

УДК 541.64:535.37

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЦИАН-*n*-КСИЛИЛЕНА

© 1993 г. Р. Н. Нурмухаметов, С. Н. Дядюшкина, А. А. Николаев,
Л. Н. Александрова, А. В. Громов, А. В. Пебалк, И. Е. Кардаш

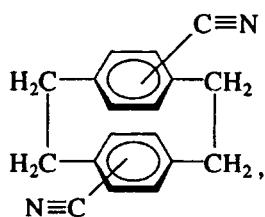
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 23.06.92 г.

Изучены спектры поглощения и флуоресценции пленок полицян-*n*-ксиллена, пленок сополимера, полученного на основе циклоди-*n*-ксиллена и дицианциклогиди-*n*-ксиллена, а также растворов исходных соединений. Спектр поглощения полицян-*n*-ксиллена в области 250 - 300 нм имеет структурную полосу с пиками при 280 и 290 нм ($\epsilon_{290} = 1600$). Спектр флуоресценции состоит из двух полос с максимумами при 330 и 370 нм, отнесенных к разным центрам испускания. Первая полоса связана с собственным испусканием бензонитрильными звеньями полимерной цепи, тогда как вторая – принадлежит примесным центрам. Один из них представляет собой молекулу исходного циклического соединения, следы которого присутствуют в полимере. Свежеприготовленная пленка полицян-*n*-ксиллена окрашена в розовый цвет и обладает зеленой флуоресценцией, полоса которой имеет максимумы при длинах волн 530 и 560 нм. Спектр флуоресценции сополимера состоит из полосы, принадлежащей бенzonитрильным хромофорам, и структурной полосы, отнесеной ранее к стильбеновым звеньям, возникающим в виде дефектов молекулярной цепи полимера.

В работе [1] нами были сообщены результаты исследования спектров поглощения и люминесценции поли-*n*-ксиллена (ППК) и исходного соединения – циклоди-*n*-ксиллена (ДПК). Установлено, что спектр флуоресценции ППК, являющегося изомером ПС, отличен от спектра испускания последнего. В то время как в спектре испускания ПС при комнатной температуре доминирует полоса эксимерного свечения, ее нет в спектре флуоресценции ППК. Последний состоит из бесструктурной полосы с максимумом при 290 нм и структурной полосы, расположенной в области 350 - 380 нм. Коротковолновая полоса отнесена к собственному свечению полимера и обусловлена свечением возбужденных бензольных хромофоров. Структурная полоса связана со свечением двух типов примесных центров. Один из них идентифицирован, как и в работе [2] со стильбеновым хромофором, появляющимся в виде дефекта в молекулярной цепи полимера. Другой центр свечения в той же области мы связали со следами ДПК, которые содержатся в пленке ППК. Настоящая работа посвящена исследованию спектров поглощения и люминесценции полицян-*n*-ксиллена (ПЦПК) и исходного соединения – дицианциклогиди-*n*-ксиллена (ДЦДПК).



а также сополимера, полученного пиролизом смеси ДЦДПК : ДПК = 1 : 100 мас. ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

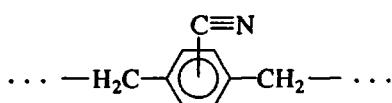
Синтез ДЦДПК проводили следующим образом.

Дибромциклоди-*n*-ксиллен (ДБДПК). В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 20.8 г (0.1 моля) ДПК в 210 мл сухого хлористого метиленса. При перемешивании добавляли порциями 67.2 г (0.42 моля) брома. После добавления брома реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем заменили капельную воронку на барботер и продували сухой воздух через реакционную массу при 40°C в течение 3 ч. Реакционную массу промывали насыщенным водным раствором сульфита натрия до обесцвечивания органического слоя, который затем отделяли, и отгоняли хлористый метилен. К остатку добавляли 100 мл ацетона и продукт отфильтровывали. Выход 77.6%. Найдено, %: C 52.22; H 3.81. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$. Вычислено, %: C 52.49; H 3.85. По данным ПМР [3] и ТСХ, синтезированный ДБДПК представлял собой смесь псевдо-*p*-, псевдо-*meta*- и псевдо-*ortho*-изомеров.

