

MATEUSZ GALICA, DARIUSZ BOGDAŁ*

EFEKT WZMOCNIENIA EMISJII
INDUKOWANEJ AGREGACJĄ DLA KOPOLIMERÓW
OPTYCZNIE AKTYWNYCH

AGGREGATION-INDUCED EMISSION ENHANCEMENT
OF OPTICALLY ACTIVE COPOLYMERS

Streszczenie

Przeprowadzono pomiary absorpcji oraz fotoluminescencji dla roztworów kopolimerów w układzie DMF-H₂O. Określono zdolność do wykazywania efektu wzmocnienia emisji indukowanej agregacją dla roztworów kopolimeru CEM-5MK. Badania potwierdziły przydatność kopolimerów CEM/MK jako materiałów dla optoelektroniki.

Słowa kluczowe: absorpcja, emisja, agregacja

Abstract

The absorption and photoluminescence spectra of the polymer in DMF-H₂O systems were analyzed. Finally, it was determined to enhance the ability of AIEE effect for CEM-5MK solutions. In results, study confirmed the usefulness of the copolymers CEM / MK as materials for optoelectronic applications.

Keywords: absorption, emission, aggregation

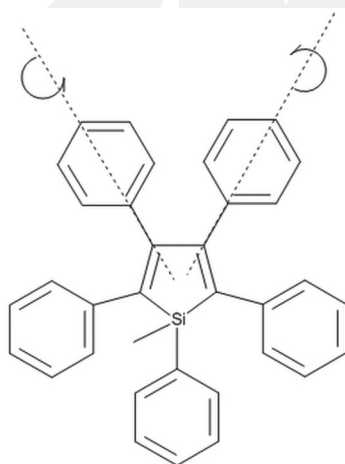
* Mgr inż. Mateusz Galica, prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnawialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Organiczne i polimerowe luminofory zawierające w strukturze pierścienie karbazolu stanowią ważną klasę materiałów dla optoelektroniki z uwagi na bardzo dobrą zdolność do transportu ładunków, dużą wydajność kwantową fluorescencji i możliwość łatwego sterowania kolorem materiału [1]. Wobec czego istnieje możliwość zastosowania takich układów do konstrukcji: diod OLED, laserów polimerowych, fluorescencyjnych sensorów, biosond [2–5]. Z prac Forstera i Kaspera wiadomo, że roztwory organicznych luminoforów wykazują fluorescencję, której intensywność znacznie maleje podczas zwiększania stężenia luminescencyjnie aktywnych molekuł. Zjawisko to tzw. wygaszanie koncentracyjne QC (ang. *quenching concentration*) [6]. Z aplikacyjnego punktu widzenia luminofory muszą być użyte w formie ciała stałego jako np. cienka warstwa filmu. Wewnątrz warstw, luminofory wykazują tendencję do tworzenia się agregatów, które powodują efekt wygaszania fluorescencji tzw. ACQ (ang. *aggregation-caused quenching*) i limitują możliwość ich zastosowania jako warstw emitujących.

Istnieją jednak materiały, dla których agregacja wywołuje odwrotny efekt, czyli skutkuje zwiększeniem intensywności emisji. W 2001 Tang i inni odkryli, że agregacja może nie mieć destruktywnego wpływu na fluorescencje organicznych molekuł i jest warunkiem koniecznym, by dla związków o określonej budowie, które nie wykazują fluorescencji (pochodne silaolowe) można było spowodować zdolność do emisji światła. Zjawisko powszechnie jest opisywane w literaturze naukowej jako emisja indukowana agregacją AIE (ang. *aggregation induced emission*) [7]. Obecnie to nowe zagadnienie jest prężnie rozwijane pod względem zarówno syntezy nowych organicznych układów, jak i możliwości aplikacji w sektorze medycznym. Przybliżenie zrozumienia zachodzenia zjawiska AIE stanowi fakt, że każdy ruch na poziomie molekularnym związany jest z określoną ilością energii.

