

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1968

УДК 678.744:678.01:53

**СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИПРОПИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ  
ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ**

**Э. А. Силинъ, А. Я. Экмане, Г. В. Хутарева, Б. Э. Давыдов**

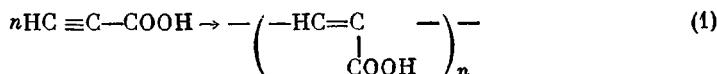
В полисопряженных полимерах наряду с переносом заряда может осуществляться также межмолекулярный перенос электронного возбуждения. Полимеры в этом отношении являются сложными системами, так как вследствие их полидисперсности перенос энергии может осуществляться между парами молекул, отличающихся по молекулярному весу. В теории межмолекулярной миграции энергии это явление рассматривается как резонансное диполь-дипольное взаимодействие возбужденных состояний слабо связанных сложных систем [1—4]. В этом случае возможен колебательно-релаксационный механизм взаимодействия типа Ферстера [1], по которому перенос энергии может осуществляться между участками сопряжения различных молекул на сравнительно большие расстояния, порядка 50 + 100 Å. Перенос энергии по данному механизму представляет собой сравнительно медленный процесс, так как частота такого переноса имеет порядок  $10^9$ — $10^6$  сек<sup>-1</sup> и является величиной такого же порядка, что и вероятность спонтанных флуоресцентных переходов [1, 2].

Межмолекулярный перенос энергии электронного возбуждения нами исследован путем изучения спектров люминесценции образцов полипропиоловой кислоты (ППК) с различной средней длиной молекул.

Для анализа механизма межмолекулярного переноса энергии в полидисперсных системах мы проводили также квантово-химические расчеты энергетического спектра и структурных индексов π-электронов сопряжения молекулы ППК различной длины.

### Методика

Исследовались образцы ППК, полученные радиационной полимеризацией пропиоловой кислоты [5—7], протекающей согласно схеме



Осуществляя процесс в твердой или жидкой фазе, а также постполимеризацией, можно получить полимеры с различным средним молекулярным весом [5—7] (см. табл. 1).

Для исследования спектров люминесценции и возбуждения люминесценции применялась нестандартная спектральная установка с автоматической разверткой и фотоэлектрической регистрацией спектра. В качестве источника света применяли ртутную лампу СВД-120А с импульсной модуляцией света с частотой 400 гц (спектры люминесценции) и ксеноновая лампа ДКСШ-1000 с механической модуляцией света с частотой 20 гц (спектры возбуждения люминесценции). В спектрах введены кор-

рекции на спектральную чувствительность регистрирующих приборов, дисперсию монохроматора и спектральное распределение излучения источника света. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4. Электронные спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции различных образцов ППК (ПТФ, ПП и ПЖФ, табл. 1), с различным средним значением  $n$ , исследовали в твердой фазе и в различных растворителях (в диметилформамиде, спирте, в воде и в водных растворах 0,1 HCl и 0,1 NaOH). Для изучения спектров ППК в твердой фазе образцы наносились из раствора на кварцевую пластинку в виде пленки толщиной 0,1–0,8  $\mu$ . Для усреднения результатов спектры люминесценции каждого образца снимали 7–10 раз при развертке в прямом и обратном направлениях.

В квантово-химических расчетах применяли метод МО ЛКАО в приближении Хюккеля [9, 10], расчеты проводили на электронно-вычислительной машине БЭСМ-2.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен энергетический спектр ППК в единицах  $\beta$  [9, 10] (расчеты проведены для молекулы ППК при возрастании значения  $n$  от 1 до 6; количество  $\pi$ -электронов  $N$  соответственно возрастает при этом от 6 до 36).

