

УДК 535.37:541.14

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ. II. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

© В. А. Антипин, С. Л. Хурсан*

Институт органической химии Уфимского Научного Центра РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 235 60 66.

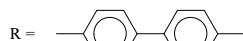
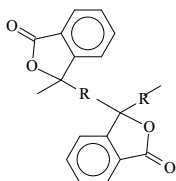
*Email: khursansl@anrb.ru

Обнаружено изменение регистрируемых спектров люминесценции растворов и пленок полидифениленфталида (ПДФ) и полифлуорениленфталида (ПФФ) при изменении длины волны возбуждающего света, несоблюдение закона Вавилова. В спектрах возбуждения исследуемых полимеров регистрируемая коротковолновая полоса разумно согласуется с поглощением полиароматического каркаса ПДФ и ПФФ, а длинноволновой полосе нет соответствия в оптических спектрах полимеров. Наблюдаемый эффект объяснен наличием нескольких эмиттеров люминесценции в макромолекулах ПДФ и ПФФ, возникающих в результате фотохимических трансформаций при фотоллизе в этих полимерах.

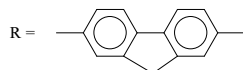
Ключевые слова: полидифениленфталид, полифлуорениленфталид, фотолюминесценция, спектры испускания, спектры возбуждения, полиароматический каркас, электронные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, нарушение закона Вавилова.

Введение

Энергетическое воздействие, в частности, фотооблучение индуцирует фотолюминесценцию различных органических соединений [1–3]. Люминесцентными свойствами обладают и полиариленфталиды (ПАФ), синтез и свойства которых описаны в [4–6]. В предыдущем сообщении [7] изложены результаты исследования оптических свойств двух важнейших представителей класса ПАФ – полидифениленфталида (ПДФ) и полифлуорениленфталида (ПФФ).



Полидифениленфталид (ПДФ)



Полифлуорениленфталид (ПФФ)

Знание основных электронных переходов в полимерах необходимо для понимания флуоресцентной картины, наблюдаемой при переводе ПАФ в высокоэнергетическое состояние. Установлено [7], что основным поглощающим центром в ПДФ и ПФФ является полиароматический каркас, бифениленовый и флуорениленовый, соответственно. Поглощение света этими структурными фрагментами в основном формируют длинноволновую полосу поглощения в области ~270–280 нм у ПДФ и ~270–315 нм у ПФФ, отвечающую, согласно теоретическим расчетам, разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу. Некоторый вклад в наблюдаемый оптический спектр полимеров вносят фталидные группы ПАФ. Кроме того, в УФ-спектре присутствует коротковолновая полоса

поглощения с максимумами в области 200–220 нм для обоих полимеров.

В настоящей работе исследованы спектры фотолюминесценции ПДФ и ПФФ, регистрируемые при возбуждении полимера УФ светом длиной волны, отвечающей обоим главным полосам поглощения. Изучены также спектры возбуждения ПДФ и ПФФ.

Экспериментальная часть

Синтез полимеров, приготовление экспериментальных образцов выполнены согласно [7–9], методика эксперимента и используемые приборы описаны в работе [7].

Обсуждение результатов

При исследовании фотолюминесцентных свойств пленок ПДФ и ПФФ была обнаружена качественная близость люминесцентных картин для обоих полимеров, что позволяет, во-первых, предположить схожие механизмы фотохимических процессов и представить для ПДФ и ПФФ совместное описание эксперимента. Во-вторых, воспроизводимость эффектов свидетельствует о достоверности наших измерений, что, на наш взгляд, имеет первостепенную важность, поскольку мы имеем дело с веществами сложного строения, каковыми являются полиариленфталиды. Общей закономерностью спектров ФЛ исследованных полимеров является наличие в спектре испускания двух основных полос, коротковолновой (300–400 нм) и длинноволновой (400–650 нм). В то же время, регистрируемые спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок ПДФ и ПФФ имеют интересную особенность, а именно, условия проведения эксперимента существенно влияют на спектральный состав свечения. Кроме хорошо известных влияний (например, температуры, концентрации кислорода и т.п.), физическая природа которых хорошо изучена и понятна, наблюдаются и «необычные» эффекты, реже встречающиеся на практике.

