

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© И. С. Петров*, А. Н. Андриянова, Т. Т. Садыков, А. Г. Мустафин

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 272 63 70.

*Email: loudloki@gmail.com

В настоящее время интенсивно развивается область органической электроники. Одним из наиболее перспективных материалов для этой области считается полианилин (P1). Сопряженные полимеры, такие как P1 проявляют фотолюминесцентные свойства, исследование которых позволяет оценить изменения, происходящие в полимерной цепи в результате введения различных заместителей в орто-положение ароматического кольца. В связи с этим в настоящей работе впервые изучены люминесцентные свойства P1 и его орто-замещенных производных поли-о-толуидина (P2) и поли-о-анизида (P3) в допированном и недопированном состояниях. В результате исследований установлено значительное влияние природы заместителя в ароматическом кольце и степени протонирования на флуоресцентные свойства полимера. Интенсивность свечения производных P1 значительно выше, чем у незамещенного аналога и увеличивается в ряду P1 > P3 > P2. Также выявлено, что флуоресцентные свойства P1 и его производных зависят от степени протонирования – недопированные образцы демонстрируют более высокую интенсивность флуоресценции, среди которых наибольшее значение наблюдалось для P2. Стоит отметить, что путем подбора заместителя и изменения степени допирования можно получать материал с наибольшей интенсивностью излучения и расширить диапазон практического применения производных P1 в области органической электроники.

Ключевые слова: полимеры, люминесценция, полианилин, УФ-спектры, флуоресценция.

Введение

Благодаря уникальному набору физико-химических свойств полианилин (P1) и его производные считаются одними из самых востребованных и перспективных представителей класса электропроводящих полимеров [1]. Интенсивное исследование данного ряда соединений обусловлено широким спектром их свойств таких, как ионная и электронная проводимость, химическая и термическая стабильность [2]. Доступность и относительная простота синтеза, широкий диапазон электропроводности, обширные возможности модификации, способствующие улучшению физических свойств синтезируемых полимеров, позволяют расширить сферы практического применения P1 по сравнению с другими полимерами. Однако, незамещенный P1 имеет ряд недостатков, таких как низкая растворимость и адгезия, что осложняет процесс вторичной переработки полимера [3]. В то время как производные P1, содержащие заместители в ароматическом кольце, могут обладать не только практически значимыми физико-химическими характеристиками, но и более высокой растворимостью, что позволяет устранить основной недостаток незамещенного P1 [4–5]. В связи с этим, актуальным направлением исследования является изучение физико-химических свойств производных P1, среди которых наиболее изученными являются P2 и P3 [6–7]. Для этих материалов известно, что они обладают большей растворимостью, чем P1, при этом значение электропроводности снижается незначительно, что делает их

весьма перспективными материалами для органической электроники [6–7].

Среди многочисленных уникальных физико-химических свойств P1 и его производных наименее изученной является их флуоресценция. Исследование флуоресцентных свойств сопряженных полимеров весьма актуально, т.к. получение материала с высокой электропроводностью и люминесцентной эмиссией открывает возможность их применения в качестве материала для медицинской диагностики, лазеров, лакокрасочных материалов и т.д. Известно, что P1 обладает такими оптическими свойствами, как электрохромизм и флуоресценция [8], что приводит к его применению в датчиках, дисплеях и других оптических устройствах [9]. Известно, что P1 может существовать в нескольких окислительно-восстановительных формах, в которых атом азота находится в аминной или иминной форме: лейкоэмеральдин (полностью восстановленная форма), эмеральдиновое основание и пернигранилин (полностью окисленная форма) (схема 1). Сопряженные полимеры, такие как P1 проявляют фотолюминесценцию в своем восстановленном состоянии, интенсивность которой уменьшается при увеличении степени окисления полимера [10]. Изучение фотолюминесцентных свойств позволяет оценить структурные изменения, происходящие в полимерной цепи в результате введения различных заместителей в орто-положение ароматического кольца. Известно, что интенсивность и диапазон длин волн наблюдаемого

флуоресцентного свечения обусловлено молекулярной структурой и химической средой, в которой находится источник свечения [11]. В связи с малым числом исследований фотолюминесцентных свойств **P1** и его производных в литературе нет ясного представления о влиянии природы заместителя в ароматическом кольце и степени протонирования на интенсивность и положение люминесцентного свечения этих соединений.