Na rys. 1 pięć fenylowych pierścieni w cząsteczce krzemooorganicznego związku może obracać się wokół pojedynczego wiązania łączącego oba pierścienie. W roztworach



Rys. 1. Przykład związku 1-metylo-1,2,3,4,5-pentakis-fenylo-silaolu wykazującego efekt AIE

Fig. 1. Example of compound 1-methyl-1,2,3,4,5-pentakis-phenyl-silole showing the effect of AIE

wewnątrzcząsteczkowe rotacje są aktywne i mogą służyć jako droga dezaktywacji bez promienistej wzbudzonych stanów. Gdy cząsteczki agregują ze sobą, dochodzi do blokowania rotacji i zwiększenia udziału dróg promienistej dezaktywacji dla stanów wzbudzonych i logicznie cząsteczki stają się fluorescencyjnie aktywne [8].

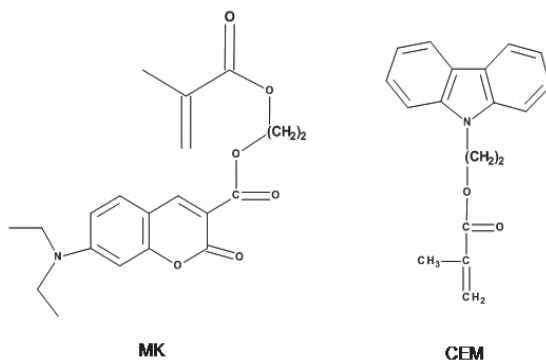
Dalsze badania doprowadziły do odkrycia zjawiska wzmocnienia emisji indukowanej agregacją AIEE (ang. *aggregation-induced emission enhancement*), które jest analogiczne do AIE, tylko zachodzi dla układów, które wykazują luminescencję [9]. Projektowanie luminoforów AIEE jest związane z możliwością rotacji wokół odpowiednich wiązań C–C, C–N, N–N pomiędzy aromatycznymi pierścieniami. Efekt AIEE został jak dotychczas dokładnie opisany m.in. dla następujących związków: czerwień nilowa, karbocyjanina, polimery skoniugowane. Warto dodać, że ważnym czynnikiem mającym wpływ na efekt AIEE dla danej klasy związków chemicznych jest również kształt cząsteczek np. pręciki, śmigło [10]. W polimerach dendrymerycznych szczepionych, aby zmniejszyć efekt wygaszania przez tworzenie się agregatów w fazie skondensowanej, celowo dokonuje się połączenia głównych łańcuchów z pierścieniami aromatycznymi, by utrudnić formowanie się agregatów [11]. Cząsteczki luminoforów również poddaje się enkapsulacji wybranym surfaktantem, a następnie domieszkuje nieskoniugowane transparentne matryce polimerowe zbudowane z metakrylowych pochodnych. Nowoczesne materiały AIEE to również hybrydy, czyli blendy różnych: nieorganicznych, organicznych i polimerowych materiałów [12]. Molekuły aktywne AIEE posiadają szerokie spektrum możliwości aplikacyjnych z uwagi na fakt, że wykazują zmianę właściwości luminescencyjnych wobec zmieniających się parametrów takich jak: temperatura, ciśnienie, lepkość, wielkość agregatów, morfologia kształtu [10]. Materiały emitujące światło koloru niebieskiego są uważane za jedne z najważniejszych, jeśli rozważać zastosowanie w sektorze OLED. Jednak emisja dla tych luminoforów światła o tym kolorze to połowa sukcesu, ponieważ wytworzenie diody o odpowiedniej jasności i stabilności działania jest bardzo trudne. Dokonany przegląd literatury naukowej z przestrzeni ostatnich 15 lat pokazał, że opisane powyżej zjawiska są poznane dla stosunkowo niewielkiej liczby luminoforów, a w szczególności dla układów polimerowych. Dlatego w tej pracy przedstawimy doświadczenie i wyniki na podstawie, których można określić czy nieskoniugowane kopolimery zawierające pochodne karbazolu i kumaryny zdolne są do wykazania efektu zwiększenia intensywności emisji wskutek indukowanej agregacji.