В зависимости от длины волны возбуждающего света ($\lambda_{\text{в}}$) меняется форма спектров ФЛ, причём это свойство ярче выражено у ПФФ (рис. 1). При возбуждении в коротковолновой полосе спектра поглощения ($\lambda_{\text{в}} = 220$ нм, подробный анализ оптических свойств ПДФ и ПФФ проведен в [7]) в спектре испускания ПДФ доминирует полоса с максимумом $\lambda_{\text{макс}} \sim 350$ нм. У ПФФ форма спектра сложнее: кроме основной полосы испускания с $\lambda_{\text{макс}} \sim 350$ нм наблюдается плечо в области ~ 500 нм. Смещение длины волны возбуждающего света в область длинноволновой полосы поглощения полимеров (250–280 нм [7]) у плёнок ПДФ вызывает появление и усиление плеча в области ~ 480 нм, а у плёнок ПФФ – оформление плеча в области ~ 500 нм во вторую длинноволновую полосу. Последовательный сдвиг $\lambda_{\text{в}}$ в область больших длин волн вызывает изменение соотношения интенсивностей в пользу длинноволновой полосы (рис. 1).

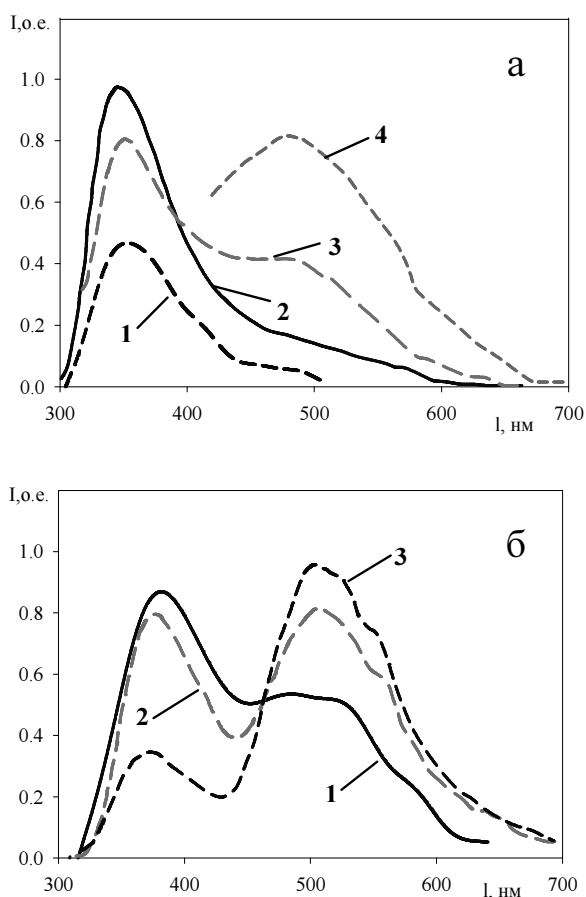


Рис. 1. Спектры испускания фотолюминесценции плёнок ПДФ (а), ПФФ (б) при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}$: 220 нм (1), 250 нм (2), 270 нм (3), 350 нм (4).

В чем необычность наблюдаемого эффекта? В фотохимии известен эмпирический закон Вавилова, согласно которому «квантовый выход флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения» [10]. Дополнением к закону Вавилова и в какой-то мере альтернативной формулировкой

является предложенное Майклом Каша (Michael Kasha) в 1950 году и, соответственно названное в честь него, правило: «для органических молекул в конденсированной среде уровень, с которого происходит излучение, является низшим возбуждённым уровнем данной мультиплетности» [10]. Это касается как синглетных, так и триплетных уровней. Исключения из этих правил крайне редки, хрестоматийным является пример азулена [2], а также установленные недавно закономерности фотолюминесценции ряда урацилов [11, 12]. Приведенные примеры составляют группу, в которой нарушение закона Вавилова обусловлено сравнительно высокой вероятностью излучения из высоковозбужденных синглетных состояний по сравнению с S_1 -состоянием, т.е. они имеют фотофизическую природу.

Существуют другие возможности отклонения от закона Вавилова, в основе которых лежат фотохимические процессы (перенос электрона, протона и пр.) протекающие в высоковозбужденных синглетных состояниях и конкурирующие со сверхбыстрыми ($> 10^{12} \text{ с}^{-1}$) процессами безызлучательной дезактивации. Так, в работах [13–15] было установлено, что наблюдаемая зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света обусловлена фотоионизацией индола и его производных при прямом возбуждении в синглетный S_2 -уровень. Наконец, при фотовозбуждении триптофана в водных и водно-этанольных растворах в комплексах с ионами Eu(III) и уранила возможна реализация как фотохимического [16, 17], так и фотофизического [18–20] механизмов отклонения от закона Вавилова.

