

УДК 541.64:542.943:535.37

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТРИФЕНИЛБЕНЗОЛА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ¹

© 2001 г. А. С. Шашков*, А. Г. Витухновский**, Л. С. Лепнев**,
Е. Л. Франкевич***, М. М. Трибель***, В. М. Кобринский****, С. А. Арнаутов****

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117924 Москва, Ленинский пр., 47

**Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
117924 Москва, Ленинский пр., 53

***Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук
117977 Москва, Ленинский пр., 38

****Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 08.12.2000 г.
Принята в печать 06.06.2001 г.

Изучен процесс окислительной дегидрополиконденсации 1,3,5-трифенилбензола, найдены условия реакции, приводящие к получению максимального количества растворимых продуктов. В результате окислительных процессов образуются продукты, содержащие трифениленовые, дибензпиреновые и другие конденсированные ароматические фрагменты. Проведение реакции в более жестких условиях приводит к параллельному увеличению квантового выхода фотолюминесценции и спинового магнитного эффекта как следствие увеличения доли конденсированных структур. Включение мостиковых групп в структуру олигомеров обуславливает дополнительные безызлучательные потери энергии возбуждения на вращение и в результате уменьшается квантовый выход.

ВВЕДЕНИЕ

За время, прошедшее с открытия явления электролюминесценции сопряженных полимеров, на их основе были разработаны прототипы и начат пробный выпуск монохромных и цветных дисплеев на стеклянной подложке с числом пикселей 100×160 и наработкой до 20000 часов непрерывной эксплуатации, а также разработаны действующие макеты лазеров [1, 2]. Возможность получения гибких полимерных пленок высокого качества и механической прочности позволяет надеяться, что

в ближайшее время появятся действующие макеты плоских дисплеев на полимерной подложке, что в свою очередь кардинально расширит их область использования. Получение высококачественных пленок на основе сопряженных полимеров и олигомеров делает возможным создание молекулярных лазеров с высоким квантовым выходом, поэтому поиск новых материалов с высокой интенсивностью люминесценции приобретает большой интерес.

В этой связи значительное внимание исследователей привлекают дендримеры и сверхразветвленные полимеры с системой сопряжения [3]. Модификация химической структуры узла разветвления в таких полимерах позволяет управлять степенью локализации возбужденного состояния, эффек-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33002 и 00-03-32253).

E-mail: saa@chph.ras.ru (Арнаутов Сергей Анатольевич).

Таблица 1. Условия синтеза и выход растворимой фракции

Шифр	Компоненты реакции (мольный избыток по отношению к ТФБ)					Содержание растворимой фракции, %
	ТФБ	сомономер	бензол	CuCl ₂	AlCl ₃	
ТФБ-4	1	—	21.8	2.28	4.57	31*
ТФБ-5	1	—	16.3	5.13	10.3	83
ТФБ-6	1	—	—	0.5	1.0	100
ТФБ-7	1	—	—	0.5	1.0	100
ТФБ-9	1	3 (ТФ)	34.2	2.25	4.5	57
ТФБ-10	1	3 (ДФМ)	17.1	2.25	4.5	54
ТФБ-11	1	3 (ДФА)	17.1	2.25	4.5	33
ТФБ-12	1	3 (ДФК)	17.1	2.25	4.5	21

Примечание. ТФ – терфенил, ДФМ – дифенилметан, ДФА – дифениламин, ДФК – дифенилкетон.

* Выделено также 0.621 г непрореагировавшего ТФБ.

тивностью миграции энергии и квантовым выходом макромолекулы.

Одним из перспективных направлений является создание сверхразветвленных полимеров с узлом разветвления на основе 1,3,5-трифенилбензола (ТФБ). Поскольку сопряжение не передается через *мета*-замещенное бензольное ядро, то есть основания полагать, что на основе такой структуры можно получить широкозонные дендримеры и сверхразветвленные полимеры с высокой степенью локализации возбужденного состояния, высокой эффективностью миграции энергии и квантовым выходом люминесценции, близким к единице. В литературе опубликован ряд работ, посвященных разветвленным полимерам на основе полифенилена [4–9]. В то же время анализ литературных данных показывает, что ТФБ не использовали ранее в качестве мономера для синтеза сверхразветвленных олигомеров и полимеров.

