

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОСБОРКИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ ОКТА- ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[8]АРЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т.Н. Некрасова, Т.Д. Ананьева, А.В. Теньковцев, В.Д. Паутов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Исследованы процессы самосборки в разбавленных водных растворах звездообразных люминесцентно меченых поли-2-изопропил-2-оксазолинов на основе окта-трет-бутилкаликс[8]арена методом поляризованной люминесценции. Содержание люминесцирующих меток (ЛМ) в образце варьировали от одной ЛМ на макромолекулу до одной ЛМ на шесть макромолекул. Обнаружено, что с увеличением числа ЛМ в образце величина поляризации люминесценции уменьшается, что указывает на появление нового фотофизического процесса в растворе — миграции энергии электронного возбуждения. Анализ полученных на основе измерения поляризации люминесценции наносекундных времен релаксации и эффективности миграции энергии электронного возбуждения показал, что в водных растворах образующиеся ассоциаты состоят из 4-5 макромолекул.

Ключевые слова: поляризация люминесценции, миграция энергии электронного возбуждения, самосборка, амфифильные сополимеры, каликсарены.

Структурообразование в растворах амфифильных сополимеров связано с изменением внутри- или межмолекулярных взаимодействий различного типа – водородных связей, гидрофобных взаимодействий, изменением электростатических взаимодействий заряженных групп. Это приводит к изменению микроброуновского движения полимерных цепей, изменению внутримолекулярной подвижности. Поскольку длительность этих взаимодействий находится в наносекундном интервале, времена, характеризующие внутримолекулярную подвижность участков цепи макромолекулы, оказываются чувствительным индикатором изменения структурной организации как индивидуальных макромолекул, так и взаимодействующих макромолекул в многокомпонентной полимерной системе [1; 2]. Подвижность люминесцирующей метки, ковалентно связанной с макромолекулой, определяется совокупностью движений, в которых она принимает участие: вращением макромолекулы как целого,

подвижностью основной цепи полимера, релаксационными процессами в боковых цепях, несущих излучатель, и вращательной подвижностью самого излучателя вокруг связи, соединяющей его с полимером. Методы ковалентного присоединения ЛМ люминесцирующих групп к макромолекулам, основанные на реакциях с участием функциональных групп полимера, позволяют получить люминесцентно меченые полимеры и сополимеры с заданным расположением ЛМ. Разработанные к настоящему времени методы синтеза люминесцентно меченых полимеров позволяют присоединять люминесцирующую группу практически к любому участку полимерной цепи. Показано, что времена релаксации, определяемые методом поляризованной люминесценции (ПЛ), характеризуют подвижность участка цепи, к которому ковалентно присоединена ЛМ. Так, если метка встроена в основную цепь, времена релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$ определяются подвижностью участка основной цепи, состоящего из нескольких мономерных звеньев. ЛМ, находящаяся в боковом радикале вблизи основной цепи, отражает суммарную подвижность участка основной цепи и прилегающего к нему бокового радикала с ЛМ. Подвижность конца полимерной цепи $\tau_{\text{кон.}}$ можно оценить с помощью ЛМ, присоединенной по концевым группам основной цепи макромолекулы.

Использование ПЛ, основанного на измерении поляризации люминесценции растворов полимеров с ковалентно присоединенными ЛМ в «меточном» количестве (меньше 1 ЛМ на 300 звеньев основного полимера), позволяет определять наносекундные времена релаксации индивидуальных макромолекул в разбавленных растворах, а их изменение при варьировании внешних условий (температуры, рН, природы и состава растворителя), отражает изменение внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые определяют конформационные превращения макромолекул и (или) формирование надмолекулярных структур.

В процессе структурных превращений в макромолекулах амфифильных сополимеров (щетки, звездообразные, графтсополимеры и др.) в растворе при изменении внешних условий, таких, как природа растворителя, рН, температура, изменяются средние расстояния между участками цепи. Это может привести к уменьшению расстояний и между ЛМ, в результате могут появиться новые фотофизические процессы, такие, как эксимерообразование и миграция энергии электронного возбуждения (ЭЭВ) [3–6].

В данной работе методом ПЛ исследован процесс самосборки в водных растворах звездообразных люминесцентно меченых поли-2-изопропил-2-оксазолинов на основе окта-трет-бутилкаликс[8]арена.

Изучено влияние изменения числа ЛМ в образце на поляризацию люминесценции.

Экспериментальная часть

Метод синтеза темновых и люминесцентно меченых образцов и их характеристика описаны в [7–9]. Исходный люминесцентно меченый образец (**1***) содержал одну ЛМ на макромолекулу. Образцы с варьируемым содержанием ЛМ готовили смешением образца **1*** и «темнового» (**1**) в определенных соотношениях β в бензоле с последующей сушкой в вакууме. β – величина, характеризующая весовое отношение темновых и меченых макромолекул в образце. Были исследованы образцы, в которых содержание ЛМ меняли от одной ЛМ на макромолекулу до одной ЛМ на шесть макромолекул.