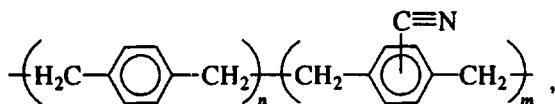
Дицианциклогиди-*n*-ксиллен (ДЦДПК). Смесь 10 г (0.0273 моля) ДБДПК (смесь изомеров) и 6 г (0.06 моля) цианистой меди в 25 мл хинолина и 2 мл пиридина нагревали при 225°C в атмосфере азота в течение 21 ч. Реакционную массу выливали в 300 мл концентрированного водного раствора

аммиака и перемешивали 5 ч. Полученную смесь экстрагировали бензолом (6×150 мл). Органические вытяжки сушили над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли, промывали остаток серным эфиром и продукт отфильтровывали. Выход 43%. Найдено, %: С 83.99; Н 5.59; N 10.60. $C_{18}H_{14}N_2$. Вычислено, %: С 83.72; Н 5.42; N 10.85. Синтезированный ДЦДПК дополнительно очищали сублимацией в вакууме и получали мелкокристаллический продукт белого цвета. По данным ТСХ, он представлял собой смесь псевдо-*пара*-, псевдо-*мета*- и псевдо-*орт*-изомеров ДЦДПК, которая плавилась в интервале 130 - 145°C. Этот продукт использовали для спектральных исследований и в процессе пиролитической полимеризации.

Пленки ПЦПК получали пиролитической полимеризацией ДЦДПК на лабораторной установке, которая состояла из зоны сублимации, пиролизной зоны, реактора полимеризации, охлаждаемой ловушки и вакуумного насоса. Перед началом процесса пиролиза ДЦДПК в стеклянной лодочке помещали в зону сублимации, установку вакуумировали до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., изменение вакуума в реакторе в процессе нанесения пленок измеряли термопарной лампой ПМТ-2 (вакуумметр ВИТ-2). Для синтеза сополимера использовали смесь ДЦДПК: ДПК = 1 : 100 мас. ч., которую приготавливали механическим смешением. ДЦДПК из зоны сублимации попадал в зону пиролиза (600 - 650°C), где он превращался в реакционноспособный мономер – циан-*n*-ксилилен, конденсация которого на кварцевых пластинках в реакторе полимеризации при 25°C сопровождалась полимеризацией с образованием пленки ПЦПК. Этот метод синтеза приводит к получению линейного полимера с элементарным звеном



Молекулярная цепь сополимера имеет строение



где *n* в среднем в 125 раз больше *m*.

Спектральные измерения проводили на пленках ПЦПК толщиной 1.3 и 40 мкм, а сополимера – 6 мкм по той же методике, что и в работе [1]. Толщину пленок определяли интерференционным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

УФ-спектр поглощения раствора ДЦДПК расположен в той же области, что и спектр незамещенного соединения (рис. 1), но обладает более интенсивным поглощением, а также очень интен-

сивной узкой полосой с максимумом при длине волны 210 нм ($\epsilon = 49200$). Появление полосы можно объяснить тем, что она принадлежит переходу $^1E_{2u} - ^1A_{1g}$, возмущенному алкильными и нитрильными заместителями. В случае бензола соответствующая этому переходу полоса лежит в области вакуумного ультрафиолета ($\lambda_{\text{макс}} = 180$ нм) [4]. Под влиянием заместителей энергия указанного перехода понижается и полоса поглощения смещается в область ближнего ультрафиолета. Вторая полоса, проявляющаяся в виде перегиба при 228 нм, является 1L_a бензольной полосой. В спектре поглощения раствора бензонитрила полоса данного перехода имеет максимум при 224 нм ($\epsilon = 13000$) [4]. Полоса поглощения в области 250 - 280 нм с максимумом при длине волны 268 нм ($\epsilon = 3000$) является 1L_b полосой. В спектре бенzonитрила она имеет максимум при 271 нм ($\epsilon = 1000$). И, наконец, слабое поглощение в области 280 - 340 нм следует интерпретировать как полосу поглощения внутримолекулярного димера, образованного двумя бензонитрильными хромофорами.

Длинноволновый переход ДЦДПК, с которым связана полоса малоинтенсивного поглощения в области 280 - 340 нм, проявляется и в испускании. Соответствующая ему полоса флуоресценции бесструктурна и имеет максимум при длине волны 380 нм. Она смещена на 30 нм в сторону больших длин волн по сравнению с полосой флуоресценции ДПК (рис. 2).