В настоящей работе приведены результаты исследования окислительной дегидрополиконденсации по Ковачику [10] с участием ТФБ; описаны также строение и свойства полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление трифенилбензола (типичная процедура): 4.2 г (13.73 ммоля) ТФБ растворяли при нагревании в 20 мл (224 ммоля) бензола; после охлаждения к раствору добавляли 18.9 г (141 ммоля) AlCl₃ и 9.48 г (70.5 ммоля) CuCl₂; перемешивали

при комнатной температуре 1 ч. Затем смесь выливали в 400 мл раствора HCl (1:1) для нейтрализации реакционного комплекса и удаления неорганических соединений. Продукт многократно отмывали водой (до отсутствия реакции на ионы хлора) и сушили на воздухе. Растворимую фракцию выделяли экстракцией бензолом в аппарате Сокслета с последующей отгонкой растворителя. Условия синтеза, соотношение реагентов и содержание растворимой фракции приведены в табл. 1.

Уже в первых опытах в избытке бензола обнаружили, что образуются только нерастворимые продукты, что связано со значительным избытком окислителя, поэтому в следующих опытах количество окислителя резко уменьшили. В результате получили продукты ТФБ-4 и ТФБ-5, которые содержали значительное количество растворимой в бензоле и хлороформе фракции.

При попытке провести реакцию в нитробензоле без избытка бензола (3 моля бензола на 1 моль ТФБ) получить не растворимые в нитробензоле продукты реакции не удалось. В качестве инертного растворителя использовали также *o*-дихлорбензол, при этом были получены образцы ТФБ-6 и ТФБ-7, практически полностью растворимые в бензоле (синтез проводили при 100°C).

С целью получения полимерных образцов, способных давать высококачественные пленки, также изучали реакцию конденсации ТФБ с различными производными бифенила с мостиковыми атомами

(табл. 1): дифениламином, бензофеноном, дифенилметаном, а также терфенилом.

ИК-спектры регистрировали на приборах "Perkin-Elmer" (модель 1720) в таблетках с КBr. Масс-спектры снимали на приборе "Kratos MS890A", температура ионизационной камеры 300°C, метод ионизации – электронный удар, энергия электронов 70 эВ. Отсутствие в спектрах ионов с массой выше 912 скорее всего обусловлено ограничениями прибора, а не отсутствием более высокомолекулярных продуктов. ЯМР-спектры регистрировали на приборе "Bruker AD-300" в дейтерированном хлороформе.

Спектры фотолюминесценции измеряли при возбуждении светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000 или лампы накаливания ТРУ-2850, пропущенным через решеточный монохроматор МДР-3. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Specord M-40". Для измерений квантового выхода применяли простой метод сравнения, при котором излучение исследуемого вещества сравнивается с эталоном, выход которого известен. Образцы с концентрацией около 10^{-5} моль/л помещали в кварцевые кюветы толщиной 1 мм. Чтобы избежать проблем, связанных с дрейфом параметров во время измерений, использовали процедуру, рекомендованную в работе [11], при которой в отдельном эксперименте измеряли отношение площади откорректированного спектра к интенсивности излучения на некоторой длине волн. При последующих измерениях квантового выхода интенсивность излучения записывали только на выбранной длине волны. Произведение определенного выше отношения и измеренной интенсивности на выбранной длине волны дает откорректированную площадь. Стандартом служил раствор Родамина-БЖ в этаноле с концентрацией 10^{-5} моль/л, выход которого принимался равным 96% [12].

Для исследования влияния магнитного поля на интенсивность люминесценции L ТФБ использовали методику [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение продуктов реакции

Для установления структуры полученных продуктов были использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Изучение ИК-спектров образцов ТФБ-4 и ТФБ-5 показало, что в них отсутствуют в сколько-нибудь заметных количествах 1,4-замещенные фенильные кольца, для которых характерно сильное деформационное колебание связи C–H в области 840–803 см⁻¹. Был сделан вывод о том,

что молекулы бензола в условиях данной реакции практически не реагируют между собой с образованием олигофениленов, а молекулы ТФБ не соединены через *пара*-положения фенильных ядер.

В ИК-спектрах образцов, полученных с использованием сомономеров (табл. 1), были обнаружены полосы, характерные для соответствующих мостиковых групп. В образце ТФБ-9 полоса 815 см⁻¹ (фрагмент терфенила); в образце ТФБ-10 – полосы 2849 и 2918 см⁻¹ метиленовой группы; в ТФБ-11 – полоса 3397 см⁻¹ аминогруппы и полоса 1310 см⁻¹ связи C–N; в ТФБ-12 – полоса 1720 см⁻¹ кетогруппы C=O. Таким образом, можно обоснованно полагать, что во всех случаях производные бифенила входят в состав конечных продуктов.