В связи с этим, целью настоящего исследования стало изучение фотолюминесцентных свойств **P1** и его производных таких, как поли-*o*-толуидина и поли-*o*-анизида в допированной и недопированной форме в растворе *N*-метилпирролидона и установление факторов, влияющих на интенсивность люминесцентного свечения.

Экспериментальная часть

Материалы

Анилин, *o*-толуидин, *o*-анизидин, персульфат аммония, соляная кислота и *N*-метилпирролидон (Sigma-Aldrich) использовали без очистки.

Синтез полимеров

Полианилин (P1). К раствору 1.86 г (0.02 моль) анилина в 100 мл 0.2 М HCl при комнатной температуре медленно при перемешивании добавляли 5.7 г (0.025 моль) (NH₄)₂S₂O₈ в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция протекала в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Побочные продукты удаляли многократным промыванием осадка дистиллированной водой. Отфильтрованный полимер сушили при 40 °C в течение трех часов. Выход составил 95.2%. CHN (%): C 78.81, H 6.07, N 14.98. ИК (ν, см⁻¹): 1560, 1481, 1305, 1245, 1143, 881, 707.

Поли-*o*-толуидин (P2). К раствору 2.14 г (0.02 моль) *o*-толуидина в 100 мл 0.2 М HCl при комнатной температуре медленно при перемешивании добавляли 5.7 г (0.025 моль) (NH₄)₂S₂O₈ в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция протекала в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Побочные продукты удаляли многократным промыванием осадка дистиллированной водой. Отфильтрованный полимер сушили при 40 °C

в течение трех часов. Выход составил 93.2%. CHN (%): C 80.00, H 6.67, N 13.33. ИК (ν, см⁻¹): 1601, 1384, 1363, 1153, 1114, 1003, 774.

Поли-*o*-анизидин (P3). К раствору 2.46 г (0.02 моль) *o*-анизида в 100 мл 0.2 М HCl при комнатной температуре медленно при перемешивании добавляли 5.7 г (0.025 моль) (NH₄)₂S₂O₈ в 100 мл 0.2 М HCl. Реакция протекала в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Побочные продукты удаляли многократным промыванием осадка дистиллированной водой. Отфильтрованный полимер сушили при 40 °C в течение трех часов. Выход составил 91.2%. CHNO (%): C 69.42, H 5.79, N 11.57, O 13.22. ИК (ν, см⁻¹): 1603, 1437, 1384, 1358, 1117, 874, 774, 712.

Полианилин недопированный (P12). Получали путем дедопирования образца **P1** с помощью обработки 1 М водным раствором аммиака в течение 24 ч., затем промывали дистиллированной водой и сушили при 40 °C в течение трех часов.

Поли-*o*-толуидин недопированный (P22). Получали аналогично соединению **P12** из образца **P2**.

Поли-*o*-анизидин недопированный (P32). Получали аналогично соединению **P12** из образца **P3**.

Оборудование

ИК спектры получали на спектрометре SHIMADZU IR Prestige-21 в таблетках KBr. Спектры УФ регистрировали на спектрофотометре 2600 Shimadzu в растворе *N*-метилпирролидона при 298 К в диапазоне длин волн от 900 до 190 нм, используя кварцевую кювету (10 мм). Флуоресцентный спектральный анализ проводили на спектрофлуориметр RF-5301 PC Shimadzu в растворе *N*-метилпирролидона при 298 К.

Результаты и их обсуждение

Полимеры получали методом классической окислительной полимеризации соответствующих мономеров с использованием персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ и 0.2 М HCl (схема 1). Полученный продукт промывали большим количеством дистиллированной воды с получением фильтрата темно-зеленого цвета.

