

УДК 541(64+14):535.37

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ АДДЕНДАМИ¹

© 2001 г. Л. В. Виноградова*, В. Н. Згонник*, Д. А. Сыкманов**, Ю. Ф. Бирюлин**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 26.09.2000 г.

Принята в печать 06.12.2000 г.

Методом фотолюминесценции исследованы растворы в толуоле фуллеренсодержащих звездообразных ПС с дополнительными аддендами. Обнаружен сдвиг максимумов спектров фотолюминесценции по сравнению со спектром раствора фуллерена C_{60} в толуоле в область коротких длин волн. Установлено, что основная величина этого сдвига определяется количеством раскрытий двойных связей и происходящим при этом перераспределением электронной плотности на фуллерене. Дополнительный сдвиг, обусловленный присоединением аддендов к соседним с основными ПС-цепями углеродным атомам фуллерена, зависит от природы аддена и акцепторных свойств фуллеренового ядра.

ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к фуллеренам, как новым углеродным кластерам, в значительной степени поддерживается изучением фуллеренсодержащих материалов, в частности фуллеренсодержащих полимеров, представляющих потенциальный практический интерес. Введение фуллера в состав полимера приводит к появлению ряда необычных свойств продуктов. Например, изменяются закономерности перехода из одного фазового состояния в другое [1, 2], термодеструкция полимерного материала протекает по другому механизму [3, 4], меняется растворимость, обнаруживается электропроводность в пленках [5] или биологическая активность в растворах [6, 7] и т.п.

Включение фуллерена в состав полимера возможно несколькими способами, приводящими к образованию разнообразных фуллеренсодержащих полимерных структур. Так, фуллерен может быть элементом как основной цепи (структуры типа "ожерелье"), так и боковых групп полимерной цепи (графт-сополимеры), может служить узлом регулярных и нерегулярных сеток и соеди-

нять полимерные системы в конструкции очень сложной архитектуры. Одним из сравнительно простых типов фуллеренсодержащих полимеров являются фуллеренсодержащие ПС, представляющие собой звездообразные макромолекулы, где центром (ядром) служит молекула фуллерена C_{60} , а к ней привито контролируемое число ПС-цепей (лучей) с заданной ММ отдельного луча [3, 8–12]. В настоящее время фуллеренсодержащие ПС стали объектами особого внимания, поскольку к числу уже обнаруженных оригинальных свойств этих полимеров прибавилась возможность использования последних в качестве ограничителей лазерного излучения (лимиттеров) [13]. Свойства фуллеренсодержащих ПС в значительной степени обусловлены входящим в их состав фуллереном и изменением его электронной системы после присоединения полимерных лучей, поэтому изучение состояния фуллеренового ядра в фуллеренсодержащих ПС представляется особенно важным.

В настоящей работе проведены исследования растворов ряда фуллеренсодержащих ПС методом фотолюминесценции (ФЛ) с целью изучения влияния дополнительных органических аддендов на изменение величины энергетического зазора HOMO-LUMO фуллерена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование структуры и ММ звездообразных фуллеренсодержащих ПС с различным числом ПС-лучей, присоединенных к фулле-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33083а) и Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98076).

E-mail: melen@hg.macro.ru (Згонник Владимир Николаевич).

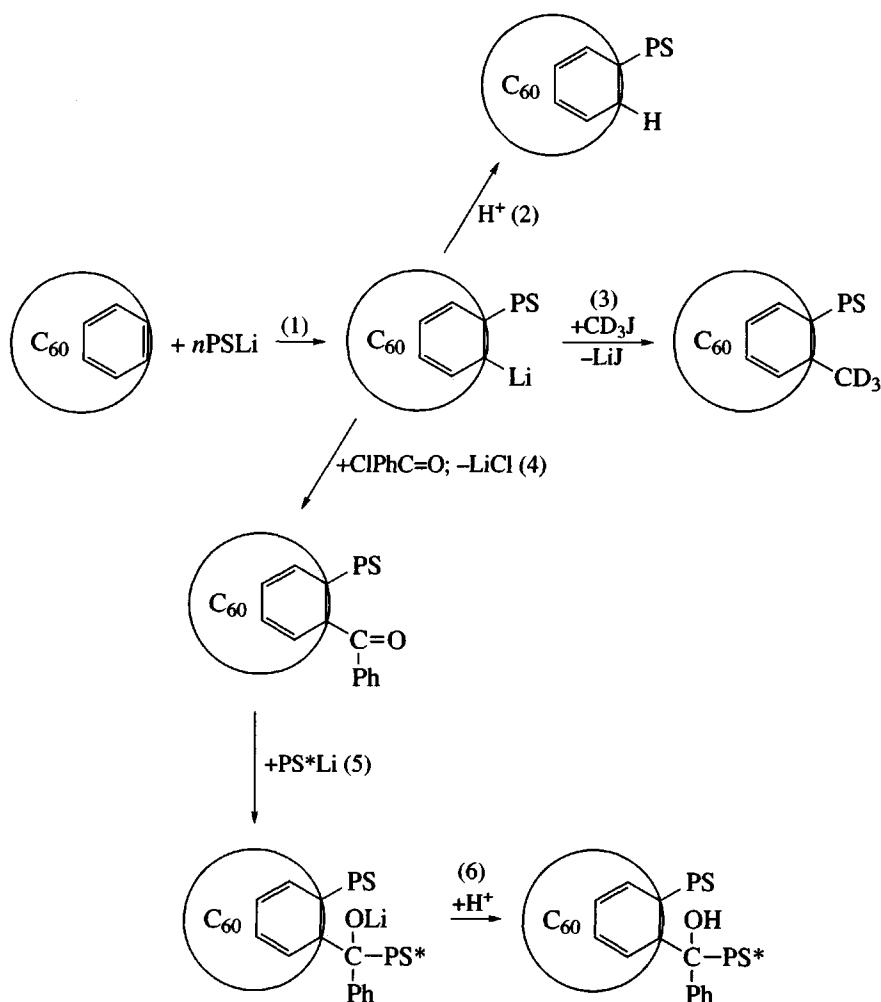
реновому ядру, и с дополнительными аддендами, описаны в работах [3, 10, 12]. В качестве полимеров-предшественников (лучей) использованы ПС с $M = 3.7 \times 10^3$ и 5.6×10^3 .