Содержание 1,3,5-тризамещенных фенильных ядер проанализировать по ИК-спектрам весьма трудно. В литературе к колебаниям таких колец относили полосы в области 870 и 740 см⁻¹ [14, 15], однако наш обзор спектров различных 1,3,5-тризамещенных бензолов показал, что положение этих полос весьма сильно меняется.

В образцах ТФБ-4–ТФБ-7 полоса 873 см⁻¹ (характерная для спектра исходного трифенилбензола) уменьшается (в образцах ТФБ-5 и ТФБ-7 отсутствует), а появляются полосы 880 (ТФБ-7, ТФБ-5, ТФБ-4) и 865 см⁻¹ (ТФБ-4, ТФБ-5). Изменение полосы 700–800 см⁻¹ отследить еще сложнее, поскольку в этой области накладываются полосы многих колебаний: сильная полоса монозамещенного фенильного кольца (~750 см⁻¹); *ортозамещенные фенильные кольца* (750 см⁻¹ в работе [16]); собственно 1,3,5-замещенный фенил. Очевидно, что эти полосы невозможно использовать для идентификации 1,3,5-тризамещенных фенильных ядер.

Анализ ИК-спектров исходного ТФБ и продуктов ТФБ-4–ТФБ-7 показал, что во всех случаях в спектрах имеется полоса 1412 см⁻¹. В табл. 2 сведены данные из этих спектров по интенсивностям полос 1595 и 1412 см⁻¹ и рассчитано отношение I_{1595}/I_{1412} .

Полосу 1412 см⁻¹ авторы [14] относят к колебаниям 1,3,5-фенильных колец, а конкретнее – к колебаниям связи C–C между фенильными кольцами. Это дает основание предположить, что отношение имеет определенный физический смысл, указывающий на изменение содержания 1,3,5-замещенных фенильных колец от образца к образцу. Из данных табл. 2 можно построить полученные растворимые продукты по возрастанию глубины окисления в ряд ТФБ-6–ТФБ-7–ТФБ-4–ТФБ-5, что принципиально коррелирует с условиями син-

Таблица 2. Данные ИК-спектров, квантовый выход люминесценции и величина магнитного эффекта образцов на основе ТФБ

Образец	I_{1595}/I_{1412}	Квантовый выход, %	Магнитный эффект, %
ТФБ	1.04	—	—
ТФБ-6	0.93	7	0.0015
ТФБ-7	1.8	14	0.0025
ТФБ-4	2.38	22	0.0033
ТФБ-5	11.2	30	0.007
ТФБ-9	—	7	0.0012
ТФБ-10	5.82	14	0.0005
ТФБ-11	28.2	—	0.002
ТФБ-12	—	—	0.006

теза, так как в первом случае брали наименьшее количество окислителя, во втором увеличивали температуру реакции, а затем существенно возрастало количество окислителя. Этот же вывод можно сделать из внешнего вида образцов: ТФБ-6 – лимонно-желтый, ТФБ-7 – светло-коричневый, ТФБ-4 – красновато-коричневый, а ТФБ-5 – темно-красно-коричневый. Углубление окраски в этом ряду, очевидно, связано с возрастанием концентрации хромофорных групп (возможно, сопряженных конденсированных фрагментов), которые образуются в ходе окислительной конденсации.

Из масс-спектров ТФБ-4 и ТФБ-5 видно, что в образцах присутствует мономер ТФБ ($m/z = 306$), а также следы продуктов его хлорирования ($m/z = 341$ и 375).

Наиболее характерные особенности масс-спектра ТФБ-4:

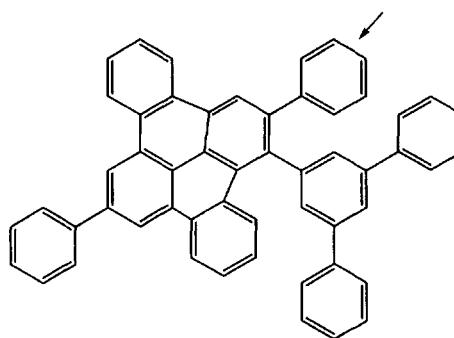
- присутствуют димеры (Д) трех типов: димер ТФБ ($m/z = 610$ и его двухзарядный ион с $m/z = 305$); димер с одной дополнительной сшивкой ($m/z = 608$); димер с двумя дополнительными сшивками ($m/z = 606$) (основное количество);
- имеются продукты хлорирования димеров $m/z = 640$ ($D_{(606)} + Cl$) и 642 ($D_{(608)} + Cl$) и $m/z = 710$ ($D_{(606)} + 3Cl$);
- присутствуют тримеры (Т) двух типов: тример с одной дополнительной сшивкой ($m/z = 912$); тример с двумя дополнительными сшивками ($m/z = 910$, Т2) и его двухзарядный ион ($m/z = 455$) (основное количество).

