

## Люминесцентно-кинетическая спектроскопия сложных комплексов полифенилхинолинов

© Е.Л. Александрова<sup>+</sup>, В.М. Светличный<sup>\*†</sup>, Н.В. Матюшина<sup>\*</sup>, Л.А. Мягова<sup>\*</sup>,  
С.В. Дайнеко<sup>\*</sup>, И.Л. Мартынов<sup>\*</sup>, А.Р. Тамеев<sup>■</sup>

<sup>\*</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,  
115409 Москва, Россия

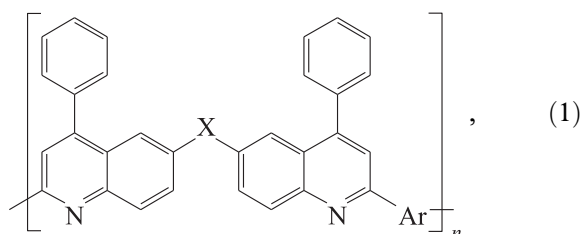
<sup>■</sup> Институт химической физики и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
119071 Москва, Россия

(Получена 4 декабря 2014 г. Принята к печати 15 декабря 2014 г.)

Методом люминесцентно-кинетической спектроскопии для полифенилхинолинов (ПФХ), представляющих собой сложные донорно-акцепторные комплексы, показано что, по мере усиления  $\pi$ -системы, при переходе от (О, К) к (О, ИК) и (ФА, К), сначала наблюдается увеличение времени жизни возбужденного состояния  $\tau$ , а для наиболее сильного КПЗ ПФХ (ФА, ИК), кинетика люминесценции которого описывается двумя экспонентами, имеет место его снижение до величины, равной  $\tau$  ПФХ (О, К). Это свидетельствует о наличии в данном комплексе двух излучающих центров, локализованных в ариленовом фрагменте и в фенилхинолиновом кольце, и, таким образом, подтверждает сделанное ранее заключение о формировании в полифенилхинолинах с разветвленной  $\pi$ -системой сложных Д–А комплексов.

### 1. Введение

Известно [1,2], что мономерное звено 2,6-полифенилхинолинов (ПФХ) общей формулы

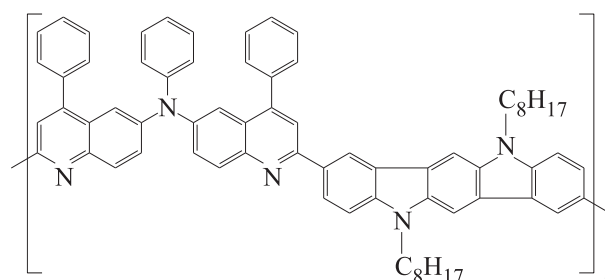
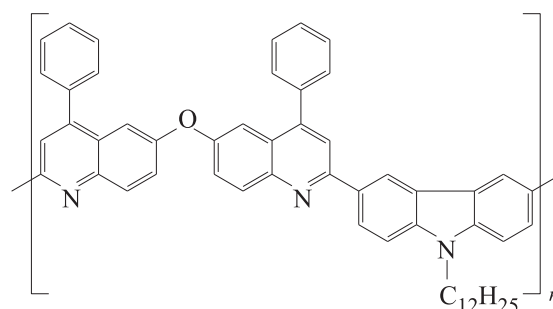


где X — мостиковая группа, Ar — ариленовый фрагмент, представляет собой сложный внутримолекулярный комплекс с переносом заряда (ВКПЗ), или донорно-акцепторный (Д–А), между донорным (Д) ариленовым Ar фрагментом и акцепторным (А) фенилхинолиновым (ФХ) циклом, являющимся, в свою очередь, Д–А комплексом между мостиковой группой X и хинолиновым кольцом, т.е. ВКПЗ, в котором ариленовый фрагмент и мостиковая группа между акцепторными хинолиновыми кольцами являются донорами.

