

УДК 544.2; 544.03; 54.03
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.18

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[2-(ЦИКЛОГЕКС-2-ЕН-1-ИЛ)АНИЛИНА]

© А. Н. Андриянова^{1,2}, М. С. Баранова^{2*}, И. С. Петров²,
А. Г. Мустафин^{1,2}

¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

²Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 272 63 70.

*Email: mariya.baranova.2014@bk.ru

В данной работе было синтезировано новое производное полианилина (ПАНИ) – поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин]. Изменение параметров синтеза показало, что наибольший выход полимера наблюдается при использовании HNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В ходе работы установлено, что изменение условий синтеза поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилина] приводит к перемене оптических свойств. Например, для производных ПАНИ, синтезированных в среде HCl и HClO_4 , были получены наибольшие значения квантового выхода люминесценции. Изложенные в статье результаты показывают наиболее эффективный способ модификации ПАНИ, способствующий повышению растворимости, появлению фотолюминесцентных свойств и расширению практического применения.

Ключевые слова: полианилин, флуоресценция, квантовый выход.

Введение

С развитием области органической электроники наблюдался рост интереса к разработке новых сопряженных полимеров для применения в различных электронных устройствах [1]. Наиболее перспективными и широко исследуемыми полимерами в этой области считаются ПАНИ и его производные [2–3]. Высокий интерес обусловлен уникальным комплексом физико-химических свойств: ионная и электронная проводимость, окислительно-восстановительная активность, термо- и хемостойкость, низкая стоимость и легкость преобразования мономера в полимер [3–4]. Многочисленные преимущества ПАНИ способствуют расширению его практического приложения – солнечные элементы [5], антикоррозионные покрытия [6], мембраны [7], био/химические сенсоры [8], органические светоизлучающие диоды [9], устройства хранения энергии [10] и многое другое. Известным ограничением практического применения ПАНИ является его плохая растворимость в типовых органических растворителях. Одним из наиболее перспективных направлений для устранения этой проблемы является введение различных заместителей в полимерную цепь [3; 11–12]. Также известно, что физико-химические свойства ПАНИ и его производных можно контролировать путем изменения условий синтеза (рН среды, природа растворителя и окислителя, время и температура реакции) [12–13]. Такой подход позволяет регулировать свойства конечного продукта для применения в сенсорах для детектирования уровня влажности или концентрации аммиака в окружающей среде [4; 8; 13].

Таким образом, целью настоящего исследования является синтез нового производного ПАНИ –

поли-2-циклогекс-2-ен-1-ил)анилин и анализ влияния природы допирующих агентов на его физико-химические свойства. Функционализация ПАНИ заключалась в предварительной модификации мономера. Процесс основан на получении N-(2-циклогекс-2-ен-1-ил)анилин с последующей его перегруппировкой по Кляйзену в орто-алкениланилин [14]. Полимер поли-2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин, полученный с помощью разных допирующих агентов, охарактеризован с помощью ИК, УФ-видимой, флуоресцентной спектроскопии. Новые производные ПАНИ были успешно использованы в качестве чувствительного материала в датчиках резистивного типа для определения уровня влажности и концентрации аммиака.

Экспериментальная часть

Материалы

Анилин (ч.д.а.), диметилсульфоксид (ДМСО) для ВЭЖХ, HCl , HClO_4 , HNO_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ использовались без предварительной очистки. Синтез мономера 2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилина и полимеров проводили по ранее описанной методике [14].

Оборудование

ИК спектры получали на спектрометре SHIMADZU IR Prestige-21 в таблетках КВг. Элементный анализ был выполнен с помощью прибора CHNS(O) – анализатор Euro-2000. Спектры УФ регистрировали на спектрофотометре 2600 Shimadzu в растворе ДМСО при 298 К, диапазон длин волн от 190 до 900 нм (ширина щели 2.0 нм, быстрая скорость), используя кварцевые кюветы толщиной 1 см. Флуоресцентный спектральный анализ проводили на спектрофлуориметре RF-5301 PC Shimadzu в растворе ДМСО при комнатной

температуре. Квантовый выход рассчитывали по формуле (1):

$$\varphi_f = \varphi_{ref} \times \frac{A_{ref}}{A_f} \times \frac{D_f}{D_{ref}}, \quad (1)$$

где φ_{ref} – относительный квантовый выход триптофана в растворе (0.14 [15]); A_{ref} , A_f – оптическая плотность антрацена и исследуемого образца, D_{ref} , D_f – измеренная интегральная интенсивность флуоресценции.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные о выходах поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилина], полученного в присутствии разных допирующих кислот (схема). Как можно заметить, наибольший выход наблюдается в результате окислительной полимеризации мономера в водном растворе HNO_3 .