– обнаруживаются продукты фрагментации тримера с отрывом фенильного кольца: $m/z = 833$ (Т2-77) и 756 (Т2-154).

Наиболее характерные особенности в масс-спектре ТФБ-5 (основные пики – 306, 374, 428, 452, 455, 504, 530, 534, 606, 682, 910):

- отсутствуют неокисленные димеры и тримеры (т.е. такие, в которых фрагменты ТФБ соединены между собой только одной связью);
- присутствует пик конденсированного димера ($C_{48}H_{30}$, $M = 606.77$). Наличие такого соединения подтверждается “цепочкой”, характерной для деструкции: $606 \rightarrow 530 \rightarrow 454 \rightarrow 378$ (отрыв фрагмента с $m/z = 76$);
- присутствует пик тримера с двумя трибензильными фрагментами ($m/z = 911$, $C_{72}H_{46}$, $M = 911.17$). Это подтверждается сравнением теоретического масс-спектра (для брутто-формулы $C_{72}H_{46}$) с наблюдаемым; присутствием в спектре пика с $m/z = 455$ двухзарядного иона M^{2+} ; наличием “цепочек” дефрагментации.

В масс-спектрах и ТФБ-4 и ТФБ-5 обнаруживается пик иона с $m/z = 682$. Он формально может быть фрагментом тримера. Однако хроматограмма для пика показывает, что он практически исчезает до появления пика тримера. Можно полагать, что это еще один (наряду с димером и тримером) компонент. Возможный вариант – присоединение молекулы бензола к димеру.



Стрелкой указано дополнительное (к конденсированному димеру) фенильное кольцо. Это соединение имеет брутто-формулу ($C_{54}H_{34}$, $M = 682.87$). Теоретический спектр не противоречит экспериментальному, а в спектре присутствует также пик двухзарядного иона с $m/z = 381$. Наличие пиков 681 и 680 может указывать на процессы конденсации с участием этого соединения.

Характерные особенности в масс-спектре ТФБ-9 (230, 306, 382, 456, 458, 530, 564, 598, 632):

- наличие пика небольшой интенсивности димера ТФ ($m/z = 458$, сексифенил $C_{36}H_{26}$, $M = 458,61$); основным является пик конденсированного (с образованием трибензильного фрагмента) димера ($m/z = 456$ и 228 (M^{2+})), что подтверждается пиками ионов его хлорпроизводных с $m/z = 490$ (+Cl) и 524 (+ $2Cl$);
- наличие пиков хлорпроизводных смешанных димеров ТФ и ТФБ ($m/z = 564$ и 282 , M^{2+} , а также $m/z = 598$ и 632 соответственно);
- отсутствие в спектре димеров ТФБ с $m/z = 606$ – 610 .

Таким образом, из анализа масс-спектров продуктов реакции можно сделать следующие выводы.

1. Реакция образования конденсированной ароматики является основной и протекает очень быстро – неконденсированных продуктов (после вступления молекулы ТФБ в реакцию) в системе практически не остается. Более того, в опыте ТФБ-4 выделено большое количество непрореагировавшего мономера ТФБ; при этом в спектре присутствуют в основном конденсированные продукты.

2. Бензол не является полностью инертным и участвует в реакции, хотя и не образует олигофениленовых цепочек.

3. В заметной степени протекает хлорирование, в том числе мономеров.

Анализ масс-спектров указывает на наличие в продуктах окислительной дегидрополиконденсации димеров и тримеров с плоскими конденсированными трифениленовыми фрагментами. Известно, что система $AlCl_3$ – $CuCl_2$ весьма эффективна для получения высококонденсированных ароматических соединений [17, 18]. В этом случае становится понятным, почему в ИК-спектрах нет сколько-нибудь интенсивных полос 1,4-замещенных фенильных колец в области 800 – 840 cm^{-1} .