Спектр поглощения пленки ПЦПК несколько отличается от спектра ДЦДПК. Вместо бесструктурной полосы поглощения в области 270 нм ДЦДПК наблюдается структурная полоса с пиками при 290 и 280 нм (рис. 3а). Частотный интервал между пиками составляет 1330 см⁻¹ и связан с проявлением колебательной структуры электронной полосы.

Была рассчитана концентрация бензольных хромофоров, исходя из молярной массы элементарного звена (130 г/моль) и плотности полимера 1.134 г/см³ (измерена пикнометрическим методом). Она оказалась равной 8.72 моль/л. С использованием этого значения был оценен коэффициент экстинкции на длинах волн 290, 280 и 225 нм, который оказался равным 1600, 1640 и 9500 соответственно. В области длин волн более 300 нм имеет место слабое малохарактерное поглощение.

При получении пленок ПЦПК была замечена интересная особенность. Свежеприготовленные пленки оказались окрашенными в розовый цвет, который со временем исчезал при их хранении на воздухе при комнатной температуре. Однако в бескислородной среде при низких температурах (<4°C) окраска пленки сохранялась. В спектре поглощения свежеприготовленной пленки наряду с упомянутыми полосами в коротковолновой области присутствует также структурная видимая полоса малоинтенсивного поглощения с максимумами при 484 и 520 нм (рис. 4). Кроме того, в спек-

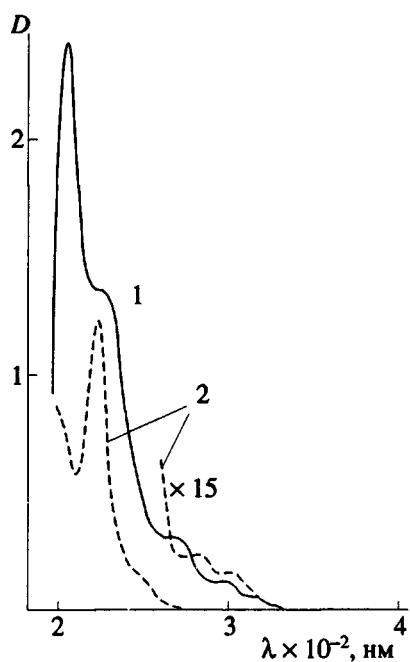


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ($c = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) ДЦДПК (1) и ДПК (2) в октане при 20°C .

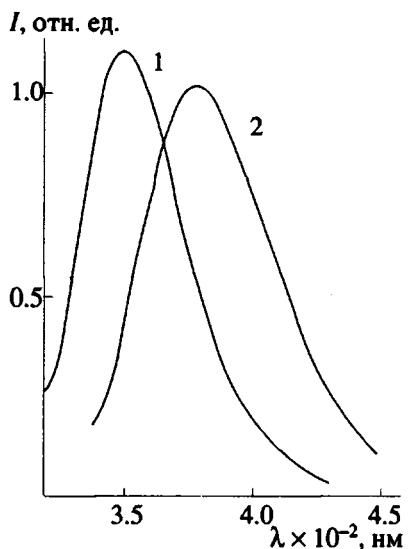


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов ДПК (1) и ДЦДПК (2) в октане при 20°C . Длина волны возбуждения 240 (1) и 300 нм (2).

тре поглощения свежеприготовленной толстой пленки присутствует в области 650 - 800 нм малоинтенсивная бесструктурная полоса, которую можно предположительно отнести к ион-радикальным формам.

Спектр флуоресценции свежеприготовленной пленки ПЦПК состоит из трех полос: структурной полосы зеленого свечения с максимумами