Возможны, однако, случаи мнимого нарушения закона Вавилова при фотооблучении сложных систем, содержащих более одного потенциального эмиттера ФЛ. В этом случае при различных значениях длины волны возбуждающего света происходит с меняющейся вероятностью возбуждение различных эмиттеров в зависимости от различий в их спектрах поглощения.

Чтобы выяснить, с чем связано несоблюдение закона Вавилова о независимости спектра испускания от длины волны возбуждающего света в случае полимеров ПДФ и ПФФ, нами были измерены спектры возбуждения плёнок ПДФ и ПФФ и сравнены с их спектрами поглощения. Оказалось, что есть существенные различия спектров поглощения со спектрами возбуждения, которые для индивидуальных соединений обычно должны совпадать. В спектрах возбуждения обнаружены две группы полос (рис. 2), причём коротковолновые полосы лишь частично отражают длинноволновые полосы спектров поглощения, а длинноволновые полосы в области ~ 445 нм полностью отсутствуют в спектрах поглощения полимеров [7].

В спектрах возбуждения плёнок ПДФ и ПФФ в коротковолновой части есть отличие от спектров поглощения, заключающееся в асимметричном расширении полосы в сторону длинных волн и увеличении этой части полосы ($\lambda_{\text{макс}} \sim 318\text{--}334$ нм). В

форме полосы явно просматривается наличие 2 гармоник. Это видно и в спектрах возбуждения растворов ПФФ, когда при длине волны анализа $\lambda_a = 350\text{--}380$ нм наблюдается асимметричная полоса с выделением гармоники с $\lambda_{\max} = 313$ нм и ослабленной гармоникой 270–280 нм в виде плеча.

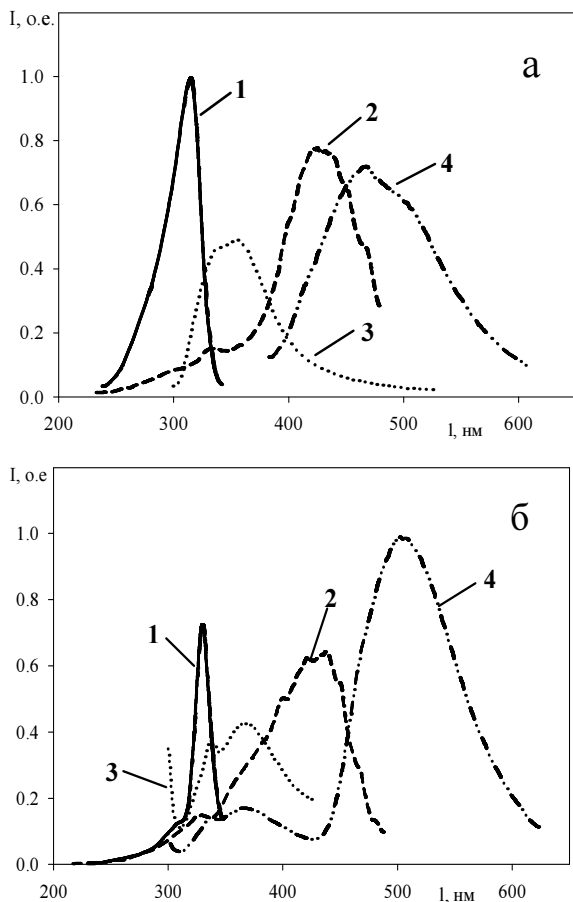


Рис. 2. Спектры ФЛ плёнок ПДФ (а), ПФФ (б): спектр возбуждения с максимумом при длине волны $\lambda_{\max} = 315$ нм, длина волны анализа $\lambda_a = 360$ нм (а, 1); то же с $\lambda_{\max} = 420$ нм, $\lambda_a = 500$ нм (а, 2); спектр испускания с максимумом при длине волны $\lambda_{\max} = 355$ нм, длина волны возбуждения $\lambda_b = 280$ нм (а, 3); то же с $\lambda_{\max} = 465$ нм, $\lambda_b = 360$ нм (а, 4); спектр возбуждения с максимумом при длине волны $\lambda_{\max} = 330$ нм, длина волны анализа $\lambda_a = 360$ нм (б, 1); то же с $\lambda_{\max} = 438$ нм, $\lambda_a = 500$ нм (б, 2); спектр испускания с максимумом при длине волны $\lambda_{\max} = 365$ нм, длина волны возбуждения $\lambda_b = 280$ нм (б, 3); то же с $\lambda_{\max} = 505$ нм, $\lambda_b = 380$ нм (б, 4).