Строение продуктов конденсации ТФБ изучали методом ЯМР-спектроскопии. На образце ТФБ-10, который обладает наилучшей растворимостью из полученных продуктов, были подробно исследованы спектры ПМР и ЯМР ^{13}C в сравнении со спектрами мономеров и модельных соединений. Расчет теоретических спектров ПМР и ЯМР ^{13}C , а также экспериментальные данные для образца ТФБ-10, приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Данные ЯМР ^{13}C для конденсированного димера (расчет) и ТФБ-10

Номер атома	Химический сдвиг, м. д.	
	расчет	эксперимент для ТФБ-10
1	130.72	130.07
2	124.25	124.9
3	130.02	129.37
4	130.34	132.313
5	130.02	131.24
6	121.33	121.78
7	131.37	122.35
8	137.67	139.50
9	130.93	127.96
10	126.33	123.75
11	148.19	149.6
12	129.6	120.01
13	144.61	143.795
14	130.38	120.21
15	128.84	124.78
16	126.12	126*
17	127.37	127*
18	121.68	124.26
19	146.03	146.76
20	127.2	127*
21, 23	145.12	144.43
22	124.82	124.94
24	127.2	127.14*
25	138.25	137.79
26, 30	133.37	–
27, 29	130.52	130.65
28	130.51	–
31	145.92	144.6(?)
32, 36	129.8	128.56
33, 35	129.91	129*
34, 46	127.33	127*
37, 43	138.49	138.9
38, 42, 44, 48	128.23	128*
39, 41, 45, 47	127.43	127*

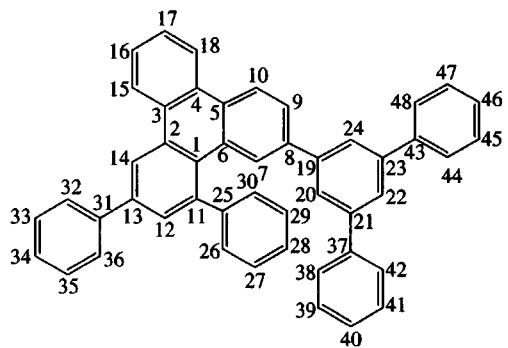
* Группа сигналов, точное отнесение не представляется возможным.

Таблица 4. Данные ПМР для конденсированного димера (расчет) и ТФБ-10

Номер атома	Химический сдвиг, м. д.	
	расчет	эксперимент для ТФБ-10
7	8.203	8.25
9	7.693	7.72
10	8.439	8.43
12	8.243	8.05
14	8.097	8.03
15	8.847	8.83
16	7.417	7.67
17	7.515	7.44
18	8.332	7.98
20, 24	7.713	7.80
22	7.742	—*
26, 30	7.241	7.19
27, 29	7.423	—*
28	7.379	—*
32, 36, 38, 42, 44, 48	7.586	7.56
33, 35, 39, 41, 45, 47	7.185	7.25

* Точное отнесение не представляется возможным.

Анализ ЯМР-спектров позволяет достоверно установить наличие в структуре продуктов конденсации трифениленовых фрагментов.



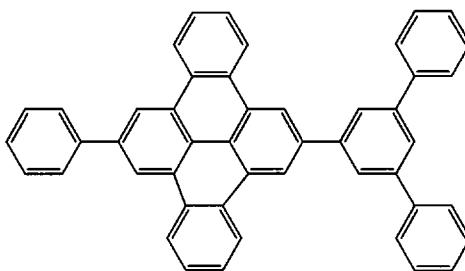
Отнесение подтверждается из ЯМР-экспериментов по методикам SHAS, HMQC, COSY, HMBC, а также данными литературы [19].

Общее представление о ходе реакции

Несмотря на то, что ТФБ весьма реакционноспособен, продукты его взаимодействия между собой еще более активны, так что простые димеры, тримеры практически не накапливаются.

Известно, что в условиях реакции Фриделя–Крафтса возможно изменение углеродного скелета, включая перегруппировку отдельных заместителей в ароматическом кольце в другие положения. В данном случае движущей силой такой миграции может служить высоковероятная в условиях синтеза реакция циклизации между соседними бензольными кольцами с образованием трифениленовых, дibenзпиреновых и других фрагментов [20].

Вероятнее всего, вначале образуется простой димер в *пара*-*пара*-положении, который затем превращается в *пара*-*ортого*-димер, быстро циклизующийся с образованием замещенного трифенилена. Возможно присоединение к центрально-му 1,3,5-замещенному фенильному кольцу; такой продукт будет циклизоваться в симметричное производное дibenзпирена.



Параллельно протекают реакции хлорирования и присоединения фенильных фрагментов (когда реакция проводится в бензоле, причем можно полагать, что присоединение легче протекает именно к конденсированному фрагменту). В случае использования мостиковых бифенилов активнее всего реагирует ДФМ (что определяется характером мостиковой группировки) – он встраивается в общую сильно конденсированную структуру. ДФА, ДФК реагируют значительно менее охотно (что видно по низкому выходу продукта). Терфенил участвует исключительно активно, но в результате реакция не останавливается на стадии “удлинения лучей” ТФБ, а терфенил перегруппировывается в иные положения с последующим образованием конденсированных ароматических фрагментов.