Наносекундные времена релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей, определяли исходя из соотношения

$$\tau_{\text{ВМП}} = (1/P'_0 + 1/3) \cdot 3\tau_{\text{фл}} / (1/P - 1/P'_0), \quad (1)$$

где $1/P'_0$ – параметр, связанный с амплитудой высокочастотных движений люминесцирующей метки, который получали экстраполяцией линейного участка зависимости $1/P(T/\eta)$ к $T/\eta = 0$ (T – температура раствора, η – вязкость растворителя). Величину T/η варьировали за счет изменения вязкости растворителя добавлением сахарозы; $\tau_{\text{фл}}$ – время жизни возбужденного состояния люминесцирующей метки.

Для учета эффекта миграции ЭЭВ при расчете времен релаксации использовали соотношение

$$\tau_{\text{ВМП}} = (1/P'_0 + 1/3) \cdot 3\tau_{\text{фл}} / (1/P - 1/P^*_0), \quad (2)$$

где $1/P^*_0$ и $1/P'_0$ – отрезки, отсекаемые на оси ординат зависимости $1/P(T/\eta)$ при экстраполяции $1/P$ к $T/\eta = 0$ в условиях миграции энергии и ее отсутствия соответственно.

Измерения поляризации люминесценции проводили на установке, описанной в [10], совмещенной с персональным компьютером для регистрации и обработки полученных результатов. Значения $\tau_{\text{фл}}$ измеряли в импульсном режиме на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (фирма РТИ, Канада). Во всех случаях спад интенсивности люминесценции описывался одной экспонентой. Концентрация полимера $c_{\text{пол}}$ ($c_{\text{пол}} = c^{\text{меч}} + c^{\text{темн}}$) в растворе не превышала 0.05 - 0.1 мас. %.

Результаты и их обсуждение

Ранее в работе [7] на основе анализа полученных методом ПЛ значений времен релаксации макромолекул поли-2-изопропил-2-оксазолинсодержащих окта-трет-бутилкаликс[8]аренов с одной ЛМ на 6 макромолекул, было показано, что в водных растворах образуются

агрегаты, состоящие из 4–5 макромолекул. В метаноле полученные значения $\tau_{\text{ВМП}}$ соответствуют значениям $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующим подвижность конца цепи, содержащего ЛМ, в индивидуальных макромолекулах. При исследовании водных растворов образцов поли-2-изопропил-2-оксазолинсодержащих окта-трет-бутилкаликс[8]аренов с варьируемым содержанием ЛМ была обнаружена зависимость поляризации люминесценции P от содержания ЛМ в образце. С увеличением содержания ЛМ поляризация люминесценции растворов уменьшалась (рост значений $1/P$) (табл. 1, рис. 1).

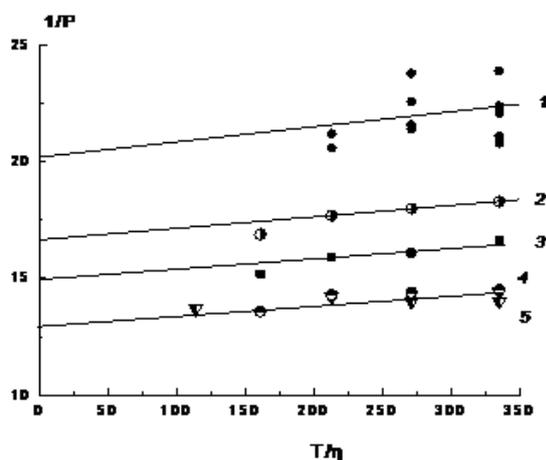


Рис. 1. Зависимость $1/P$ (T/η) для водных растворов образцов $1+1^*$ с варьируемым содержанием люминесцентно меченого полимера $\beta = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5)

Одновременно с уменьшением значений P увеличивается величина параметра, получаемого экстраполяцией линейного участка зависимости $1/P$ от T/η к $T/\eta = 0$ (параметр $1/P_0''$). Оба эти фактора указывают на то, что с увеличением содержания ЛМ в образцах появляется новый фотофизический процесс – миграция энергии электронного возбуждения (ЭЭВ). Миграция ЭЭВ – процесс переноса энергии возбуждения от молекулы, поглотившей квант света, другой люминесцирующей молекуле, испускающей квант, приводит к значительному уменьшению поляризации люминесценции. В наших условиях это означает, что с увеличением содержания ЛМ в образце (от одной ЛМ на 6 макромолекул до одной ЛМ на 1 макромолекулу) средние расстояния между ЛМ в агрегате уменьшаются до значений, при которых становится возможным процесс миграции ЭЭВ. Анализ изменения значений $1/P$ и $1/P_0''$ показывает, что при содержании одной ЛМ на 4-6 макромолекул значения $1/P_0''$ меняются незначительно.