У ПДФ в зависимости от длины волны анализа (λ_a) акцент на выделение той или иной части полосы может меняться. Увеличение степени сопряжения в базовом звене ПФФ – флуорене проявляется относительно ПДФ в bathochromном сдвиге в спектре поглощения и bathofluorных сдвигах в спектрах испускания и возбуждения (рис. 2), причём не только в твёрдой фазе, но и в жидких растворах.

Несоответствие спектров поглощения и возбуждения ПДФ и ПФФ согласуется с гипотезой о существовании нескольких эмиттеров ФЛ. Однако при этом возникает вопрос, какова химическая природа этих эмиттеров?

В свете развиваемых представлений об исследуемых полимерах как совокупности квазинезависимых подсистем, включающей, помимо полиароматического и фталидного фрагментов, дефектные и концевые группы ПАФ [7], естественным предположением является их участие в формировании наблюдаемой люминесцентной картины. Вопрос о множественности эмиттеров ФЛ усугубляется известной для полиарилефталидов способностью к раскрытию фталидного цикла под действием ряда химических агентов с образованием производных трифенилметильного типа, несущих либо неспаренный электрон (радикалы), либо положительный заряд (катионы). Кроме того, нельзя исключать и возможность фотоиндуцированных превращений в полимере, например, переноса электрона или протона, приводящих к образованию стабилизированных полимерной матрицей интермедиатов – потенциальных эмиттеров света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Ленинград: Наука, 1967. 616 с.
2. Турро Н., Молекулярная фотохимия М.: Мир, 1967. 328 с.
3. Паркер С. Фотолуминесценция растворов с применением в фотохимии и аналитической химии. М.: Мир, 1972. 512 с.
4. Салазкин С. Н. // Высокомолекул. соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. №7. С. 1244–1269.
5. Шишлов Н. М. // Успехи химии. 2006. Т. 75. №10. С. 956–979.
6. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. Н., Гилева Н. Г., Крайкин В. А., Лачинов А. Н. // Высокомолекул. соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. №3. С. 399–417.
7. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. №2. С.
8. Ковардаков В. А. Особенности синтеза полидифенилефталидов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1983. 192 с.
9. Шитиков А. В. Синтез и свойства замещённых полидифенилефталидов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1986. 157 с.
10. Ермолаев В. Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. №6. С. 540–561.
11. Остахов С. С., Ганцев Ш. Х., Казаков В. П., Султанбаев М. В., Хамитова Г. В., Ишмуратова Р. Ш. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. №2. С. 159–161.
12. Остахов С. С., Катаев В. А., Мещерякова С. А., Султанбаев М. В. // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113. С. 56–58.
13. Kevan L., Steen H. B. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. No. 1. P. 184–188.
14. Steen H. B. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. No. 10. P. 3997–4002.
15. Steen H. B., Bowman M. K., Kevan L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 80. No. 5. P. 482–486.
16. Казаков В. П., Остахов С. С., Алябьев А. С., Фаррахова Г. Г. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. №3. С. 239–240.
17. Казаков В. П., Остахов С. С., Алябьев А. С., Фаррахова Г. Г. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. №2. С. 126–128.
18. Остахов С. С., Казаков В. П., Алябьев А. С., Осина И. О. // Докл. АН. 2007. Т. 413. №5. С. 647–650.
19. Казаков В. П., Остахов С. С., Осина И. О. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. №3. С. 213–216.
20. Казаков В. П., Остахов С. С., Осина И. О. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. №1. С. 67–68.

Поступила в редакцию 05.07.2014 г.

PHOTOLUMINESCENCE OF POLYARYLENEPHTHALIDES. II. EFFECT OF EXCITATION LIGHT WAVE LENGTH

© V. A. Antipin, S. L. Khursan*

*Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Center of RAS
71 Oktyabrya Ave., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 60 66.