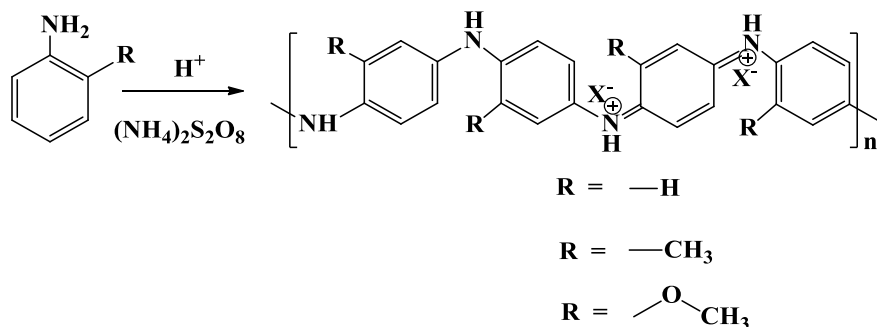


Схема 1. Окислительная полимеризация производных **P1**.

УФ спектры синтезированных образцов, снятые в N-метилпирролидоне, представлены на рис. 1. Для **P1** характерны несколько максимумов поглощения $\lambda_1 = 322$ нм, $\lambda_2 = 620$ нм в растворе N-метилпирролидона [13]. Первый пик соответствует $\pi-\pi^*$ электронному переходу между соседними ароматическими кольцами в сопряженной полимерной цепи. Второй максимум поглощения в видимой области соответствует $n-\pi^*$ электронному переходу в хиноидном фрагменте макромолекулярной цепи. Электронные спектры образцов **P2** и **P3** немного отличаются от УФ-спектра **P1** (рис. 1). Известно, что заместители в ароматическом кольце **P1** оказывают два эффекта: стерический и электронный. Синтезированные производные **P2** и **P3** демонстрируют максимумы поглощения на УФ-видимом спектре при 303–311 и 606–620 нм. Данные пики имеют гипсохромный сдвиг относительно **P1**, вызванный присутствием заместителя в ароматическом кольце, т.к. метильная и метокси-группа оказывают стерический эффект, увеличивая угол вращения и длину связей между соседними ароматическими кольцами [14].

На рис. 2 показаны спектры флуоресценции исследуемых образцов в растворе N-метилпирролидона, полученные при комнатной температуре.

Люминесцентные свойства сопряженных полимеров можно описывать в рамках зонной теории. Поглощение света приводит к переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости, при этом оставляя в валентной зоне положительно заряженную дырку. Предполагают, что отрицательно заряженный электрон и положительно заряженная дырка образуют нейтральную, делокализованную квазичастицу – экситон, обладающий высокой энергией связи [15]. Наиболее вероятным способом исчезновения экситона считается рекомбинация его электрона и дырки, при которой происходит излучение фотона (фотолюминесценция) [16], а также возбуждение колебательных степеней свободы полимера. Излучаемые фотоны несут в себе информацию о колебательной структуре полимера, длине сопряжения и т.д.

В связи с этим, для установления природы флуоресцентных свойств производных **P1** проведено сравнительное исследование фотолюминесценции образцов в допированном и недопированном состоянии. Ранее уже упоминалось о люминесцентных свойствах **P1** в растворе N-метилпирролидона в видимой области спектра [16–17].

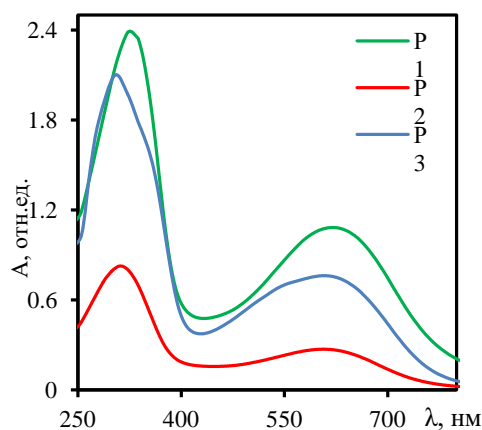


Рис. 1. УФ-спектры образцов в растворе N-метилпирролидона с концентрацией 10^{-4} г/л.