Исследования ФЛ проводили при 300 К с использованием дифракционного монохроматора МДР-2. Возбуждение осуществляли аргоновым лазером на длине волны 488 нм с выходной мощностью лазера порядка 100 мВт. Использовали модуляционную методику регистрации спектров ФЛ с синхронным фазовым детектированием. Лазерный луч модулировали по амплитуде на частоте 135 Гц и фокусировали на исследуемый объект, а возбуждаемое им рекомбинационное излучение, прошедшее через монохроматор, преобразовывали в электрический сигнал и усиливали фотоэлектронным умножителем и далее селективным усилителем на частоте модуляции с последующим детектированием фазовым детектором. Такой метод обработки существенно повышал отношение сигнал/шум и давал возможность зарегистрировать спектр ФЛ даже в случае наличия следов интегр-

ируемого вещества в образце. Далее сигнал с фазового детектора переводили в код схемой аналогового цифрового преобразователя, и он поступал в компьютер, где сохранялся на диске. Компьютерную обработку спектров ФЛ осуществляли с помощью пакета прикладных программ ORIGIN.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны фуллеренсодержащие ПС, представляющие собой макромолекулы звездообразного строения, где ядром служит молекула фуллера C_{60} , к которой присоединено различное число ПС-цепей ($n = 1-6$), а на соседнем с полимерной цепью углеродном атоме молекулы фуллера находятся дополнительный адденд. Метод основан на первоначальном взаимодействии "живущего" полимера стирола (полистириллития) с фуллереном с последующим замещением атома лития в продукте на дополнительный адденд за счет дальнейших реакций:



Реакция фуллерена с полистириллитием (1) протекает по механизму нуклеофильного присоединения за счет раскрытия двойных связей C=C на молекуле фуллерена. На один конец присоединяется ПС-цепь (PS), а на другой конец – атом лития (Li), который при дезактивации водой или спиртом замещается на атом водорода (реакция (2)). Количество присоединенных ПС-лучей задается соотношением фуллерен : “живой” полимер [3]. Хроматографический анализ и детальное исследование гидродинамических свойств полимеров-предшественников и звездообразных фуллерен-содержащих ПС [11, 12], синтезированных на их основе, показали, что молекулярные характеристики полученных полимеров соответствуют заданным параметрам. Разработанные нами методики позволяют осуществлять контроль за ММ полимера-предшественника (длиной отдельного луча), количеством присоединенных лучей и дополнительных аддендов [10], полидисперсностью и структурой конечного продукта.

Спектры ФЛ образцов фуллеренсодержащих ПС, где в качестве дополнительных аддендов служили атомы водорода, изучены в наших предшествующих работах [14–16]. Показано, что по мере увеличения числа лучей на молекуле C₆₀ происходит монотонный сдвиг максимума спектра ФЛ в сторону коротких длин волн. В первом приближении этот сдвиг прямо пропорционален числу присоединенных ПС-лучей и может быть описан эмпирической формулой $\Delta E = 0.04n$, где ΔE изменяется в эВ, а n – число присоединенных ПС-цепей [14–16]. Следует отметить, что проводили исследования рекомбинационного излучения только фуллерена C₆₀, поскольку ПС при возбуждении на длине волны 488 нм люминесценции не дает. Реперной характеристикой при анализе спектров образцов служил контрольный спектр фуллерена C₆₀ в толуоле с основным пиком в области 725 нм (1.7 эВ). Сдвиг максимума спектра ФЛ C₆₀ обусловлен смещением энергетических уровней его молекулярных орбиталей при раскрытии соответствующего числа связей C=C, поэтому уровни HOMO и LUMO, отвечающие за излучательные переходы, претерпевают сдвиги таким образом, что в итоге зазор между ними увеличивается. При этом возрастает и квантовый выход излучательной рекомбинации фуллерена, поскольку при раскрытии его двойной связи вследствие химической реакции, вносимые в электронную структуру C₆₀ возмущения снимают вырождение в уровнях HOMO и LUMO.