Как видно из рис. 1, энергия перехода  $\Delta E$  между высшим заполненным и первым незаполненным уровнями с ростом длины сопряжения

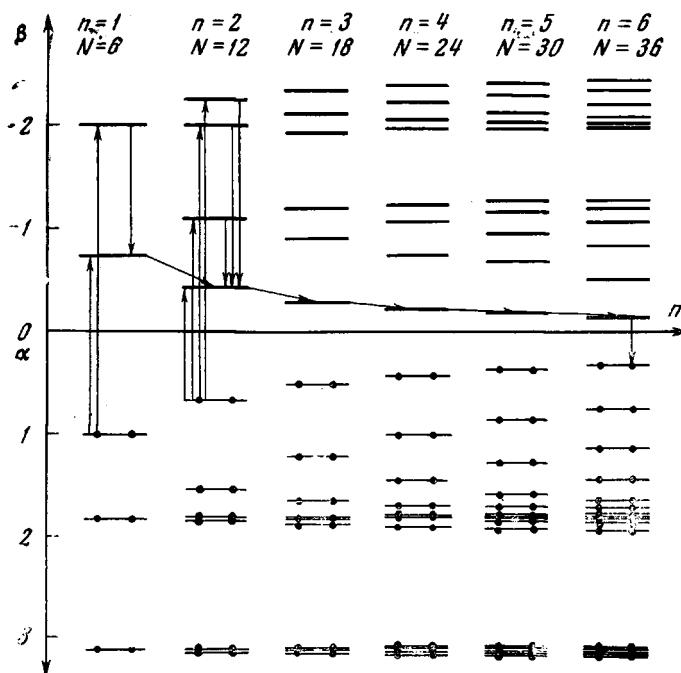
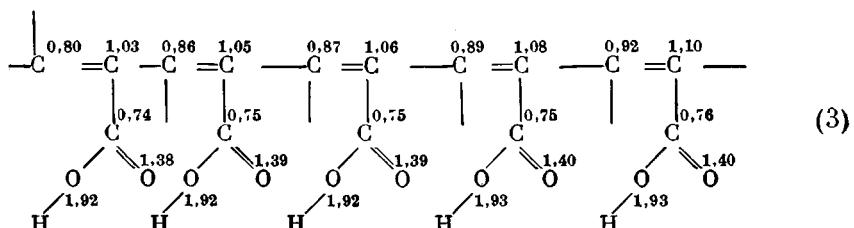
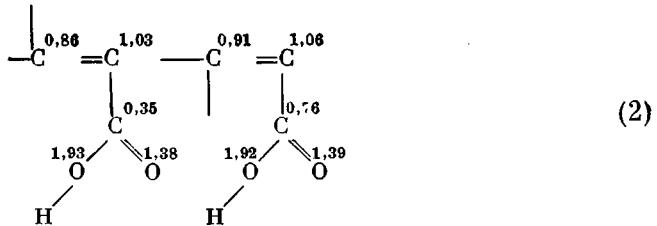


Рис. 1. Диаграмма энергетического спектра ППК при значениях  $n$  от  $n = 1$  до  $n = 6$  (количество  $\pi$ -электронов  $N$  соответственно от  $N = 6$  до  $N = 36$ ). На диаграмме схематично показана миграция возбужденного состояния от более коротких молекул ( $n = 1, 2$ ) на более длинные молекулы с последовательным излучением самой длинной молекулы ( $n = 6$ ) с минимальным значением  $\Delta E$ .

уменьшается вначале быстро, а затем медленно. Уровни, связанные с  $\pi$ -электронами карбоксильной группы, не смешаются, но, оставаясь на той же высоте, расщепляются в результате взаимодействия этих групп через полиеновую цепочку сопряжения. Экстраполяция энергетического спектра (рис. 1) для более длинных молекул, по-видимому, показывает, что при дальнейшем увеличении не следует ожидать перекрывающихся

энергетических зон. Даже при значении  $n$  порядка  $10-10^2$  между высшими заполненными и первыми незаполненными уровнями будет энергетическая щель, характеризующаяся определенным значением энергии возбуждения  $\Delta E$ , и спектр остается дискретным. Проводили также расчеты структурных индексов ППК при различных значениях  $n$ . В формулах (2) и (3) в качестве примера приведены распределения эффективных зарядов  $\pi$ -электронов у атомов С и О при  $n = 2$  и  $n = 5$ , соответственно.