Исследование электронных спектров образцов позволяет оценить влияние различных факторов на структуру полимера [3; 12]. В связи с этим для данного ряда соединений были получены спектры поглощения в растворе ДМСО с одинаковой концентрацией полимера (рис. 1). Спектры исследуемых полимеров содержат полосу поглощения в области 285–300 нм. Рассматриваемые в данном исследовании образцы производного ПАНИ содержат в орто-положении алкенильный заместитель, большой объем которого способствует увеличению торсионного угла между соседними ароматическими кольцами. Данный эффект сопровождается гипсохромным сдвигом в спектрах поглощения (рис. 1) относительно известного спектра незамещенного ПАНИ [3; 14]. Величина сдвига для всех образцов составляет 20–30 нм. Наблюдаемый для всех образцов максимум в области 500–530 нм соответствует π - π^* электронному переходу в хиноидном фрагменте. Изменение условий синтеза не оказало большого влияния на положения максимумов поглощения. Однако варьирование условий получения изменило интенсивность полос поглощения.

На основе УФ-спектров были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны из края полосы поглощения (табл. 2). Согласно данным, представленным в табл. 2, значения $E_g < 4\text{eV}$, что позволяет отнести ряд синтезированных образцов к полупроводниковым материалам.

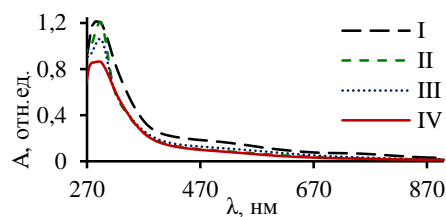
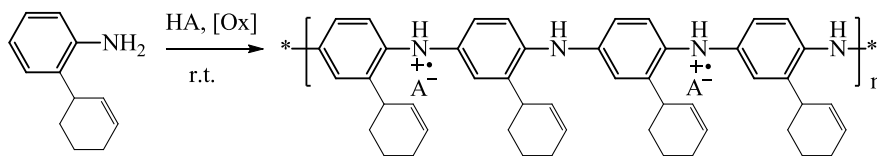


Рис. 1. УФ-спектры исследованных образцов I–IV в растворе: а) ДМСО (10^{-3} г/л).

Для дальнейшего исследования оптических свойств синтезированных полимеров были получены спектры фотолюминесценции в растворе ДМСО (рис. 2). Известно, что полимеры с π -сопряженной ароматической системой обладают фотолюминесценцией [16]. Ранее было установлено, что незамещенный ПАНИ демонстрирует фотолюминесцентные свойства, а введение алкенильного заместителя в ароматическое кольцо и варьирование условий синтеза позволяет регулировать интенсивность свечения полимера [13]. Отличительной особенностью орто-замещенных производных ПАНИ является увеличение фотолюминесценции с ростом объема заместителя и снижением степени допирования [13].

В результате изучения люминесцентных свойств поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилина], синтезированного в разных условиях, было установлено, что интенсивность свечения изменяется в зависимости от условий синтеза (рис. 2). Предполагается, что наблюдаемое отличие обусловлено степенью протонирования [17], т.к. процесс допирования зависит от доступности атома азота и константы диссоциации кислоты. В наблюдаемом ряду образцов наименьший квантовый выход люминесценции наблюдается для образца, полученного в среде азотной кислоты, которая обладает меньшей константой диссоциации среди использованных кислот. Важно отметить, что для представленного ряда соединений не наблюдается смещения максимума свечения, это позволяет предположить, что эмиттер свечения не изменяется в результате варьирования условий синтеза.

Схема



Синтез поли-2-(циклогекс-2-ен-1-ил) анилина.

Таблица 1

Условия синтеза поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил) анилина] (I–IV)

Полимер	Кислота (0.2 М)	Окислитель	Выход, %
I	HNO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	83
II	HCl	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	61
III	H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	48
IV	HClO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	54

Оптические свойства полимеров

Полимер	Поглощение		λ_{Ex} , нм	λ_{Em} , нм	ϕ_f	E_g , eV ^a
	λ_{1s} , нм	λ_{2s} , нм				
I	256	553	300	343	0.04	1.66
II	259	591	300	342	0.30	1.63
III	261	591	300	346	0.14	1.76
IV	259	580	300	343	0.22	1.62

Примечание: ^a $E_g=1240/\lambda_{\text{edge}}$

Для всего ряда исследуемых образцов был рассчитан квантовый выход люминесценции относительно триптофана [15]. Данные представлены в табл. 3. Наибольшее значение квантового выхода было получено для образцов II и IV.