Таблица 1

Параметры, характеризующие фотофизические свойства растворов смесей темного и люминесцентно меченого полимера в воде

$\beta=1:1^*$	1/P	1/P ₀ "	τ , нс	Число молекул в мицелле
0	28.6	26.3	Не оценивали	
1	22.1	19.5		
2	18.3	16.6	184±10	5
3	16.6	15	161±10	4.3
4	14.5	13	172±10	4.6
5	14.2	12.9	198±10	5.3
≥6	13.0	11.6	184±10	5

1/P₀ – параметр, характеризующий статистический вклад анизотропных высокочастотных движений ЛМ в деполаризацию люминесценции (величина которого 11.6), τ – наблюдаемое время релаксации.

Времена релаксации, определенные с учетом миграции ЭЭВ по формуле (2), оказываются близки между собой. Наблюдаемые времена релаксации характеризуют не внутримолекулярную подвижность участка цепи макромолекулы, а вращательную подвижность молекул сополимера как целого. При этом анализ значений времен релаксации показывает, что вращается не индивидуальная молекула, а ассоциат, состоящий из 4–5 макромолекул, а внутримолекулярная подвижность в наносекундном диапазоне исчезает.

Анализ данных, полученных при исследовании миграции ЭЭВ, показал, что между ассоциатами в воде происходит обмен макромолекулами. При добавлении к раствору, содержащему только меченые макромолекулы, раствора только немеченых макромолекул, за время порядка 10–15 мин наблюдается уменьшение эффективности миграции энергии вследствие замещения в ассоциате части меченых макромолекул на немеченые.

С помощью эффекта миграции ЭЭВ установлено, что ассоциаты полностью разрушаются при добавлении в водный раствор органического растворителя метанола в количестве 50 об. %.

При формировании комплекса полиметакриловой кислоты с ассоциатами, содержащими только меченые макромолекулы, эффективность миграции существенно уменьшается, что указывает на перестройку ассоциата в процессе комплексообразования, на

увеличение расстояний между фотоактивными группами. То есть цепи полиметакриловой кислоты, взаимодействуя с лучами звездообразного полимера, раздвигают их концы, препятствуют взаимному сближению гидрофобных фотоактивных групп антрацена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-04934_a).

Список литературы

1. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
2. Anufrieva E.V. // *Pure and Appl. Chem.* 1982. V. 54, № 2. P. 533.
3. *Polymer Photophysics. Luminescence, energy migration and molecular motions in synthetic polymers* / Ed by D. Phillipps. London – New York: Chapman and Hall, 1985.
4. Gillet J. // *Polymer photophysics and photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules.* Cambridge–London–New York–New Rochelle–Melbourne–Sydney: Cambridge University Press, 1985.
5. Ануфриева Е.В., Черкасская О.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34, № 10. С. 67.
6. Черкасская О.В., Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34, № 10. С. 90.
7. Nekrasova T.N., Pautov V.D., Anan'eva T.D., Imanbaev R.T., Smyslov R.Yu., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science. Ser. A.* 2015. V. 57, № 1. P. 6.
8. Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I. // *Polymer Science. Ser. B.* 2012. V. 54, № 3. P. 471.
9. Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2013. V. 18. № 8. P. 567.
10. Ануфриева Е.В. *Современные физические методы исследования полимеров* / под ред. Г.Л. Слонимского. М.: Химия, 1982.

LUMINESCENT METHOD FOR STUDYING SELF-ASSEMBLY OF STAR-SHAPED POLY-2-ISOPROPYL-2-OXAZOLINE WITH CENTRAL TERT-BUTYL-CALIX[8]ARENE CORE IN WATER SOLUTIONS

T.N. Nekrasova, T.D. Anan'eva, A.V. Ten'kovtsev, V.D. Pautov

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,

The processes of self-assembly in dilute aqueous solutions of a star-shaped polymer and poly(N-isobutyl ethylenimine)- ω -piperazine arms with luminescent label were studied in aqueous solutions by the polarized luminescence method. The content of the luminescent labels (LL) in the sample ranged from one LL per macromolecule to one per six macromolecules. It was found that increasing the number LL in sample

leads to a decrease of luminescence polarization value, which indicates the occurrence of new photophysical process - migration of electronic excitation energy. Analysis of nanosecond relaxation times obtained by measuring luminescence polarization and efficiency of electronic excitation energy migration showed that in aqueous solution the formed associates contain from 4 to 5 macromolecules

Keywords: *luminescence polarization, migration of electronic excitation energy, self-assembly of amphiphilic copolymers, calixarene*

Об авторах:

НЕКРАСОВА Татьяна Николаевна – научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: polar@mail.macro.ru

АНАНЬЕВА Татьяна Дмитриевна – старший научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: anthracene@hq.macro.ru

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич – заведующий лабораторией ИВС РАН, e-mail: avt@hq.macro.ru

ПАУТОВ Владимир Дмитриевич – заведующий лабораторией ИВС РАН, e-mail: ya.pauto@yandex.ru