Как видно, с ростом  $n$  электрический дипольный момент  $\pi$ -электронов системы сопряжения увеличивается. С другой стороны, двойные и одинарные связи с ростом  $n$  выравниваются. Если порядок связи  $p$  при  $n = 2$

для одинарной связи  $p_{\text{од}} = 0,44$ , а для двойной  $p_{\text{дв}} = 0,84$ , при  $n = 5$  в середине цепочки  $p_{\text{од}} = 0,53$ , а  $p_{\text{дв}} = 0,67$ .

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения и люминесценции ППК в твердом состоянии при различной длине молекулы или различной эффективной длине сопряжения. Как видно, спектры поглощения ППК характеризуются монотонным спадом оптической плотности  $D$  с увеличением  $n$  с небольшим плато в области 270—300 нм. Спектры погло-

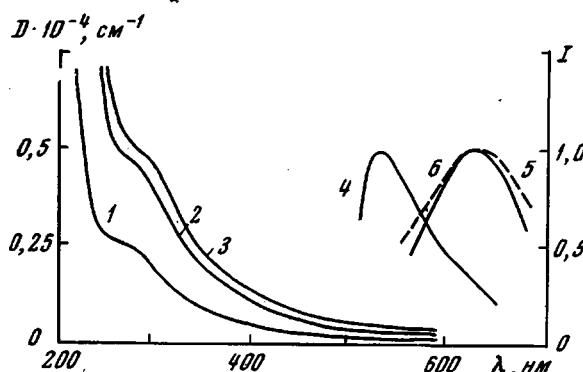


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ИПК в твердом состоянии

Поглощение ППК-ПТФ,  $n = 30$  (1); ППК-ПП,  $n = 22$  (2); ППК-ПЖФ,  $n = 20$ , (3); люминесценция ППК-ПМФ (4); ППК-ПГФ (5); эквимолярной смеси ПЖФ-ПТФ (6).

шения различных образцов ППК неселективны и мало отличаются по форме. Аналогичные спектры поглощения наблюдаются также и для растворов ППК, они мало зависят как от длины молекулы ППК, так и от характера растворителя.

Подобные монотонно спадающие неселективные спектры поглощения характерны также для ряда других полидисперсных полисопряженных систем [11]. Такой характер спектров поглощения естественно ожидать для полидисперской системы с энергетическим спектром типа, приведенного на рис. 1, где осуществляется статистическая суперпозиция всех возможных электронных переходов. При этом следует еще учесть, что ППК характеризуется не только полидисперсностью по молекулярному

весу (различные значения  $n$ ), но также по длине эффективного сопряжения в молекуле. Поэтому электронные спектры поглощения таких систем дают очень мало полезной информации о структуре молекул.

Однако различия между полимерами ППК, полученными при жидкок-фазной (ПЖФ), твердофазной (ПТФ) и пост-полимеризации (ПП), четко проявляются в спектрах люминесценции, в которых наблюдаются селективные полосы испускания (рис. 2). Так, для ППК—ПЖФ ( $n = 20$ ) максимум полосы люминесценции находится при  $\lambda = 530 \text{ нм}$ , а для ППК—ПТФ ( $n = 30$ ) при  $\lambda = 640 \text{ нм}$ . Следует подчеркнуть, что между

Таблица 1  
Свойства полипропиленовых кислот

Способ радиационной полимеризации	Температура полимеризации, °К	Выход полимера, вес. %	Средний коэффициент полимеризации, $n$	Среднечисловой молекулярный вес $M_w$
Полимеризация в твердой фазе (ППК—ПТФ)	195	8,5	30	2100
Пост-полимеризация (ППК—ПП)	78°—293	1,9	22	1540
Полимеризация в жидкой фазе (ППК—ПЖФ)	293	27,3	20	1400

Примечание. Интенсивность облучения 207 р/сек; доза облучения 124 Mr.

спектрами поглощения и люминесценции ППК, на первый взгляд, не г какая-либо корреляции. Обращает на себя внимание полное отсутствие зеркальной симметрии этих спектров. Селективность люминесценции при неселективном поглощении в общем еще можно было бы объяснить тем, что за люминесценцию ответственны примеси. Однако это предположение отпадает в силу того, что исходный мономер не люминесцирует в той области, где наблюдается люминесценция полимеров, а условия полимеризации исключают внесение каких-либо примесей.