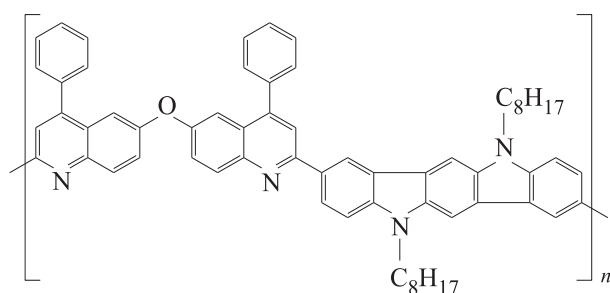
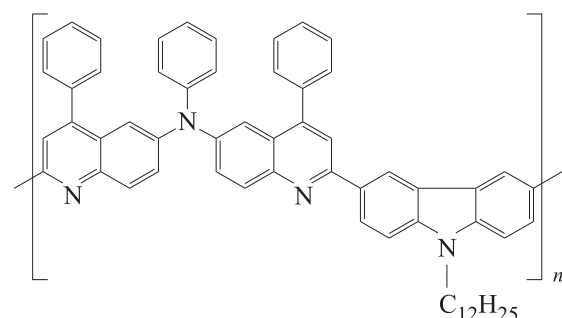
Поэтому в данной работе методом люминесцентно-кинетической спектроскопии выполнены исследования оптических свойств (спектров поглощения и люминесценции) синтезированных ПФХ различной структуры, представляющих собой такие комплексы, и оценены времена жизни возбужденных состояний в них.

### 2. Объекты и методы исследования

Исследования выполнены для полифенилхинолинов (ПФХ) общей формулы (1), содержащих между хинолиновыми циклами мостиковую группу (X) — кислородную (–O–) или фениламинную (=N–Ph) группы, а в ароматическом радикале (Ar) — додецилкарбазольный (К<sub>12</sub>) или диоктилиндоло[3,2-б]карбазольный (ИК<sub>8</sub>) фрагменты:



<sup>†</sup> E-mail: valsvet@hq.macro.ru

ПФХ-3 (О–ИК<sub>8</sub>)ПФХ-4 (ФА–К<sub>12</sub>)

Полимеры с указанными мостиковыми группами были синтезированы ранее и обладали довольно высокими светочувствительными характеристиками [2,3]. Синтез изученных ПФХ (ПФХ-1–ПФХ-4) проводили аналогично работе [4] по реакции Фридлендера [5].

Измерение спектров поглощения было проведено на спектрофотометре Agilent Cary 60 UV-Vis. Измерения спектров люминесценции и возбуждения были выполнены с помощью спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse Fluorescence.

При исследовании кинетики люминесценции для возбуждения образцов использовали излучение второй гармоники Ti:Sapphire лазера Tsunami (SpectraPhysics), укомплектованного блоком генерации второй гармоники и прореживания импульсов (doubler and pulse selector module) 3980 (SpectraPhysics). Длина волны излучения основной гармоники Ti:Sapphire лазера составляла 790 нм, энергия в импульсе равнялась 25 нДж, длительность импульса 50 фс, частота повторения 80 МГц. Параметры излучения второй гармоники: длина волны 395 нм, энергия в импульсе 0.15 нДж, длительность импульса 300 фс, частота повторения 8 МГц. Сигнал люминесценции образца в направлении, перпендикулярном возбуждающему излучению, собирался с помощью оптического конденсора и направлялся в спектрограф-монохроматор M266 (Solar Laser Systems), укомплектованный лавинным фотодиодом (avalanche photodiode) и системой счета одиночных фотонов (time-correlated single photon counting system) PicoHarp 300 (PicoQuant). Запись кинетики люминесценции образцов выполнена на длине волны  $\lambda$ , соответствующей максимуму их спектра излучения. Время жизни возбужденного состояния  $\tau$  определяли по уровню  $1/e$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения и возбуждения люминесценции К- и ИК-содержащих ПФХ с различными (кислородной и ФА) мостиковыми группами приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Полученные результаты для всех изученных ПФХ коррелируют с измеренными ранее [1–3]. Спектры люминесценции (рис. 3), полученные для исследованных ПФХ при использованной в данной работе  $\lambda = 395$  нм, соответствующей краю поглощения и возбуждения люминесценции (рис. 1 и 2), также хорошо согласуются с полученными в предыдущих работах результатами при  $\lambda = 425$  нм [1,2].

