzenia i stabilizacji powstałego indywiduum to lepkość oraz stała dielektryczna.

Opisywane w niniejszej pracy sondy badaliśmy w trzech różnych rozpuszczalnikach: niepolarnym toluenie, polarnym DMF i średnio polarnym THF. W DMF i

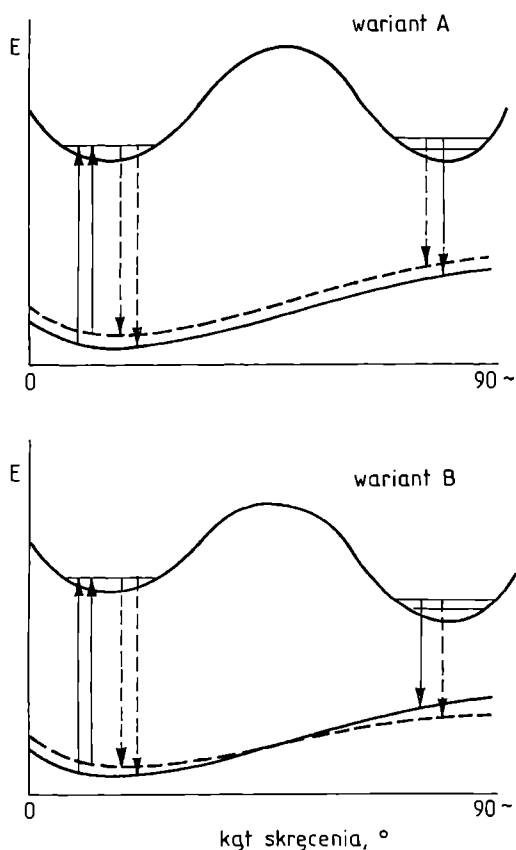
THF fragmenty PS (polimeru o polarności zbliżonej do polarności toluenu) mają mniejszą polarność niż cząsteczki rozpuszczalnika. W tej sytuacji można się spodziewać, że reorientacji szybciej ulegają bardziej polarne cząsteczki rozpuszczalnika (siłą napędową reorientacji jest głównie duży moment dipolowy wzbudzonej cząsteczki), podczas gdy przemieszczenie dużego fragmentu łańcucha będzie procesem znacznie wolniejszym, przede wszystkim z powodu małego efektu polaryzacyjnego oraz ze względu na duży wpływ lepkości otoczenia. Dodatkowo trzeba zaznaczyć, że w przypadku sond "wolnych", reorientacji ulega tylko kilka lub kilkanaście cząsteczek rozpuszczalnika, podczas gdy w odniesieniu do układów polimerowych reorientacja dużego fragmentu polimerowego wymusza przemieszczenie się dodatkowo dużej liczby cząsteczek rozpuszczalnika. Łańcuch polimerowy, powoli zmieniając swoją orientację, pod koniec życia fluoryzującej cząsteczki będzie zmniejszał polarność jej otoczenia; należy się więc spodziewać, że położenie λ_{maks} fluorescencji ze stanu TICT sond kowalencyjnie przyłączonych do łańcucha polimerowego będzie przesunięte w kierunku fal krótszych. Wartość tego przesunięcia będzie zmieniła się ze zmianą temperatury, podobnie jak ze zmianą temperatury zmienia się lepkość rozpuszczalnika. Uwzględniając fakt, że szybkość przeniesienia elektronu jest niezależna od lepkości rozpuszczalnika, można również wnioskować, że położenie λ_{maks} fluorescencji ze stanu LE powinno zależeć tylko od liczby cząsteczek polarnych w otoczce solwatacyjnej. W rozpuszczalnikach polarnych, w przypadku sond przyłączonych do polimeru, liczba ta będzie mniejsza niż w przypadku sond "wolnych", a to ze względu na fakt, że część otoczki zostaje zajęta przez fragment łańcucha polimerowego. Spowoduje to zmniejszenie polarności pierwszej otoczki solwatacyjnej, co z kolei powinno wywołać przesunięcie λ_{maks} fluorescencji w kierunku fal krótszych. Wyniki doświadczalne wykazują jednak efekt przeciwny. W większości badanych przypadków przyłączenie cząsteczki sondy do łańcucha PS powoduje batochromowe przesunięcie λ_{maks} fluorescencji ze stanu LE. Brak zależności λ_{maks} fluorescencji ze stanu LE od temperatury wskazuje na fakt braku wpływu zmiany polarności oraz lepkości rozpuszczalnika na tę emisję (rys. 6).