Для объяснения селективной люминесценции при отсутствии селективного поглощения в аналогичных целидисперсных системах Бендерский (11) предложил схему, согласно которой в подобных системах имеет место диполь-дипольный перенос энергии с возбужденного состояния одной молекулы на более низкие возбужденные состояния других молекул посредством взаимодействий типа Ферстера [1]. В результате такого перераспределения энергии будет происходить красное смещение люминесценции без изменения поглощения, так как спектр люминесценции будет определяться переходом с нижнего возбужденного состояния в основное лишь тех молекул, у которых разность энергии перехода  $\Delta E$  наименьшая. Следовательно, в подобной полидисперсной системе положение полосы люминесценции в спектре будет определяться расположением энергетических уровней в самых длинных молекулах, или точнее, в молекулах с самой длинной цепью эффективного сопряжения.

Схема такого переноса энергии возбуждения в молекулах ППК ( $n$  условно в пределах от 1 до 6) с излучением с самой длинной молекулы ( $n = 6$ ) показана на диаграмме энергетических спектров ППК (рис. 1).

Если это предположение о механизме миграции энергии на более длинные молекулы и высыпчивании с этих молекул правильно, то при образовании смеси полимеров с различной средней длиной, т. е. при увеличении полидисперсности системы по молекулярному весу, частота максимума люминесценции указанной композиции должна соответствовать люминесценции того компонента, у которого более длинные молекулы, или, вернее, большая эффективная длина сопряжения.

Эксперимент действительно подтверждает данное предположение. При эквимолярном смешении ППК—ПЖФ ( $n = 20$ ) и ППК—ПТФ ( $n = 30$ ) полоса люминесценции, характерная для ППК—ПЖФ исчезает

и появляется новая полоса с максимумом при 630 нм, которая в пределах погрешности опыта ( $\pm 10$  нм) соответствует полосе люминесценции одной лишь ППК — ПТФ (рис. 2). Однако такое увеличение полидисперсности одновременно сопровождается примерно трехкратным уменьшением относительного квантового выхода люминесценции. Последнее обстоятельство является, по-видимому, следствием того, что увеличение полидисперсности сопровождается возрастанием вероятности безызлучательной дезактивации в процессе миграции энергии. Об этом свидетельствуют также спектры возбуждения люминесценции ППК—ПЖФ, ППК—ПТФ и смеси этих полимеров.

Для ППК наблюдаются селективные полосы люминесценции и в растворах. По сравнению с люминесценцией в твердой фазе максимум полос люминесценции в этом случае смещается в коротковолновую область спектра и для данных образцов ППК находится в пределах от 480 до 580 нм. Однако положение этих полос плохо воспроизводилось и зависело от условий приготовления раствора. По-видимому, в растворе образуются ассоциаты молекул полимера. Возможно, что ассоциация обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей. Были сделаны попытки установить зависимость положения полос в спектрах люминесценции растворов ППК от диэлектрической постоянной растворителя и pH среды. Однако однозначных результатов пока получить не удалось.

Тем не менее спектры люминесценции растворов ППК однозначно показывают, что средняя длина сопряженного участка молекулы в растворе уменьшается, по-видимому, в результате свертывания молекулы и вывода из копланарности л-орбит углерода.

Спектроскопическая оценка параметра  $\beta$  в энергетических спектрах (рис. 1) на основе электронных спектров поглощения аналогов ППК (со значением  $n = 2-6$ ) позволяет приблизительно определить максимальную длину сопряжения ППК по полосе люминесценции. В твердом состоянии максимальная длина эффективного сопряжения для ППК—ПЖФ, по-видимому, не превышает 7—9, а для ППК—ПТФ — 10—12 групп С = С. Это говорит о том, что эффективное сопряжение не охватывает всей молекулы ППК, а простирается только на  $1/3$  или  $1/2$  ее длины. Длина сопряжения ППК в растворах еще меньше и составляет примерно 4—6 звеньев.