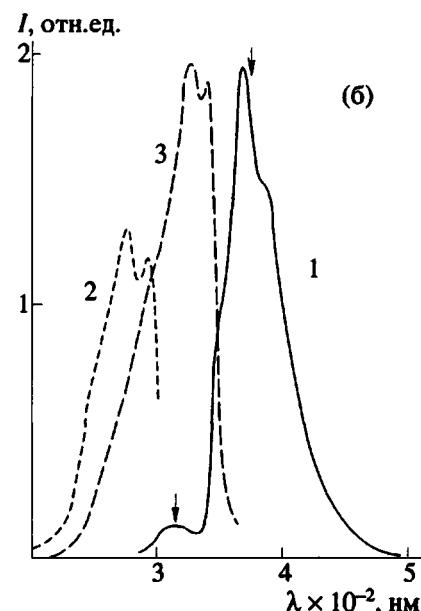
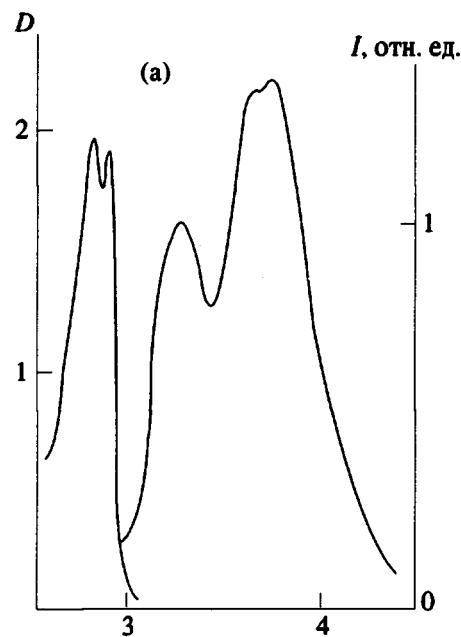


Рис. 3. а: УФ-спектры поглощения и флуоресценции пленки ПЦПК ($d = 1.3 \mu\text{м}$) при 20°C и $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм; б: спектры флуоресценции с $\lambda_{\text{возб}} = 230$ нм (1) и возбуждения флуоресценции (2, 3) пленки сополимера ($d = 6 \mu\text{м}$) при длине волны регистрации 310 (2) и 370 нм (3).

при длинах волн 530 и 560 нм (рис. 4) и двух УФ-полос с максимумами при 330 и 370 нм (рис. 3а). Ниже будет показано, что эти полосы принадлежат разным типам центров испускания.

Зеленое свечение пропадает вместе с исчезновением центров окраски. Следовательно, видимые полосы поглощения и испускания связаны с существованием оптических центров одного ти-

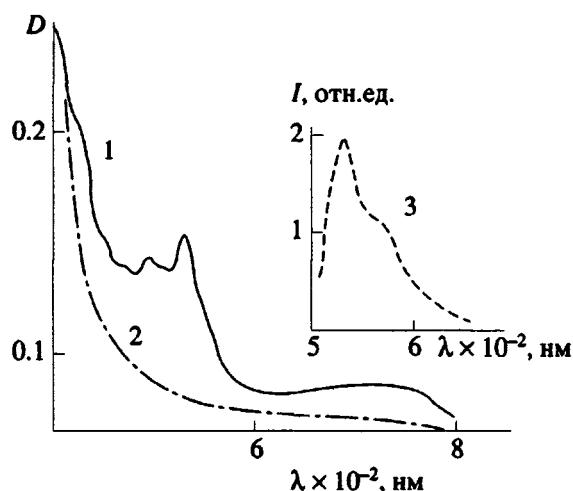


Рис. 4. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) пленки ПЦПК ($d = 40$ мкм) в видимой области при 20°C , $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм. 1, 3 – свежеприготовленная пленка, 2 – свежеприготовленная пленка после 1 сут хранения на воздухе при комнатной температуре.

па. Неустойчивость этих центров при комнатной температуре на воздухе позволяет предположить, что они образованы радикалами, которые улавливаются и “замораживаются” в полимерной матрице в процессе образования полимера. Низкая оптическая плотность полосы обусловлена тем, что концентрация оптических центров мала. В пользу того, что они представляют собой радикалы, свидетельствует тот факт, что электронный переход для этих центров расположен примерно в той же области, что и для радикалов, образующихся при фотолизе ДПК [5, 6]. Однако для однозначного решения вопроса о происхождении видимых полос поглощения и флуоресценции необходимы дальнейшие исследования, в частности, по низкотемпературному фотолизу ДЦДПК.