Кинетика люминесценции для изученных ПФХ приведена на (рис. 4), видно, что все экспериментальные кривые, за исключением данных для ФА–ИК<sub>8</sub>, хорошо описываются моноэкспоненциальной зависимостью. Ки-

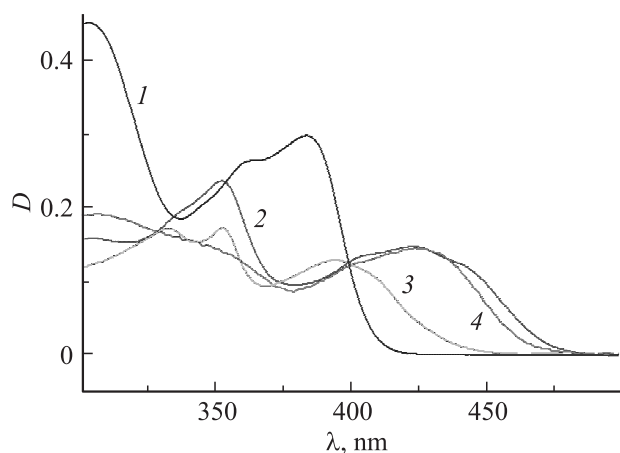


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ПФХ различной структуры в толуоле: 1 — (О–К<sub>12</sub>), 2 — (ФА–ИК<sub>8</sub>), 3 — (О–ИК<sub>8</sub>), 4 — (ФА–К<sub>12</sub>).

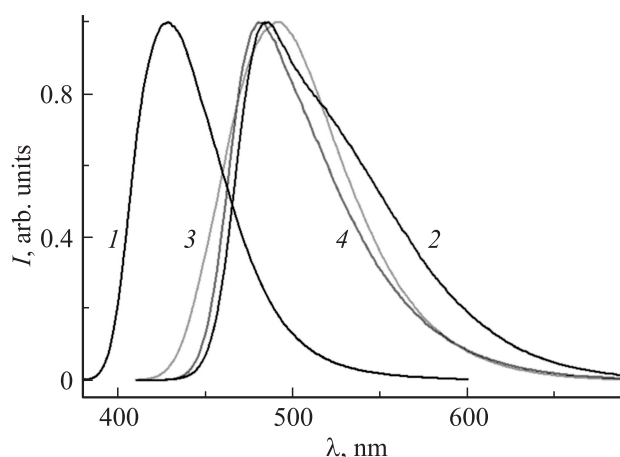
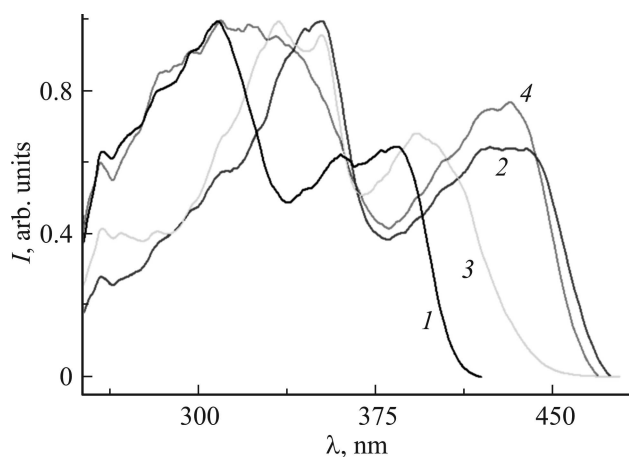


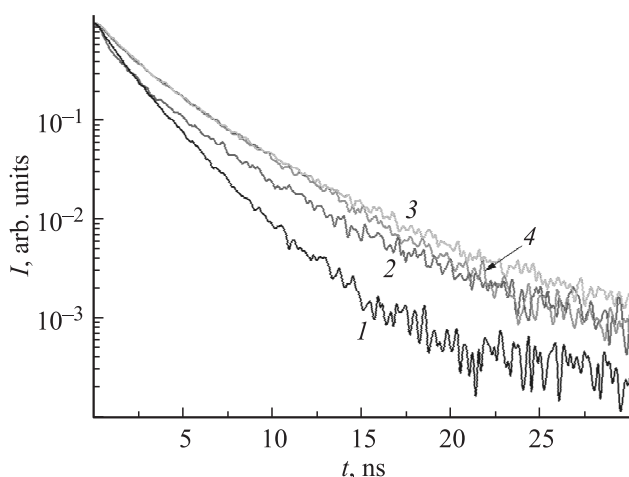
Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения растворов ПФХ различной структуры в толуоле: 1 — (О–К<sub>12</sub>) ( $\lambda_{\text{ex}} = 310$  нм), 2 — (ФА–ИК<sub>8</sub>) ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм), 3 — (О–ИК<sub>8</sub>) ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм), 4 — (ФА–К<sub>12</sub>) ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм) в максимуме их люминесценции.