Эти данные являются дополнительной иллюстрацией положения о невозможности создания полисопряженной системы «бесконечной длины». С увеличением длины полисопряжения выигрыши энергии сопряжения с включением каждого нового звена уменьшаются (см. рис. 1). Таким образом, имеется некоторое критическое значение  $n$ , при котором тепловая энергия, а также взаимодействие макромолекул как между собой, так и с молекулами растворителя может вывести систему из копланарности. Этим определяется максимально достижимое значение длины эффективного сопряжения.

Следует отметить, что образование более длинной цепи сопряжения и соответственно значительное смещение полосы люминесценции для образцов ППК—ПТФ, по всей вероятности, вызвано не одним лишь повышением значения  $n$ . Как отмечалось нами ранее [8], в ППК—ПТФ карбоксильные группы полимера расположены преимущественно по одну сторону полиеновой цепи. Последнее обстоятельство, по-видимому, не благоприятствует образованию в твердой фазе межмолекулярных водородных связей и, не способствующих нарушению копланарности макромолекулы.

Таким образом, селективность спектров люминесценции полисопряженных систем дает возможность использовать метод люминесценции для исследования механизма миграции энергии, оценки максимальной длины сопряжения макромолекул и изучения влияния конформационных превращений полимера на длину эффективного сопряжения.

Композиции полисопряженных полимеров, состоящие из нескольких фракций (например смесь двух малодисперсных фракций с двумя средними значениями  $n_1$  и  $n_2$ ) могут использоваться в качестве преобразователя частоты света с люминесценцией в заданной области спектра в зависимости от выбранного значения  $n_2$  излучающей фракции полимера. Интересными могут быть также композиции полисопряженных полимеров с градиентом  $dn/dx$  в определенном направлении  $x$ . В подобной системе энергия, поглощенная в одном конце системы, по-видимому, будет мигрировать в направлении  $x$  к молекулам с максимальным значением  $n$ ,

Таблица 2

**Влияние условий нейтрализации полипропиоловой кислоты на положение максимума в спектрах люминесценции полибарийпропиолата**

Наименование образца	Условия получения *		Положение максимума в спектре люминесценции, $\lambda_{\max}$
	концентрация полипропиоловой кислоты, г/моль/л	концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , г · экв/л	
Полипропиоловая кислота	—	—	599
Полибарийпропиолат-1	0,011	0,163	609
Полибарийпропиолат-2	0,163	0,041	596
Полибарийпропиолат-3	0,163	0,010	584
Полибарийпропиолат-4	0,163	0,001	562

\* Общее количество пропиоловой кислоты и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  во всех случаях было строго эквивалентно.

которыми будет осуществляться излучение преобразованной по частоте света в пространственно отделенной области от места поглощения.

По-видимому, подобная миграция энергии в полисопряженных полидисперсных системах весьма вероятна и ее необходимо учитывать при объяснении механизма проводимости и фотопроводимости подобных систем в твердом состоянии.

Одним из факторов, вызывающих конформационные превращения полисопряженных систем твердой фазы, может явиться образование солевых связей. В связи с этим условия образования солевых связей должны сказаться на копланарности макромолекул и, следовательно, найти себе отражение в оптических свойствах полисопряженных систем. Следует предположить, например, что взаимодействие полипропиоловой кислоты с основаниями двухвалентных металлов будет сопровождаться возникновением внутримолекулярных солей, если осуществлять нейтрализацию разбавленных растворов этой кислоты, и образованием межмолекулярных солей при использовании концентрированных растворов последней. При образовании межмолекулярных солевых связей вследствие случайного взаимного расположения взаимодействующих карбоксильных групп, по-видимому, должны иметь место конформационные превращения, сопровождающиеся выводом из копланарности фрагментов полипропиоловой цепи. Поэтому в этих случаях следует ожидать образования полипропиолатов, характеризующихся меньшей эффективностью сопряжения, чем у соответствующих внутримолекулярных солей. Эти вопросы изучались нами на примере образования барийпропиолатов путем нейтрализации образца полипропиоловой кислоты, полученной при постполимеризации.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что при получении полибарийпропиолата путем постепенного добавления разбавленного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  к концентрированному раствору полипропиоловой кислоты (т. е. в условиях, благоприятствующих образованию межмолекулярных