2. Eksperyment

2.1. Materiały i aparatura

Wybrano kopolimer, który w swojej strukturze zawierał jednostki pochodne metakrylowe 2-(9-karbazolilo)etylu (CEM) oraz estru metakrylowego 2-(metakryloilo)etylowego kwasu 7-ditetyloaminokumaryno-3-karboksyowego (MK). Syntezy kopolimeru CEM-5%mol MK dokonano według procedury opisanej w literaturze [13]. Użyto odwodnionego DMF-u (FLUKA) oraz ultra czystej wody.

Dla kopolimeru CEM-5MK wykonano widmo IR w postaci pastylki KBr, które zarejestrowano za pomocą spektrofotometru Bio-Rad FTS 165C. Pomiar spektrofotometryczne UV-VIS przeprowadzono za pomocą spektrofotometru PG Instruments Ltd. T80+. Widma



Rys. 2. Struktury użytych monomerów do syntezy kopolimeru CEM-5MK

Fig. 2. Structures of monomers used to synthesize of CEM-5MK

fotoluminescencji wykonano z użyciem spektrofotometru światłowodowego Ocean Optics USB2000. Jako źródła promieniowania wzbudzającego użyto lampę ENF-260C/FE Spectroline. Próbkę wzbudzano promieniowaniem UV o długości 365nm. Ciężary i rozkłady ciężarów cząsteczkowych polimerów określono na aparacie firmy Knauer, przy użyciu układu kolumny PL-gel (250 × 8 mm), wielkość ziarna 10 μm, detektora refraktometrycznego. Kalibrację kolumn dokonano w oparciu o wzorce polistyrenowe firmy Watters. Obróbkę danych opracowano na podstawie określonego wielomianowego równania wzorcowego za pomocą programu Chroma.

2.2. Przygotowanie próbek

Kopolimer CEM-5MK charakteryzował się następującymi wartościami liczbowo i wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego: $M_n = 8284$ g/mol, $M_w = 19540$ g/mol, $P_d = 2,36$.

Tabela 1

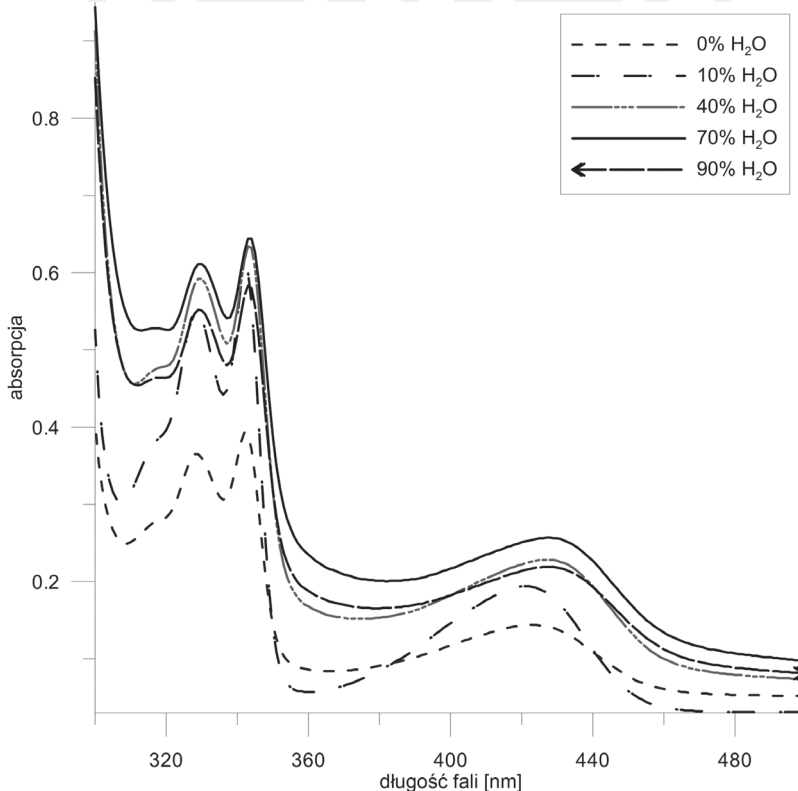
Charakterystyka przygotowanych roztworów kopolimeru CEM-5MK w przeprowadzonym doświadczeniu