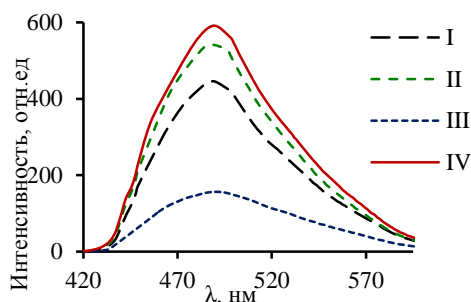


Рис.2. а) Спектры фотолюминесценции образцов в растворе ДМСО (10^{-3} г/л).

На основании данных табл. 2, можно сделать несколько важных выводов: i) варьирование условий синтеза оказывает существенное влияние на фотолюминесцентные свойства синтезированных образцов; ii) снижение ширины запрещенной зоны сопровождается ростом интенсивности свечения, что связано со снижением энергии перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости.

Вывод

В представленной работе синтезировано новое производное ПАНИ – поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин] и изучены его люминесцентные свойства. Установлено, что наибольший выход полимера наблюдается при использовании HNO_3 . Кроме того, изменение условий синтеза поли[2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилина] позволило достичь наибольшего значения интенсивности флуоресценции и квантового выхода для образца, полученного в среде HCl и HClO_4 . Таким образом, представленные результаты демонстрируют эффективный способ модификации ПАНИ, способствующий улучшению растворимости, появлению фотолюминесцентных свойств и расширению практического применения.

Работа выполнена по теме Госзадания АААА-А19-119020890014-7. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90147/19.

ЛИТЕРАТУРА

- Li G., Chang W. H., Yang Y. Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells // *Nature Reviews Materials*. 2017. No. 2. №.8. Pp. 1–13.
- G. Inzelt. In *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2012. Pp. 310.
- Andriianova A. N., Biglova Yu. N., Mustafin A. G. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines // *RSC Advances*. 2020. No. 10. Pp. 7468–7491.
- Mustafin A., Latypova L., Andriianova A., Salikhov Sh., Sattarova A., Mullagaliev I., Salikhov R., Abdrakhmanov I. Synthesis and Physico-Chemical Properties of Poly(2-Ethyl-3-Methylindole) // *Macromolecules*. 2020. V. 53. Pp. 8050–8059.
- Mohan K. et al. Polyaniline nanotube/reduced graphene oxide aerogel as efficient counter electrode for quasi solid state dye sensitized solar cell // *Solar Energy*. 2019. No. 186. Pp. 360–369.
- Ramezanzadeh B., Bahlakeh G., Ramezanzadeh M. Polyaniline-cerium oxide (PAni-CeO₂) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel // *Corrosion Science*. 2018. No. 137. Pp. 111–126.
- Hu, Q., Zhou N., Gong K., Liu H., Liu Q., Sun D., Guo Z. Intracellular polymer substances induced conductive polyaniline for improved methane production from anaerobic wastewater treatment // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. No. 7. №.6. Pp. 5912–5920.
- Kumar L., Rawal I., Kaur A., & Annapoorani, S. Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. No. 240. Pp. 408–416.
- Bera A., Deb K., Kathirvel V., Bera T., Thapa R., Saha B. Flexible diode of polyaniline / ITO heterojunction on PET substrate // *Applied Surface Science*. 2017. No. 418. Pp. 264–269.
- Qu Y., Lu C., Su Y., Cui D., He Y., Zhang C., Zhuang X. Hierarchical-graphene-coupled polyaniline aerogels for electrochemical energy storage // *Carbon*. 2018. No. 127. Pp. 77–84.
- Tian Y., Qu K., Zeng X. Investigation into the ring-substituted polyanilines and their application for the detection and adsorption of sulfur dioxide // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. No. 249. Pp. 423–430.
- 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. No. 37. №.8. Pp. 774–782.
- Latypova L. R., Andriianova A. N., Salikhov S. M., Mullagaliev I. N., Salikhov R. B., Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl)aniline] obtained with various dopants // *Polymer International*. 2020. Vol. 69. Pp. 804–812.
- Абдрахманов И. Б., Гимадиева А. Р., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения орто-алкенилариламинов / ред. Л. В. Филиппова. М.: Наука, 2020. С. 57–67.
- Andriianova A., Gribko D., Petrov I., Mullagaliev I. N., Sattarova A., Salikhov R. B., Mustafin A. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline] as a new polyaniline derivative // *New Journal of Chemistry*. 2021.
- Chen Y., Barkley M. D. Toward understanding tryptophan fluorescence in proteins // *Biochemistry*. 1998. Vol. 37. №28. Pp. 9976–9982.
- Parker C. A. *Photoluminescence of Solutions with Applications to Photochemistry and Analytical Chemistry*. Elsevier. 1969.
- 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.