солевых связей) образуются полимерные соли, максимум в спектрах люминесценции которых лежит в более коротковолновой области, чем у полимеров, полученных путем нейтрализации разбавленных растворов этой кислоты концентрированным раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Поскольку все результаты, приведенные в табл. 2, получены с одним и тем же образцом полипропиоловой кислоты, следует считать, что в этом случае наиболее характерно проявляется влияние условий формирования твердой фазы на эффективность сопряжения. Здесь, по-видимому, обнаруживается специфическое для полисопряженных систем явление, заключающееся в том, что вещества одного и того же химического состава и структуры заметно отличаются по своим спектральным характеристикам. Иначе говоря, в данном случае на полимерном уровне имеет место явление, аналогичное полихромии.

В заключение выражаем благодарность М. К. Юрge и В. С. Трусову за проведение расчетов на БЭСМ-2 и Б. А. Кренцелю и Ю. А. Эйдусу за полезные дискуссии и интерес к данной работе. Выражаем благодарность также Н. Ф. Гачковскому за определение спектров люминесценции полибарийпропиолатов.

### Выходы

1. Квантово-химические расчеты молекул полипропиоловой кислоты (ППК) в приближении МО ЛКАО показывают, что энергия электронного перехода  $\Delta E$  между высшим заполненным и первым незаполненным уровнями с ростом длины сопряжения уменьшается вначале быстро, а затем более медленно. Энергетические уровни  $\pi$ -электронов карбоксильных групп расщепляются (без смещения) в результате взаимодействия этих групп через полиеновую цепочку сопряжения. С ростом длины сопряжения ППК увеличивается электрический дипольный момент  $\pi$ -электронов системы сопряжения, а порядок связей выравнивается.

2. ППК как в твердом состоянии, так и в растворе обнаруживает при неселективном поглощении селективную полосу люминесценции, максимум которой смещается в длинноволновую область при удлинении цепи эффективного сопряжения. Показано, что для исследуемых образцов сопряжение не охватывает всей молекулы ППК, а простирается только на  $1/3$  или  $1/2$  ее длины. Длина сопряжения ППК в растворах еще меньше и составляет примерно 4—6 звеньев.

3. При образовании смеси полимеров с различной средней длиной молекулы, т. е. при увеличении полидисперсности системы по молекулярному весу, максимум полосы люминесценции композиции соответствует люминесценции того компонента, у которого более длинные молекулы, что экспериментально подтверждает перенос энергии электронного возбуждения с более высоких на более низкие возбужденные состояния, т. е. от более коротких цепочек сопряжения на более длинные.

4. Метод люминесценции может быть использован для исследования механизма миграции энергии и оценки эффективной длины сопряжения макромолекул.

5. Использование метода люминесценции позволяет сделать заключения о конформационных превращениях полисопряженных систем при формировании твердой фазы.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Forster, Comparative effect of radiation, N. Y., 1962, p. 300; Fluoreszent organischen Verbindungen. Göttingen, 1951.
2. М. Каща, Горизонты биохимии, изд-во «Мир», 1964, стр. 446.
3. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, Изд-во иностр. лит., 1960.

4. M. A. El-Baum. Excitation theory; application to H-bounded complexes, Florida State Univ., 1961.
5. Г. В. Хутарева, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
6. Г. В. Хутарева, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 520.
7. Г. В. Хутарева, Диссертация, 1965.
8. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, изд-во «Мир», 1965.
9. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, изд-во «Мир», 1965.
10. В. Л. Бендерский, П. А. Стужас, Высокомолек. соед., 6, 1104, 1964.
11. В. Л. Бендерский, Диссертация, 1964.

---

**LUMINESCENCE SPECTRA OF POLYPROPIOLIC ACID  
AND INTERMOLECULAR TRANSFER OF ELECTRON EXITATION ENERGY**

*E. A. Silin, A. Ya. Ekmane, G. V. Khutareva, B. E. Davydov*

Summary

Quomtum-mechanic calculation of energy levels in polypropiolic acid in dependence of polymerization degree has been carried out. Electronic and luminescence spectra have been studied and inference about nonemission energy transfer from shorter conjugated segments to longer ones with following emission from them has been made.

---