% (v/v) H ₂ O	C _{CEM-5MK} [mol/l]	V _o [ml]	V _{DMF} [ml]	V _{H₂O} [ml]
0	2,05 × 10 ⁻⁵	1	9	0
10			8	1
20			7	2
30			6	3
40			5	4
50			4	5
60			3	6
70			2	7
80			1	8
90			0	9

W celu przeprowadzenia pomiarów spektrofotometrycznych przygotowano 25 ml roztworu kopolimeru CEM-5MK w bezwodnym DMF o stężeniu $C_{\text{CEM-5MK}}$ podanym w tab. 1. Następnie sporządzono 10 roztworów o wzrastającej stężeniu wody w układzie i jednocześnie stałym stężeniu kopolimeru. Roztwory pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 24 h. Procedura przygotowania roztworów do analizy została zilustrowana w tab. 1.

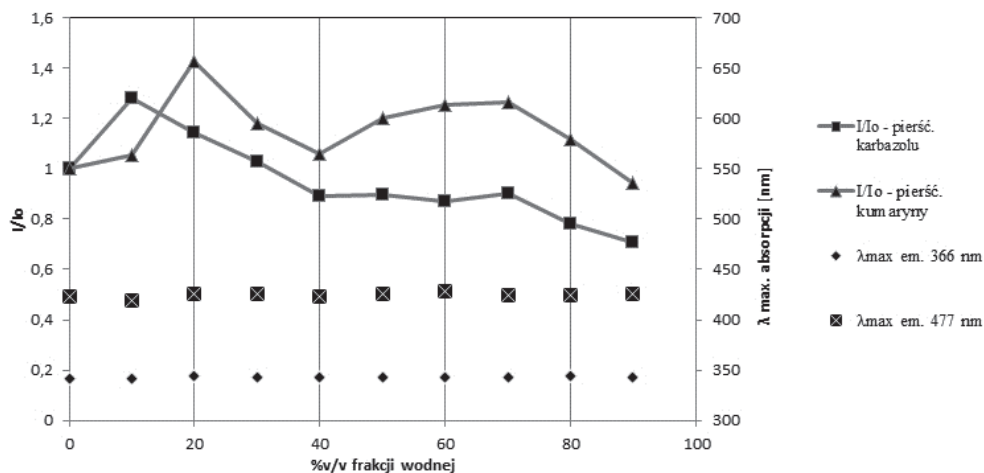
3. Wyniki i dyskusja

Dla roztworów zawierających aglomeraty kopolimerów wykonano widma UV-VIS, które są przedstawione na rys. 3. W celu poprawienia czytelności otrzymanych danych przedstawiono tylko pięć analiz natomiast pozostałe są uwzględnione na rys. 4 i 5. Na widmach można dostrzec charakterystyczne pasmo absorpcji pochodzące od pierścienia karbazolu, który posiada dwa maksima absorpcji pojawiające się przy długości fali 329 nm oraz 342 nm. Wyraźnie obecne szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy 422 nm jest charakterystyczne dla chromoforu kumarynowego.