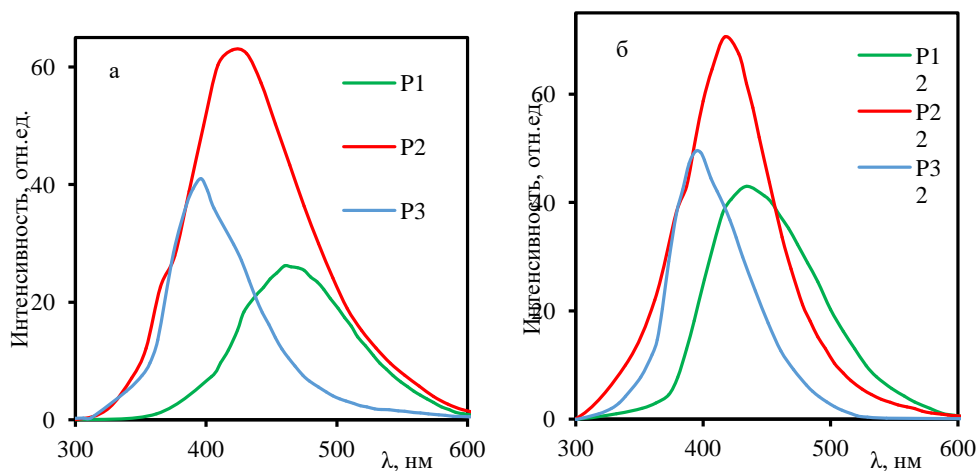


Рис. 2. Спектры флуоресценции ПАНИ и его производных в растворе N-метилпирролидона с концентрацией 10^{-4} г/л: а) допированные и б) недопированные.

Как можно заметить на *рис. 2а*, интенсивность люминесценции допированного образца **P1** значительно ниже, чем недопированного **P12** на *рис. 2б*. Это явление связано с тем, что переход из недопированного состояния **P12** в допированное **P1** сопровождается снижением энергии $\pi-\pi^*$ перехода, наблюдается bathochromный сдвиг максимума свечения от 430 нм до 460 нм, что приводит к снижению интенсивности флуоресценции [18]. Спектры испускания производных **P1** также подтверждают зависимость интенсивности люминесценции от степени допирования. Для образцов **P2** и **P3** наблюдается аналогичная ситуация: интенсивность люминесценции допированных образцов несколько ниже, чем недопированных **P22** и **P32**. Как можно заметить, максимумы свечения **P2** и **P3** в допированном и недопированном состоянии демонстрируют гипсохромный сдвиг относительно **P1**, причиной которого является стерический эффект, вызванный заместителями в ароматическом кольце полимера. Известно, что присутствие электронно-донорного заместителя в орто-положении ароматического кольца приводит к росту интенсивности [19]. Для исследуемого набора полимеров установлено, что интенсивность люминесценции увеличивается в ряду **P1 (P12) > P3 (P32) > P2 (P22)** в допированном и недопированном состоянии (*табл.*). Такое распределение интенсивности может быть обусловлено объемом заместителя, а именно: в **P2** заместитель связан с ароматическим кольцом через тетраэдрический атом углерода, который приносит больший стерический эффект, и, как следствие, торсионный угол между соседними ароматическими кольцами увеличивается. В то время как в **P3** заместитель связан с полимерной цепью посредством С (ароматическое кольцо) – О связи. Как известно, атом кислорода обладает меньшим валентным углом, чем sp^3 -гибридизованный атом углерода. В связи с этим, влияние стерического фактора метокси-группы меньше, чем метильной [20].

Таблица

Полимер	λ_{Exc} нм	λ_{Em} нм	Интенсивность, отн.ед.
P1	380	460	26.2
P2	330	410	63
P3	330	390	39.7
P12	360	430	42.2
P22	310	416	70.3
P32	320	394	49.8

Выводы

Таким образом, в настоящей работе впервые изучены люминесцентные свойства полианилина и его орто-замещенных производных поли-*о*-толуидина и поли-*о*-анизидина в допированном и недопированном состояниях. Полученные результаты демонстрируют значительное влияние природы заместителя в ароматическом кольце на флуоресцентные свойства полимера. Установлено, что ин-

тенсивность свечения производных полианилина значительно выше, чем у незамещенного аналога и увеличивается в ряду ПАНИ > поли-*о*-анизидин > поли-*о*-толуидин. Также выявлено, что флуоресцентные свойства ПАНИ и его производных зависят от степени протонирования. В результате дедопирования полимеров с помощью щелочного раствора наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов излучения и увеличивается интенсивность фотолуминесцентного свечения. На основании полученных результатов установлено, что недопированные полимеры демонстрируют более высокую интенсивность флуоресценции, среди которых наибольшее значение наблюдалось для поли-*о*-толуидина. В заключение стоит отметить, что путем подбора заместителя и изменения степени допирования можно получать материал с наибольшей интенсивностью излучения, что перспективно в области органической электроники.