Фотолюминесценция

Исходный ТФБ и все продукты конденсации обладают заметной фотолюминесценцией. Спектры поглощения, возбуждения и фотолюминес-

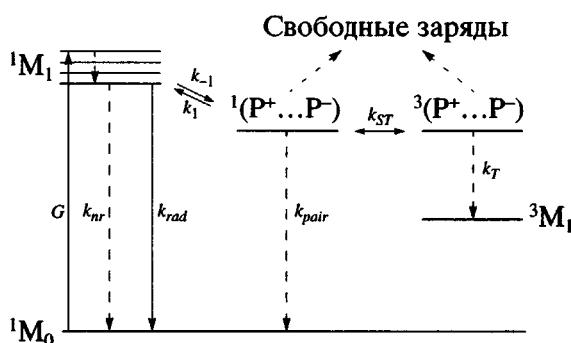
ценции для образца ТФБ-5 (соответственно слева направо) приведены на рис. 1. В ряду образцов ТФБ-6, ТФБ-7, ТФБ-4, ТФБ-5 наблюдается длинноволновый сдвиг спектра фотолюминесценции, причем в большинстве образцов имеется еще и плечо в длинноволновой области.

Данные по измерениям квантового выхода фотолюминесценции приведены в табл. 2. Там же приведен коэффициент, рассчитанный из ИК-спектров. Видно, что этот коэффициент удовлетворительно коррелирует с результатами по измерению квантового выхода соответствующих образцов, а также с общим пониманием того, что степень окисления продуктов с образованием конденсированных фрагментов (в соответствии с условиями реакции, включая температуру и количество окислителя) также возрастала в этом ряду.

Квантовый выход фотолюминесценции для образцов ТФБ-9 и ТФБ-10 составил 7 и 14% соответственно, что существенно ниже, чем для ТФБ-5. Это может быть связано с дополнительными безызлучательными потерями при вращении вокруг мостиковых связей.

Спиновый магнитный эффект на люминесценции ТФБ

Установлено, что магнитное поле увеличивает интенсивность фотолюминесценции ТФБ. Относительное изменение интенсивности люминесценции $\delta L/L$ составляет сотые доли процента, насыщается в магнитном поле менее 100 Гц и зависит от химического состава образца (табл. 2). Механизм влияния магнитного поля на процессы, связанные с люминесценцией ТФБ, может быть объяснен с помощью схемы.



Здесь $1M_0$ – основное синглетное состояние молекулы; $1M_1$ – электронно-возбужденное синглетное состояние молекулы; G – скорость генерации электронно-возбужденных синглетных состояний молекулы; k_{nr} – константа скорости безызлучательной дезактивации $1M_1$; k_{rad} – константа скорости фотолюминесценции $1M_1$; k_1 – константа скорости обра-

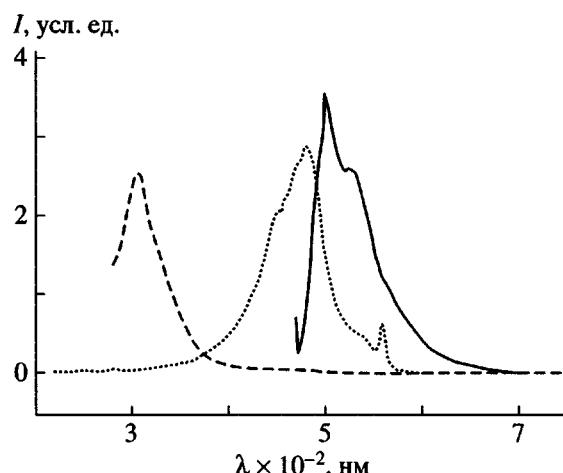


Рис. 1. Спектры поглощения, возбуждения и люминесценции (слева направо) образца ТФБ-5 (раствор в бензоле, концентрация $\sim 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{пер}} = 517$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм).

зования синглетного состояния пары зарядов (поляронной пары); k_{-1} – константа скорости рекомбинации поляронной пары; $^1(P^+ \dots P^-)$ – синглетное состояние поляронной пары; $^3(P^+ \dots P^-)$ – триплетное состояние поляронной пары; k_{ST} – константа скорости интеркомбинационного перехода; 3M_1 – молекулярное триплетное состояние (триплетный экзитон); k_{pair} – суммарная константа скорости всех процессов безызлучательной дезактивации поляронных пар; k_T – константа скорости генерации триплетных экзитонов.