Rys. 3. Wybrane widma absorpcji roztworów CEM-5MK

Fig. 3. Selected absorption spectra of CEM-5MK solutions



Rys. 4. Prezentacja zmian: intensywności oraz maksimum absorpcji dla analizowanych roztworów

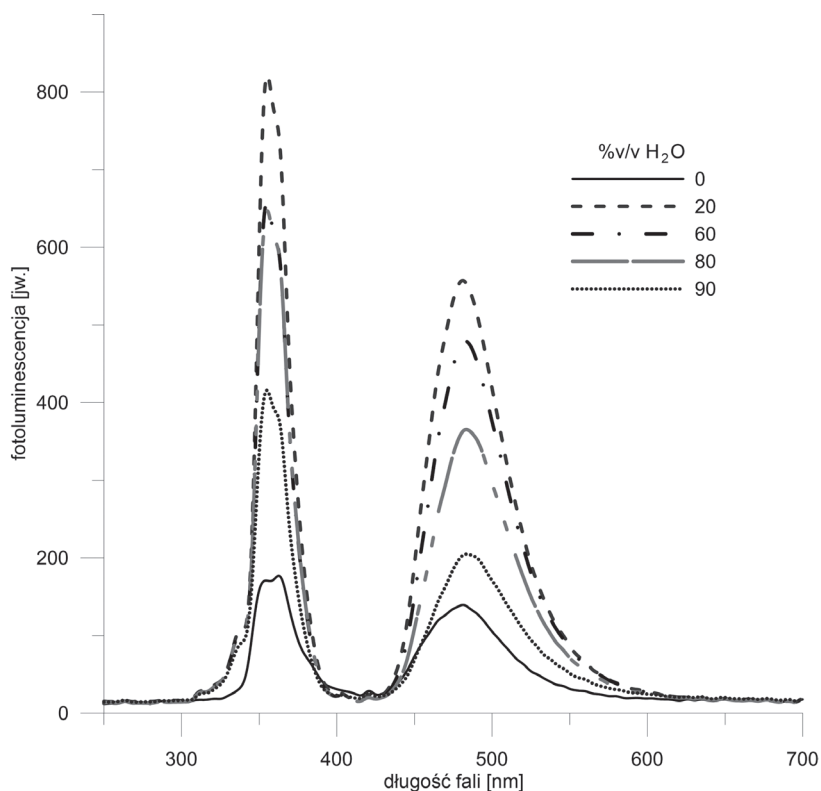
Fig. 4. Presentation the intensity and absorption maxima changes for the analyzed solutions

Eksperyment pokazuje, że mimo zachowania niezmiennego stężenia kopolimeru absorpcja tego układu wraz ze wzrostem zawartości wody zwiększa się.

Aby lepiej pokazać zmianę intensywności pasma absorpcji, sporządzono wykres zależności zmian odpowiednich stosunków maksimum wartości intensywności pasm absorpcji roztworów kopolimeru z dodatkiem wody (I) do intensywności pasma absorpcji λ_{342} , λ_{422}) dla wyjściowego roztworu kopolimeru w DMF (I_0). Podczas tworzenia wykresu wykorzystano dwie analityczne długości fali odpowiednio 342 nm dla chromoforu karbazolowego (CEM) oraz 422 nm dla pierścienia kumaryny (MK).

Na rysunku 4 przedstawiono, jak zmienia się intensywność absorpcji przy długościach fal 342 nm oraz 422 nm dla analizowanych roztworów kopolimeru CEM-5MK. Zmiana intensywności pasm max. absorpcji pochodzącego od chromoforu kumarynowego nie jest liniowa podczas zwiększania stężenia wody w próbce. Należy zauważyć, że dla roztworu CEM-5MK zawierającego 20% wody w roztworze absorpcja od pierścieni kumaryny jest największa i układ wykazuje efekt hiperchromowy. Natomiast w przedziale od 50% do 70% zawartości wody układ posiadał zwiększoną absorpcję pochodzącą od pierścieni kumaryny. Tendencja do zmniejszenia się intensywności absorpcji przy długości fali 342 nm jest silnie widoczna w przypadku chromoforu karbazolowego (CEM) gdzie praktycznie po przekroczeniu 10% udziału objętościowego wody maleje. Uwidoczniony został w miarę zwiększania zawartości wody znaczny efekt hipochromowy. Porównując zmiany intensywności absorpcji pochodzącej od jednostek kumaryny i karbazolu w kopolimerze, można powiedzieć, że mają zbliżony przebieg. Maksima absorpcji dla CEM-u i MK ulegają nieznacznym przesunięciom batochromowym. Średnie przesunięcie dla tych dwóch chromoforów wynosiło 2 nm.