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.18

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF POLY[2-(CYCLOHEX-2-EN-1-YL)ANILINE]© A. N. Andriyanova^{1,2}, M. S. Baranova^{2*}, I. S. Petrov², A. G. Mustafin^{1,2}¹*Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 272 63 70.***Email: mariya.baranova.2014@bk.ru*

PANI and its derivatives are considered as the most promising and most widely studied polymers in this field. This high interest is due to the unique set of physical and physicochemical properties of this compound, such as ionic and electronic conductivity, redox activity, thermal and chemical resistance, low cost, and easy conversion of a monomer to a polymer. In the present study, a new polyaniline derivative (PANI), poly[2-(cyclohex-2-en-1-yl)aniline], is synthesized. The functionalization of PANI involves a preliminary modification of the monomer. The process is based on the synthesis of an N-alkenylaniline followed by its Claisen rearrangement to an ortho-alkenylaniline. Varying the synthetic parameters shows that the highest polymer yield is observed when HNO₃ and (NH₄)₂S₂O₈ are used. It is found that a change in the conditions for the synthesis of poly [2-(cyclohex-2-en-1-yl)aniline] leads to a change in the optical properties, for example, for the PANI derivatives synthesized in HCl and HClO₄, the highest values of the luminescence quantum yield were obtained. It is assumed that if such doping agents are used, the protonation occurs much more slowly and the resulting polymer has a low degree of doping, which leads to a higher luminescence intensity, as it was previously found for PANI. The presented results demonstrate an effective method for PANI modification, which contributes to the improvement of solubility, the appearance of photoluminescent properties, and the expansion of practical application.

Keywords: polyaniline, photoluminescence, quantum yield.

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

REFERENCES

1. Li G., Chang W. H., Yang Y. *Nature Reviews Materials*. 2017. No. 2. No. 8. Pp. 1–13.
2. G. Inzelt. In *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2012. Pp. 310.
3. Andriyanova A. N., Biglova Yu. N., Mustafin A. G. *RSC Advances*. 2020. No. 10. Pp. 7468–7491.
4. Mustafin A., Latypova L., Andriyanova A., Salikhov Sh., Sattarova A., Mullagaliev I., Salikhov R., Abdrakhmanov I. *Macromolecules*. 2020. Vol. 53. Pp. 8050–8059.
5. Mohan K. et al. *Solar Energy*. 2019. No. 186. Pp. 360–369.
6. Ramezanzadeh B., Bahlakeh G., Ramezanzadeh M. *Corrosion Science*. 2018. No. 137. Pp. 111–126.
7. Hu, Q., Zhou N., Gong K., Liu H., Liu Q., Sun D., Guo Z. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. No. 7. No. 6. Pp. 5912–5920.
8. Kumar L., Rawal I., Kaur A., & Annapoorni, S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. No. 240. Pp. 408–416.
9. Bera A., Deb K., Kathirvel V., Bera T., Thapa R., Saha B. *Applied Surface Science*. 2017. No. 418. Pp. 264–269.
10. Qu Y., Lu C., Su Y., Cui D., He Y., Zhang C., Zhuang X. *Carbon*. 2018. No. 127. Pp. 77–84.
11. Tian Y., Qu K., Zeng X. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. No. 249. Pp. 423–430.
12. Andriyanova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2019. No. 37. No. 8. Pp. 774–782.
13. Latypova L. R., Andriyanova A. N., Salikhov S. M., Mullagaliev I. N., Salikhov R. B., Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G. *Polymer International*. 2020. Vol. 69. Pp. 804–812.
14. Abdrakhmanov I. B., Gimadieva A. R., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. *Amino-peregrupirovka Klyazena i prevrashcheniya orto-alkenilarilaminov [Claisen amino rearrangement and transformations of ortho-alkenylarylamines]*. Moscow: Nauka, 2020. Pp. 57–67.
15. Andriyanova A., Gribko D., Petrov I., Mullagaliev I. N., Sattarova A., Salikhov R. B., Mustafin A. *New Journal of Chemistry*. 2021.
16. Chen Y., Barkley M. D. *Biochemistry*. 1998. Vol. 37. No. 28. Pp. 9976–9982.
17. Parker C. A. *Photoluminescence of Solutions with Applications to Photochemistry and Analytical Chemistry*. Elsevier. 1969.
18. Shimano J. Y., MacDiarmid A. G. *Synthetic Metals*. 2001. Vol. 123. No. 2. Pp. 251–262.

Received 14.05.2021.