Работа выполнена по теме госзадания АААА-А19-119020890014-7.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90147\19.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pron A., Rannou P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors // Prog. Polym. Sci. 2002. Vol. 27. No. 1. Pp. 135–190.
2. Inzelt G. Conducting polymers: a new era in electrochemistry // Springer Science & Business Media, 2012. P. 310.
3. Vivekanandan J., Ponnusamy V., Mahudewaran A., Vijayanand P. S. Synthesis and characterization and conductivity study of polyaniline by chemical oxidative and electrochemical methods // Arch. Appl. Sci. Res. 2011. Vol. 3. No. 6. Pp. 147–153.
4. Kabomo T. M., Scurrill M. S. The effects of ring substituents in aniline on the reactivity of PANI with hydrogen tetrachloroaurate and the dispersion of gold nanoparticles // Polym. Adv. Technol. 2016. Vol. 27. No. 6. Pp. 759–764.
5. Andriianova A., Biglova Y., Mustafin A. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines // RSC Advances. 2020. Vol. 10. No. 13. Pp. 7468–7491.
6. Andriianova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. Synthesis and physicochemical properties of (co) polymers of 2-[(2E)-1-methyl-2-buten-1-yl] aniline and aniline // Chinese Journal of Polymer Science. 2019. Vol. 37. No. 8. Pp. 774–782.
7. Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Salikhov T., Safargalin I., Mustafin A. Preparation and investigation of soluble functionalized polyanilines // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. No. 6. Pp. 1253–1259.
8. Suephatthima B., Sirivat A. Physical and electrochromic properties of poly(2,5-dimethoxy aniline) synthesized in oxalic, nitric, and hydrochloric acids // The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers. Bangkok. Thailand. 2012.
9. Mortimer, R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications // Displays. 2006. Vol. 27. No. 1. Pp. 2–18.
10. Shimano J. Y., MacDiarmid A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? // Synthetic Metals. 2001. Vol. 123. No. 2. Pp. 251–262.
11. Rafiqi F. A., Majid K. Synthesis, characterization, luminescence and magnetic properties of composite of polyaniline with nickel bisacetylacetonate complex // Polymer Science Series B. 2016. Vol. 58. No. 3. Pp. 371–383.

12. Компан М. Е., Сапурина, И. Ю., Бабаян, В., & Казанцева Н. Е. Электропроводящий полианилин – молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. №12. С. 2275–2281.
13. Wang P., Tan K. L., Zhang F., Kang E. T., Neoh K. G. Synthesis and characterization of poly (ethylene glycol)-grafted polyaniline // Chemistry of materials. 2001. Vol. 13. No. 2. Pp. 581–587.
14. Andriianova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. Synthesis and physicochemical properties of (co) polymers of 2-[(2E)-1-methyl-2-buten-1-yl] aniline and aniline // Chinese Journal of Polymer Science. 2019. Vol. 37. No. 8. Pp. 774–782.
15. Im C., Lupton J. M., Schouwink P., Heun S., Becker H., Bässler, H. Fluorescence dynamics of phenyl-substituted polyphenylenevinylene-trinitrofluorenone blend systems // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. No. 3. Pp. 1395–1402.
16. Andriianova A. N., Mustafin A. G., Abdrakhmanov I. B. Effect of Cobalt Phthalocyanine on Synthesis and Physicochemical Properties of Polyaniline // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. No. 38. Pp. 11307–11314.
17. Rafiqi F. A., Majid K. Synthesis, characterization, luminescence properties and thermal studies of polyaniline and polythiophene composites with rare earth terbium (III) complex // Synthetic Metals. 2015. Vol. 202. Pp. 147–156.
18. Phillips D. Polymer Photophysics: luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers // Methuen Inc, New York, 1985. P. 437.
19. Kniseley R. N. Photoluminescence of solutions with applications to photochemistry and analytical chemistry / Parker C. A. New York: Elsevier, 1968. P. 544.
20. D'Aprano G., Leclerc M., Zotti G. Steric and electronic effects in methyl and methoxy substituted polyanilines // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1993. Vol. 351. No. 1–2. Pp. 145–158.