Najogólniej biorąc, wszystkie obserwowane właściwości można wytłumaczyć przyjmując dwa podstawowe warianty zmian krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego. Łańcuch polimerowy, wstępnie preorientując cząsteczki w stanie podstawowym, zmienia przez to tą krzywą. Zmiana kształtu krzywych (przebieg równoległy — wariant A lub przecięcie — wariant B) zależy również od typu cząsteczki. Charakter tych zmian w dwóch wariantach został schematycznie przedstawiony na rys. 7.

Przebiegi krzywych kinetycznych z rys. 7 są na ogół zgodne z danymi doświadczalnymi. W szczególności wyjaśniają one:



Rys. 6. Przykłady wpływu temperatury (T) na położenie maksimum fluorescencji ze stanu TICT i LE (λ_{maks}) w przypadku różnych sond (zaznaczonych na rysunku) w tetrahydrofuranie; \circ sonda "wolna", sonda przyłączona do PS
 Fig. 6. Temperature effect on the fluorescence maximum (λ_{maks}) from TICT and LE states for probes (indicated in Fig.) in THF: \circ free probe, \square probe bound to PS chain



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie wpływu łańcucha polimerowego na krzywą energii potencjalnej (E) stanu podstawowego; linia przerywana — sonda przyłączona do PS, linia ciągła — sonda "wolna"

Fig. 7. Schematic presentation of the effect of polymer chain on the potential energy (E) curve in probe's ground state; dashed line — probes bound to PS chain, solid line — free probes

— efekt batochromowy w przypadku pasma LE i hypsochromowy w odniesieniu do emisji ze stanu TICT,
 — batochromowe przesunięcie obu pasm emisyjnych.

Należy w tym miejscu dodać, że łańcuch polimerowy zmienia również kształt krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego. Efekt ten będzie dyskutowany w części drugiej tego artykułu.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant 3 T09A 012 11, oraz przez dotacje w ramach badań własnych BW-3/99.

LITERATURA

- [1] Hangland R. P.: Molecular Probes. Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals", Molecular Probes., Inc. Eugene, OR 1989. [2] Nishijama Y., Mito Y.: Rep. Progr. Polym. Phys. JPN, 1967, 10, 139. [3] Nishijama Y.: J. Polym. Sci.; Part C 1970, 31, 353. [4] Nishijama Y.:

— przesunięcie batochromowe widm absorpcyjnych sond przyłączonych do łańcucha polimerowego,
 — efekt zbliżania się do siebie maksimum emisji z obu stanów (wariant B),

"Fluorescence Methods for Studying Molecular Motion" w pracy zbiorowej "The Solid State of Polymer" (red. Geil P. H., Baer E., Wada Y.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1974. [5] Loutfy R. O.: *Macromolecules* 1981, **14**, 270. [6] Loutfy R. O.: *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 1982, **20**, 825. [7] Loutfy R. O.: *Pure Appl. Chem.* 1986, **58**, 1239. [8] Cho D., Mattice W. L., Porter L. J., Hemingway R. W.: *Polymer* 1989, **30**, 1955. [9] Kamat P. V.: *Anal. Chem.* 1987, **59**, 1636. [10] Kamat P. V., Gupta S. K.: *Polymer* 1988, **29**, 1329.

[11] Van Ramesdonk H. J., Vos M., Verhoeven J. V., Mohlman G. R., Tissink N. A., Meesen A. W.: *Polymer* 1990, **31**, 689. [12] Wang F. W., Lowry R. E., Grant W. H.: *Polymer* 1984, **25**, 690. [13] Wang F. W., Lowry R. E., Fanconi B. M.: *Polymer* 1986, **27**, 1529. [14] Valdes-Aquilar O., Pathak C. P., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1990, **23**, 689. [15] Pączkowski J., Neckers D. C.: *Chemtracts-Macromol. Chem.* 1992, **3**, 75. [16] Morawetz H.: *J. Lumin.* 1989, **43**, 59. [17] Pekcan O., Yilmaz Y., Okay O.: *Polymer* 1997, **38**, 1693. [18] Martinho J. M. G., Winnik M. A.: *Macromolecules* 1986, **19**, 2281. [19] Xiao-Bai Li, Winnik M. A., Guillet J. E.: *Macromolecules* 1983, **16**, 992. [20] Rotkiewicz K., Grellman K. H., Grabowski Z. R.: *Chem. Phys. Lett.* 1973, **19**, 315.