нетика релаксации полимера ФА–ИК<sub>8</sub> описывается двумя экспонентами. Величины времен жизни  $\tau$  возбужденных состояний приведены в таблице. Из нее видно, во-первых, что для ПФХ (О, К)  $\tau$  совпадает с полученным ранее [6] для слабополярных растворителей, к которым относится изученный в данной статье толуол. Во-вторых, по мере увеличения ароматической  $\pi$ -системы времена жизни  $\tau$  возрастают при переходе от ПФХ (О, К) к ПФХ (О, ИК) и ПФХ (ФА, К), в то время как для ПФХ (ФА, ИК) с наиболее разветвленной  $\pi$ -системой величина  $\tau$  снижается, становясь равной времени  $\tau$  для ПФХ (О, К).

Для объяснения полученного результата для ПФХ (ФА, ИК) следует иметь в виду, что ПФХ (ФА, ИК) представляет собой сложный Д–А комплекс с переносом заряда как внутри ариленового ИК фрагмента,



**Рис. 3.** Нормированные спектры люминесценции растворов ПФХ различной структуры в толуоле: 1 — (О–К<sub>12</sub>), 2 — (ФА–ИК<sub>8</sub>), 3 — (О–ИК<sub>8</sub>), 4 — (ФА–К<sub>12</sub>).



**Рис. 4.** Кинетика затухания люминесценции полимеров в растворе в максимуме их люминесценции при возбуждении  $\lambda = 395$  нм: 1 — (О–К<sub>12</sub>), 2 — (ФА–ИК<sub>8</sub>), 3 — (О–ИК<sub>8</sub>), 4 — (ФА–К<sub>12</sub>).

Времена жизни возбужденных состояний  $\tau$  ПФХ различной структуры в максимуме их люминесценции  $\lambda_{\max}$  при возбуждении  $\lambda = 395$  нм

№ п.п.	ПФХ (X, Ar)	$\lambda_{\max}$ люминесценции, нм	Время жизни $\tau$ , нс
1	ПФХ (О–К <sub>12</sub> )	427	1.8
2	ПФХ (ФА–ИК <sub>8</sub> )	485	1.9
3	ПФХ (О–ИК <sub>8</sub> )	490	2.7
4	ПФХ (ФА–К <sub>12</sub> )	481	2.8

так и в бихинолиновом фрагменте (содержащем ТФА группировку с низким потенциалом ионизации) между электроноакцепторными хинолиновыми кольцами (А) и электронодонорным ФА мостиком (Д). По-видимому, наблюдаемый эффект снижения  $\tau$  связан с наличием в ПФХ (ФА, ИК) двух излучающих компонент сложного ДА комплекса, приводящих к более быстрой релаксации энергии возбуждения. Наблюдаемый эффект, очевидно, может быть использован для повышения быстродействия оптоэлектронных систем, в которых используются ПФХ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 14-03-01137\_а.

## Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова, В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, В.Д. Паутов, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. *Опт. и спектр.*, **114** (5), 803 (2013).
- [2] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина. *ФТП*, **46** (4), 512 (2012).
- [3] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, А.Р. Тамеев, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **45** (10), 1392 (2011).
- [4] А.В. Сидорович, В.М. Светличный, И.В. Калинина, Т.И. Жукова, Л.Ф. Сергеева, В.В. Кудрявцев, И.В. Гофман. *Высокомолекуляр. соединения: Сер. Б*, **35** (9), 1538 (1993).
- [5] S.O. Norris, J.K. Stille. *Macromolecules*, **9** (3), 496 (1976).
- [6] Е.Л. Александрова, В.М. Светличный, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, А.Р. Тамеев, В.Д. Паутов, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **47** (8), 1055 (2013).

Редактор Т.А. Полянская