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.8

STUDY OF THE FLUORESCENT PROPERTIES OF POLYANILINE AND ITS DERIVATIVES

© I. S. Petrov*, A. N. Andriyanova, T. T. Sadykov, A. G. Mustafin

*Bashkir State University
32 Zaki Validi, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 272 63 70.

**Email: loudloki@gmail.com*

Currently, the field of organic electronics is developing rapidly and polyaniline (P1) is considered as one of the most promising materials for this area. Conjugated polymers such as P1 exhibit photoluminescent properties, the study of which allows us to evaluate the changes occurring in the polymer chain as a result of the introduction of various substituents in the ortho position of the aromatic ring. In this regard, in the present work, the luminescent properties of P1 and its ortho-substituted derivatives of poly-o-toluidine (P2) and poly-o-anisidine (P3) in doped and undoped states were first studied. As a result of the studies, a significant influence of the nature of the substituent in the aromatic ring and the degree of protonation on the fluorescent properties of the polymer was established. The luminescence intensity of derivatives P1 is significantly higher than that of the unsubstituted analog and increases in the series $P1 > P3 > P2$. It was also revealed that the fluorescence properties of P1 and its derivatives depend on the degree of protonation; the undoped samples show a higher fluorescence intensity, among which the greatest value was observed for P2. It should be noted that by selecting a substituent and changing the degree of doping, it is possible to obtain the material with the highest radiation intensity and expand the range of practical applications of P1 derivatives in the field of organic electronics.

Keywords: polymers, luminescence, polyaniline, UV-spectra, fluorescence.

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

REFERENCES

1. Pron A., Rannou P. Prog. Polym. Sci. 2002. Vol. 27. No. 1. Pp. 135–190.
2. Inzelt G. Springer Science & Business Media, 2012. Pp. 310.
3. Vivekanandan J., Ponnusamy V., Mahudeswaran A., Vijayanand P. S. Arch. Appl. Sci. Res. 2011. Vol. 3. No. 6. Pp. 147–153.
4. Kabomo T. M., Scurrell M. S. Polym. Adv. Technol. 2016. Vol. 27. No. 6. Pp. 759–764.
5. Andriyanova A., Biglova Y., Mustafin A. RSC Advances. 2020. Vol. 10. No. 13. Pp. 7468–7491.
6. Andriyanova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. Chinese Journal of Polymer Science. 2019. Vol. 37. No. 8. Pp. 774–782.
7. Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Salikhov T., Safargalin I., Mustafin A. Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. No. 6. Pp. 1253–1259.
8. Suephatthima B., Sirivat A. The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers. Bangkok. Thailand. 2012.
9. Mortimer, R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Displays. 2006. Vol. 27. No. 1. Pp. 2–18.
10. Shimano J. Y., MacDiarmid A. G. Synthetic Metals. 2001. Vol. 123. No. 2. Pp. 251–262.
11. Rafiqi F. A., Majid K. Polymer Science Series B. 2016. Vol. 58. No. 3. Pp. 371–383.
12. Kompan M. E., Sapurina, I. Yu., Babayan, B., & Kazantseva H. E. Fizika tverdogo tela. 2012. Vol. 54. No. 12. Pp. 2275–2281.
13. Wang P., Tan K. L., Zhang F., Kang E. T., Neoh K. G. Chemistry of materials. 2001. Vol. 13. No. 2. Pp. 581–587.
14. Andriyanova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. Chinese Journal of Polymer Science. 2019. Vol. 37. No. 8. Pp. 774–782.
15. Im C., Lupton J. M., Schouwink P., Heun S., Becker H., Bäessler, H. J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. No. 3. Pp. 1395–1402.
16. Andriyanova A. N., Mustafin A. G., Abdrakhmanov I. B. ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. No. 38. Pp. 11307–11314.
17. Rafiqi F. A., Majid K. Synthetic Metals. 2015. Vol. 202. Pp. 147–156.
18. Phillips D. Methuen Inc, New York, 1985. Pp. 437.
19. Kniseley R. N. Photoluminescence of solutions with applications to photochemistry and analytical chemistry / Parker C. A. New York: Elsevier, 1968. Pp. 544.
20. D'Aprano G., Leclerc M., Zotti G. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1993. Vol. 351. No. 1–2. Pp. 145–158.

Received 20.04.2020.