[21] Grabowski Z. R., Rotkiewicz A., Siemiarczuk A., Cowley D., Baumann W.: *Nouv. J. Chim.* 1979, **2**, 443. [22] Rettig W.: *J. Lumin.* 1980, **26**, 21. [23] Rettig W.: *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 1970. [24] Hayashi R., Tazuke S., Frank C. W.: *Chem. Phys. Lett.* 1987, **135**, 123. [25] Hayashi R., Tazuke S., Frank C. W.: *Macromolecules* 1987, **20**, 983. [26] Tazuke S., Kun Guo R., Hayashi R.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1046. [27] Tazuke S., Kun Guo R., Hayashi R.: *Macromolecules* 1989, **22**, 729. [28] Bajorek A., Pączkowski J.: *Macromolecules* 1998, **31**, 86. [29] Pączkowski J., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1991, **24**, 3013. [30] Loutfy R. O., Law K. Y.: *J. Phys. Chem.* 1980, **84**, 2804.

[31] Loutfy R. O., Law K. Y.: *Macromolecules* 1981, **14**, 587. [32] Mes G. F., de Jong B., van Ramesdonk H. J., Verhoeven J. W., Warman J. W., de Hass M. O., Horsman-van den Dool L. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 6524. [33] van Ramesdonk H. J., Vos M., Verhoeven J. W., Möhlmann G. R., Tissink N. A., Messen A. W.: *Polymer* 1987, **28**, 951. [34] Jenneskens L. W., Verhey H. J., van Ramesdonk H. J., Witteven A. J., Verhoeven J. W.: *Macromolecules* 1991, **24**, 4038. [35] Jenneskens L. W., Verhey H. J., van Ramesdonk H. J., Witteven A. J., Verhoeven J. W.: *Macromolecules* 1992, **25**, 6365. [36] Warman J. M., Abellon R. D., Verhey H. J., Verhoeven J.

W., Hofstraat J. W.: *J. Phys. Chem.* 1997, **101**, 4913. [37] Jager W. F., Lungu A., Chen D. Y., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1997, **30**, 780. [38] Schaeken T. C., Warman J. W.: *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 6145. [39] Pączkowski J., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1992, **25**, 548. [40] Pączkowska B., Pączkowski J., Neckers D. C.: *Polimery* 1994, **39**, 527.

[41] Pączkowski J., Neckers D. C.: *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 1993. [42] Zhang X., Kotchetov I. N., Pączkowski J., Neckers D. C.: *J. Imaging Sci. & Technol.* 1992, **36**, 322. [43] Jager W. F., Volkers A. A., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8153. [44] Jager W. F., Lungu A., Chen D. Y., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1997, **30**, 780. [45] Ephardt H., Fromherz P.: *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 7717. [46] Ephardt H., Fromherz P.: *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 6792. [47] Fromherz P., Heilemann A.: *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 6964. [48] Strehmel B., Seifert H., Rettig W.: *J. Phys. Chem.* 1997, **101**, 2232. [49] Strehmel B., Younes M., Strehmel V., Wartewig S.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1992, **90**, 1. [50] Jager W. F., Kudasheva D., Neckers D. C.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7351.

[51] Wróblewski S., Trzebiatowska K., Jędrzejewska B., Pietrzak M., Gawinecki R., Pączkowski J.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1999, 1909. [52] O'Connor D. V., Phillips D.: "Time Corrected Single Photon Counting", Academic Press, Londyn 1984. [53] van Krevelen D. M.: "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam 1990. [54] Paul D. R., Newman S.: "Polymer Blends", t. 1. i 2., Academic Press, Nowy Jork 1978. [55] Walsh D. J., Higgins J. S., Maconnachie A.: "Polymer Blends and Mixtures", NATO ASI Series, Series E: Applied Science No 89, Dordrecht 1985. [56] Prace zbiorowe: "Polymer Handbook", (red. Brandrup J., Immergut E. H.), 3. wyd. John Wiley & Sons, Nowy Jork 1989, VII/519. [57] Reichardt C.: "Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988. [58] Al-Hassan K. A., Azumi T.: *Chem. Phys. Lett.* 1989, **163**, 129. [59] Al-Hassan K. A., Azumi T., Rettig W.: *Chem. Phys. Lett.* 1993, **206**, 25. [60] Rettig W., Gleiter R.: *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 4676.

[61] Wepster B. M.: *Recueil Trav. Chim Pays-Bas* 1957, **335**, 357.

Otrzymano 1 XII 1999 r.