Zmierzone fotoluminescencję dla przygotowanych roztworów kopolimerów CEM-5MK. Analogicznie jak w poprzednim przypadku otrzymano widma, które posiadają dwa maksima emisji pochodzące od dwóch chromoforów wchodzących w skład kopolimeru. Kolejne maksima emisji przy 363 nm, 477 nm pochodzą od pierścieni karbazolu i kumaryny. Czytelne

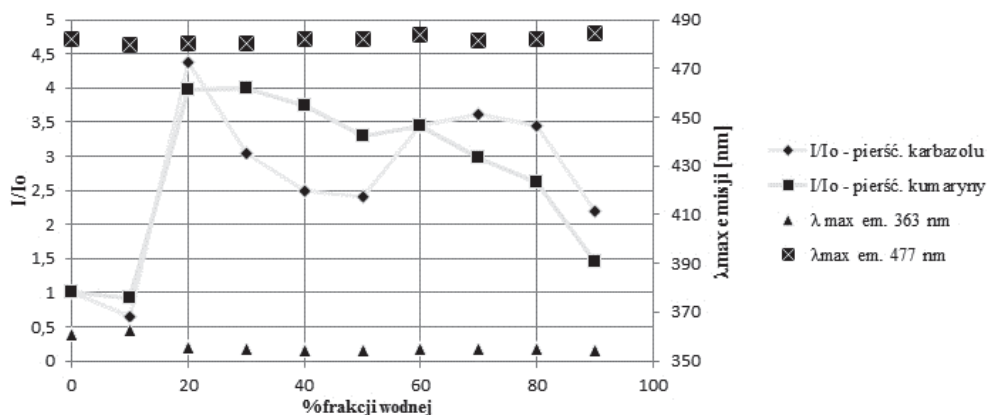


Rys. 5. Zestawienie wybranych widm emisji roztworów CEM-5MK

Fig. 5. Comparison of emission spectra for selected CEM-5MK solutions

i łatwe do interpretacji dane dotyczące zmian zachodzących podczas pomiarów intensywności emitowanego światła zostały zawarte na rys. 5.

Zestawienie prezentowane na rys. 5 pokazuje, że intensywność luminescencji dla roztworów CEM-5MK o wzrastającym stężeniu wody jest 1,5–4,5 razy większa w porównaniu dla roztworu nie zawierającego wody. Dodatkowo zwiększenie intensywności emitowanego światła jest największe dla roztworu CEM-5MK, który zawiera 20% wody. Ogólnie można powiedzieć, że znaczne zwiększenie intensywności emisji zostało zarejestrowane dla próbek, w których zawartość wody mieściła się w przedziale (20%–90%). Trend przebiegu krzywej intensywności fotoluminescencji pochodzącej od obu chromoforów ma zbliżony charakter. Dla roztworów zawierających 20% i 70% wody zarejestrowano największe wartości fotoluminescencji pochodzącej od pierścieni karbazolu. Drugi chromofor (pierśc. karbazolu) wykazywał największą intensywność emisji w roztworach z przedziału 20–40% zawartości wody. Na podstawie zebranych widm emisji, sporządzono wykres zmiany długości maksimum emisji dla chromoforów wchodzących w skład kopolimeru CEM-5MK. Na rys. 6 maksimum emisji przy 363 nm pochodzące od merów CEM ulega przesunięciu batochromowemu w wyniku dodatku wody o ok. 6,5 nm. Drugie maksimum emisji przy 477 nm uległo nieznacznemu przesunięciu o ok. 2 nm w kierunku fal dłuższych.