Фотолюминесценция ТФБ содержит две компоненты, совпадающие по спектральным характеристикам и различающиеся по времени излучения. “Быстрая” фотолюминесценция L_{fast} происходит с характерным временем порядка времени жизни состояния 1M_1 , заселенного в результате прямого перехода из 1M_0 . “Замедленная” фотолюминесценция L_{del} возникает как излучательная дезактивация того же состояния 1M_1 , но заселенного в результате рекомбинации зарядов поляронной пары $^1(P^+ \dots P^-)$, образованной в результате переноса электрона между соседними полимерными цепями. Запрещенный по спину интеркомбинационный переход в триплетное состояние поляронной пары $^3(P^+ \dots P^-)$ может осуществляться благодаря сверхтонкому взаимодействию (СТВ) электронных и ядерных спинов [20, 21]. Зеемановское взаимодействие внешнего магнитного поля с электронным спином уменьшает роль СТВ, что приводит к уменьшению k_{ST} и, следовательно, к увеличению концентрации $^1(P^+ \dots P^-)$. Таким образом, внешнее магнитное поле увеличивает скорость

процесса ${}^1(P^+ \dots P^-) \xrightarrow{k_{-1}} {}^1M_1$ и тем самым – интенсивность рекомбинационной люминесценции L_{del} . Насыщение эффекта возникает, когда зеемановское взаимодействие становится существенно больше СТВ.

Доказательством того, что L_{del} возникает в результате геминальной рекомбинации зарядов, т.е. зарядов, возникших из единого центра, а не в разных точках объема образца, является экспериментально установленный факт отсутствия зависимости величины $\delta L/L$ от интенсивности возбуждающего света.

Амплитуда переменной составляющей δL "магниточувствительной" L_{del} измеряли синхронным детектором на частоте синусоидально модулированного магнитного поля (177 Гц) и затем нормировали на величину L и на амплитуду модуляции магнитного поля $\delta H = 5$ Гс. Полная интенсивность фотолюминесценции $L = L_{del} + L_{fast}$ измеряли с помощью вольтметра постоянного тока. Таким образом, фактически, регистрировали величину нормированной производной спинового магнитного эффекта $\frac{1}{L} \frac{\delta L}{\delta H}$ как функцию напряженности магнитного поля H . Для всех исследованных образцов зависимости L от H подобны и отличаются только по величине. Величина $\frac{1}{L} \frac{\delta L}{\delta H}$ для всех образцов достигает максимального значения в постоянном магнитном поле ~ 20 Гс.

Обнаруженная в данной работе корреляция между величиной $\frac{1}{L} \frac{\delta L}{\delta H}$ и квантовым выходом фотолюминесценции χ исследованных полимеров (табл. 2) может быть объяснена с помощью схемы и описана следующей системой уравнений:

$$L_{fast} = G \frac{k_{rad}}{k_{nr} + k_{rad} + k_1} \quad (1)$$

$$L_{del} = (n_{pair} k_{-1}) \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr} + k_1} \quad (2)$$

Здесь n_{pair} – концентрация поляронных пар ${}^1(P^+ \dots P^-)$:

$$n_{pair} \sim G \frac{k_1}{(k_{nr} + k_{rad} + k_1)(k_{-1} + k_{pair} + k_{ST})} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{L_{del}}{L_{fast}} &\sim \frac{k_1 k_{-1}}{(k_{rad} + k_{nr} + k_1)(k_{-1} + k_{pair} + k_{ST})} = \\ &= k_1 k_{-1} \tau_{ex} \tau_{pair}, \end{aligned} \quad (4)$$

где τ_{ex} – время жизни состояний 1M_1 :

$$\tau_{ex} = \frac{1}{k_{nr} + k_{rad} + k_1}, \quad (5)$$

τ_{pair} – время жизни поляронных пар ${}^1(P^+ \dots P^-)$:

$$\tau_{pair} = \frac{1}{k_{-1} + k_{pair} + k_{ST}} \quad (6)$$

Магнитное поле уменьшает величину константы k_{ST} [21], что приводит к увеличению времени жизни и, следовательно, к увеличению концентрации синглетных поляронных пар ${}^1(P^+ \dots P^-)$, а значит и к увеличению интенсивности рекомбинационной люминесценции на величину δL_{del} . Из уравнения (4) следует

$$\frac{\delta L_{del}}{L_{fast}} = k_1 k_{-1} \tau_{ex} \delta \tau_{pair} \quad (7)$$

Так как в органических твердых телах, как правило, интенсивность "замедленной" компоненты фотолюминесценции L_{del} намного меньше L_{fast} , для выполнения оценочных расчетов можно считать, что

$$\frac{\delta L_{del}}{L_{fast}} \approx \frac{\delta L_{del}}{L}, \quad (8)$$

где полная интенсивность фотолюминесценции $L = (L_{fast} + L_{del})$ и амплитуда модулированной компоненты "замедленной" фотолюминесценции δL_{del} – величины, измеряемые в эксперименте.