**Email: khursansl@anrb.ru*

Investigation of luminescence of the polydiphenylenephtalide (PDP) and polyfluorenylenephtalide (PFP) thin films and solutions reveals similarity of its properties. It was tentatively explained by the same mechanisms of photochemical processes taking place in both polymers. Fluorescence (FL) emission spectra of PDP and PFP show two bands, namely 300–400 nm and 450–650 nm. The distinctive feature of the PDP and PFP FL spectra was found to be the variation of spectra (relative intensity of the bands) depending on the excitation light wave length (λ_{ex}). Thus, we observed the violation of the Vavilov's law, which assume independence of FL spectra on excitation wave length. Drifting of the λ_{ex} inside the absorption bands of PDP from 220 to 350 nm results in, except the main luminescent peak at ~350 nm, the appearance of a shoulder, the latter grows in accord with red-shift of the λ_{ex} in a spectral area with maximum wave length at ~480 nm. The tin films of PFP shows even more prominent effect, excitation with short wave lengths leads to the two separate bands at ~350 and ~500 nm, and its intensity ratio is changed along with increasing of the λ_{ex} in favor of long wave bond. It was found that excitation spectra of the polymers substantially differ from their absorption spectra. The short wave band in the excitation spectra of the studied polymers was observed to be in reasonable agreement with absorbance of polyaromatic frame of PDP and PFP, whereas the long wave excitation band has no analog in the optical spectra of polymers. The observed effect was explained by the luminescence of few emitters existing in polyarylenephtalide macromolecules.

Keywords: *polydiphenylenephtalide, polyfluorenylenephtalide, photoluminescence, emission spectrum, excitation spectrum.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Terenin A. N. Fotonika molekul krasitelei i rodstvennykh organicheskikh soedinenii [Photonics of Dye Molecules and Related Organic Compounds]. Leningrad: Nauka, 1967.
2. Turro N., Molekulyarnaya fotokhimiya. Moscow: Mir, 1967.
3. Parker S. Fotoluminesstsiya rastvorov s primeneniem v fotokhimi i analiticheskoi khimii [Photoluminescence of Solutions with Application in Analytical Chemistry and Photochemistry]. Moscow: Mir, 1972.
4. Salazkin S. N. Vysokomol. soedineniya. Ser. B. 2004. Vol. 46. No. 7. Pp. 1244–1269.
5. Shishlov N. M. Uspekhi khimii. 2006. Vol. 75. No. 10. Pp. 956–979.
6. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. Vysokomol. soedineniya. Ser. A. 2008. Vol. 50. No. 3. Pp. 399–417.
7. Antipin V. A., Khursan S. L. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2014. Vol. 19. No. 2. S.
8. Kovardakov V. A. Osobennosti sinteza polidifenilnftalida: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa, 1983.
9. Shitikov A. V. Sintez i svoistva zameshchennykh polidifenilnftalidov: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa, 1986.
10. Ermolaev V. L. Uspekhi khimii. 2001. Vol. 70. No. 6. Pp. 540–561.
11. Ostakhov S. S., Gantsev Sh. Kh., Kazakov V. P., Sultanbaev M. V., Khamitova G. V., Ishmuratova R. Sh. Khimiya vysokikh energii. 2011. Vol. 45. No. 2. Pp. 159–161.
12. Ostakhov S. S., Kataev V. A. Optika i spektroskopiya. 2012. Vol. 113. Pp. 56–58.
13. Kevan L., Steen H. B. Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 34. No. 1. Pp. 184–188.
14. Steen H. B. J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. No. 10. Pp. 3997–4002.
15. Steen H. B., Bowman M. K., Kevan L. J. Chem. Phys. 1976. Vol. 80. No. 5. Pp. 482–486.
16. Kazakov V. P., Ostakhov S. S., Alyab'ev A. S., Farrakhova G. G. Khimiya vysokikh energii. 2005. Vol. 39. No. 3. Pp. 239–240.
17. Kazakov, B.P., Ostakhov S. S., Alyab'ev A. S., Farrakhova G. G. Khimiya vysokikh energii. 2005. Vol. 39. No. 2. Pp. 126–128.
18. Ostakhov S. S., Kazakov V. P., Alyab'ev A. S., Osina I. O. Dokl. AN. 2007. Vol. 413. No. 5. Pp. 647–650.
19. Kazakov V. P., Ostakhov S. S., Osina I. O. Khimiya vysokikh energii. 2010. Vol. 44. No. 3. Pp. 213–216.
20. Kazakov V. P., Ostakhov S. S., Osina I. O. Khimiya vysokikh energii. 2009. Vol. 43. No. 1. Pp. 67–68.

Received 05.07.2014.