Полоса флуоресценции с максимумом вблизи 330 нм примыкает к полосе собственного поглощения пленки ПЦПК в области 260 - 300 нм. Ее следует приписать собственному свечению полимера, а, точнее, испусканию, возбужденному бензонитрильными хромофорами, включенными в молекулярную цепь полимера. Форма полосы, по-видимому, несколько искажена вследствие реабсорбции коротковолновой части спектра испускания. Такой эффект в данном случае существует ввиду высокой концентрации хромофорных групп. Это видно из сравнения со спектром флуоресценции сополимера, концентрация бенzonитрильных групп в котором на 2 порядка ниже. Соответствующая данным хромофорам полоса испускания в спектре пленки сополимера имеет более коротковолновый максимум, расположенный вблизи 315 нм (рис. 3б). Она сходна со спектром флуоресценции *n*-толуолнитрила, расположенного в области 280 - 350 нм [7].

О природе полосы флуоресценции с максимумом при 370 нм (рис. 3а) судить сложнее. С одной стороны, вероятно, что в нее вносит вклад испускание исходного циклического соединения, следы которого могут присутствовать в пленке. С другой стороны, в той же области могут испускать дефекты молекулярной цепи стильтеновой структуры, как это имеет место для пленок ППК [1] и пленок сополимера (рис. 3б). Однако о полосе испускания таких дефектов в полимере ПЦПК нет возможности судить столь же определенно, как в случае ППК, поскольку полоса с максимумом при 370 нм не обнаруживает столь характерную для стильтенов колебательную структуру.

Своеобразные люминесцентные свойства проявляет пленка сополимера. Ее спектр испускания содержит полосу с максимумом вблизи 315 нм и структурную полосу флуоресценции с перегибами вблизи 350 и 388 нм и максимумом на длине волны 370 нм. О принадлежности коротковолновой полосы испускания бензонитрильным хромофорам свидетельствует вид спектра возбуждения этой флуоресценции, в котором четко проявляются пики при 275 и 290 нм (рис. 3б), соответствующие максимумам полосы поглощения этого хромофора. Спектры возбуждения структурной полосы флуоресценции сополимера (рис. 3б) и ППК [1] также сходны между собой.

Таким образом, в результате проведенных спектральных исследований определены абсорбционные и люминесцентные свойства полициан-*n*-ксилилена. Установлено, что УФ-спектр поглощения указанного полимера обусловлен электронными переходами бенzonитрильного звена. Полимер обладает как собственной флуоресценцией, так и примесным испусканием. Один из типов примесных центров связан с молекулами исходного циклического соединения, внедренными в пленку. Кроме того, свежеприготовленная пленка содержит неустойчивые в обычных условиях оптические центры, придающие ей розовый цвет и зеленую флуоресценцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маильян К.А., Сергеев А.М., Певалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1525.
- Kochi M., Oguro K., Mita I. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. N. 10. P. 917.
- Reich H.J., Cram D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. N. 13. P. 3534.
- Jaffe H.H., Orchin M. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. New York: Wiley, 1962.
- Kaupp G., Teufel E., Hopf H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979. V. 18. N. 3. P. 215.
- Ishikawa S., Vakamara J., Nagakura S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. N. 8. P. 2476.
- Guibault G.G. Practical Fluorescence. New York: Marcel Dekker, 1973.

Absorption and Fluorescence Spectra of Poly(cyano-*p*-Xylylene)

R. N. Nurmukhametov, S. N. Dyadyushkina, A. A. Nikolaev, L. N. Alexandrova,
A. V. Gromov, A. V. Pebalk, and I. E. Kardash

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The absorption and fluorescence spectra of the films of poly(cyano-*p*-xylylene), of the copolymer obtained from cyclodi-*p*-xylylene and dicyanocyclodi-*p*-xylylene as well as of the solutions of the parent compounds were studied. The absorption spectrum of polycyano-*p*-xylylene in the region 250 - 300 nm possesses a complex band with peaks at 280 and 290 nm ($\epsilon_{290} = 1600$). The fluorescence spectrum consisted of two bands with maxima at 330 and 370 nm associated with different centers of emission. The first band is assigned to the emission by the benzonitrile units of the polymer chain, whereas the second band arises from the sites due to admixtures. One of them represents the parent cyclic compound, traces of which are present in the polymer. Freshly prepared polycyano-*p*-xylylene film, colored pink, exhibits green fluorescence, the band of which shows maxima at 530 and 560 nm. The fluorescence spectrum of the copolymer consists of the band belonging to the benzonitrile chromophores, and the structural band corresponding to stilbene units which appear as defects in the macromolecular chain of the polymer.