Квантовый выход люминесценции определяется как отношение интенсивности люминесценции L к интенсивности света G , возбуждающего полимер

$$\chi = \frac{L}{G} = \frac{k_{rad}}{k_{nr} + k_{rad} + k_1} = k_{rad} \tau_{ex} \quad (9)$$

Таким образом, магнитный спиновый эффект на люминесценции ТФБ пропорционален квантовому выходу люминесценции этих полимеров:

$$\frac{\delta L_{del}}{L} \sim \chi \quad (10)$$

Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. V. 347. P. 539.
2. Greenham N.C., Friend R.H. // Solid State Physics. 1995. V. 49. № 1. P. 2.

3. Kim Y.H., Webster O.W. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
4. Moore J.S. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1996. V. 1. № 6. P. 777.
5. Halim M., Pillow J.N.G., Samuel D.W., Burn P.L. // *Advanced Materials*. 1999. V. 11. № 3. P. 371.
6. Stocker W., Karakaya B., Schurmann B.L., Rabe J.P., Schluter A.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 31. P. 7691.
7. Reddinger J. L., Reynolds J. R. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 3. P. 479.
8. Berresheim A.J., Muller M., Mullen K. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. № 7. P. 1747.
9. Bar-Haim A., Klafter J. J. // *Luminescence*. 1998. V. 76. № 1. P. 197.
10. Kovacic P., Jones M.B. // *Chem. Rev.* 1987. V. 87. № 2. P. 357.
11. Parker C.A., Rees W.T. // *Analyst (London)*. 1960. V. 85. № 3. P. 587.
12. Галанин М.Д., Кутъенков А.А., Сморчков В.Н., Тимофеев Ю.П., Чижикова З.А. // *Оптика и спектроскопия*. 1982. Т. 53. № 4. С. 683.
13. Колесников Л.И., Шушин А.И., Коняев С.Н., Трибель М.М., Франкевич Е.Л. // *Хим. физика*. 1987. Т. 6. № 12. С. 1472.
14. Шишкина М.В., Тепляков М.М., Чеботарев В.П., Коршак В.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 27. № 7. С. 1510.
15. Kim Y.H., Webster O.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 11. P. 4592.
16. Wittig G., Lehmann G. // *Chem. Ber.* 1957. B. 90. S. 875.
17. Muller M., Mauermann-Dull H., Wagner M., Enkelmann V., Mullen K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. V. 34. № 15. P. 1583.
18. Hsing C.F., Jones M.B., Kovacic P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19. № 7. P. 973.
19. Urman Y.G., Teplykov M.M., Alekseeva S.G., Khotina I.A., Slonim I.Y., Korshak V.V. // *Makromol. Chem.* 1984. B. 185. № 1. S. 67.
20. Lawson D.D., Buess C.M. // *J. Org. Chem.* 1960. V. 25. № 2. P. 272.
21. Steiner U.E., Ulrich T. // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. № 1. P. 51.
22. Swenberg C.E., Geacintov N.E. // *Organic Molecular Photophysics* / Ed. Birks J. New York: Wiley, 1973. V. 1. Ch. 10.

The Influence of Conditions of Oxidative Dehydropolycondensation of Triphenylbenzene on the Structure and Luminescent and Magneto-optical Properties of Its Products

A. S. Shashkov*, A. G. Vitukhnovskii**, L. S. Lepnev**, E. L. Frankevich***,
M. M. Tribel***, V. M. Kobravinskii****, and S. A. Arnautov***

*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117924 Russia

**Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 53, Moscow, 117924 Russia

***Institute of Energy Problems of Chemical Physics,
Leninskii pr. 38, Moscow, 117977 Russia

****Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The process of oxidative dehydropolycondensation of 1,3,5-triphenylbenzene was studied, and the reaction conditions leading to the maximum yield of soluble products were determined. Oxidative processes afford products containing triphenylene, dibenzopyrene, and other fused aromatic moieties. The conduction of the reaction under more severe conditions leads to parallel enhancement of the photoluminescence quantum yield and magnetic spin effect as a consequence of increasing the proportion of fused moieties. The involvement of bridging groups in the structure of oligomers is responsible for additional nonradiative energy loss for rotation and, hence, for a decrease in the quantum yield.