Rys. 6. Prezentacja zmian: intensywności oraz maksimów emisji dla analizowanych roztworów

Fig. 6. Presentation the intensity and emission maxima changes for the analyzed solutions

Zaobserwowane zachowanie widm emisji dla rozpatrywanych roztworów świadczy o formowaniu się agregatów, ponieważ zwiększające się stężenie wody zmniejsza rozpuszczalność kopolimeru w układzie DMF-woda. W literaturze rozpatruje się małowczątkowe barwniki fluorescencyjne, które zwiększenie intensywności emisji światła wykazują przeważnie w całym zakresie rosnącego stężenia drugiego rozpuszczalnika. W prezentowanym doświadczeniu dodatkowym rozpuszczalnikiem była ultraczysta woda, która mogła wpłynąć na zwiększenie intensywności procesów bezpromienistej dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek kopolimeru. Zwiększenie stężenia wody (powyżej 20%) nie powoduje, iż fotoluminescencja roztworów dalej się zwiększa, jak wynikałoby to z literatury dotyczącej związków o znacznie mniejszych ciężarach cząsteczkowych oraz polimerów skoniugowanych. Mimo tego faktu emitowane promieniowanie posiadało większe intensywności w odniesieniu do roztworu w czystym DMF, co może świadczyć o formowaniu się coraz większych agregatów kopolimeru i znacząco zwiększyć obserwowany na rys. 5 i 6 efekt wygaszania [7]. Dalsza dyskusja będzie możliwa po przeprowadzeniu eksperymentu dla kopolimeru o mniejszym ciężarze cząsteczkowym.

4. Wnioski

Przeprowadzony eksperyment potwierdził zdolność kopolimeru CEM-5MK do zwiększenia intensywności emisji wywołanej tworzeniem się agregatów w roztworach woda – DMF przy stałym stężeniu aktywnego luminoforu $2,05 \times 10^{-5}$ mol/l. Największe wartości absorpcji i jednocześnie intensywności emisji zarejestrowano dla roztworu, który zawierał 20% objętości wody.

Literatura

- [1] Drolet N., Morin J.F., Leclerc N., Wakim S., Tao Y., Leclerc M., *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 1671.
- [2] Kozlov V.G., Parthasarathy G., Burrows P.E., Forrest S.R., You Y., Thompson M.E., *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 144.
- [3] Jaemin Lee, Jeong-Ik Lee, Shi-Joon Sung, Hye Yong Chu, Jung-Ki Park, Hong-Ku Shim, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205, 16, 2245-2251.
- [4] Emma B. Veale and Thorfinnur Gunnlaugsson, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.*, 2010, 106, 376-406.
- [5] Lakowicz J.R., Hogen D., *Chem. Phys. Lipids* 1980, 26, 1-40.
- [6] Forster Th., Kasper K., *Z. Phys. Chem.* 1954, 1, 275.
- [7] Luo J.D., Xie Z.L., Lam J.W.Y., Cheng L., Zhu D.B., Tang B.Z., *Chem. Commun.*, 2001, 1740.
- [8] Yuning H., Jacky W.Y., Tang L.B.Z., *Chem. Commun.*, 2009, 4332-4353.
- [9] An B.K., Kwon S.K., Jung S.D., Park S.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14410.
- [10] Lamere J.F., Saffon N., Dos Santos I., Fery-Forgues S., *Langmuir*, 2010, 26(12), 10210-10217.
- [10] Miyake J., Chujo Y., *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, 29, 86-92.
- [12] Nguyen B.T., Gautrot J.E., Ji C., Brunner P.L., Nguyen M.T., Zhu X.X., *Langmuir*, 2006, 22, 4799-803.
- [13] Bogdał D., Stępień I., Sanetra J., Gondek E., *Polimery*, 2003, 48, 28.