В настоящей работе была поставлена задача выяснить влияние дополнительного адденда на втором конце раскрытой двойной связи C₆₀ на измене-

ние структуры HOMO-LUMO фуллеренового ядра. Как и в предшествующих работах [14–16], изменения в спектрах ФЛ сопоставляли с положением максимума в контрольном спектре фуллерена C₆₀ (рис. 1, кривая 1). Для того, чтобы было возможно сравнивать спектры, концентрации растворов полимеров подбирали таким образом, чтобы обеспечить в растворе концентрацию фуллеренового компонента ~0.001 моль/л. В качестве дополнительных аддендов были выбраны два типа органических фрагментов – простейший углеводородный радикал (дейтерометил CD₃) и ПС-цепь, присоединяющаяся к молекуле фуллерена через группу (Ph)C(OH). Как показано на схеме (реакция (3)), присоединение CD₃, осуществлялось замещением атома лития в продукте реакции (1) при взаимодействии последнего с йодистым дейтерометилом. Присоединение дополнительных ПС-цепей (PS*) проводили в две стадии [10]. Вначале атомы лития в продукте реакции (1) были замещены на фенилкарбонильную группу по реакции с бензоилхлоридом (4), затем была проведена реакция этих функционализированных продуктов с новой порцией “живого” ПС другой ММ (реакция (5)). Таким образом, ко второму углеродному атому каждой раскрытой двойной связи был присоединен дополнительный адденд.

Для исследований использовали образцы фуллеренсодержащего ПС с различным числом первоначально присоединенных ПС-лучей. Известно, что фуллерен C₆₀, как сильный электроноакцептор, способен к шести одноэлектронным восстановлениям [17], поэтому максимальное число возможных присоединений по реакции нуклеофильного присоединения (1) не может превышать шести [18]. ПС-лучи присоединяются сферически симметрично вследствие раскрытия связей C=C на молекуле C₆₀ в положениях 6–6, находящихся в центрах граней куба, в который может быть вписана молекула фуллерена. Полученные шестилучевые фуллеренсодержащие ПС отличаются высокой полидисперсностью и практически не содержат непрореагировавших исходных реагентов [3, 10]. Варьирование числа лучей в сторону уменьшения их числа ($n \sim 2$) было обеспечено с помощью особых синтетических приемов (введением сильного электронодонорного агента [3]). В последнем случае образуется набор фуллеренсодержащих ПС с одним, двумя и четырьмя лучами с преобладанием основного двулучевого продукта. При осуществлении дополнительных реакций (замещение атома лития на группы CD₃ или PhC=O) структурные особенности фуллеренсодержащих ПС (количество ковалентных связей между молекулой фуллерена и ад-

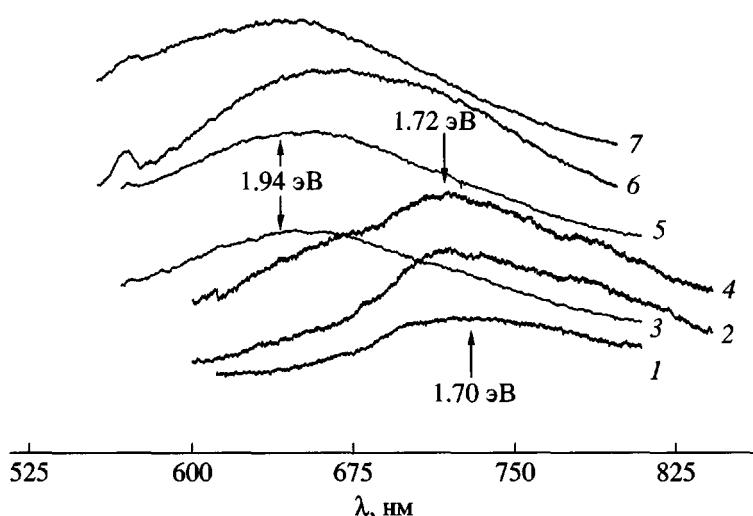


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции фуллерена C_{60} (1), фуллеренсодержащего ПС с 1, 2 и 4 (2, 4, 6) и 6 лучами (3, 5, 7) с H , CD_3 и $(Ph)C(OH)-PS^*$ дополнительными аддендами соответственно.

дендами) сохраняются. Это же относится и к продуктам присоединения дополнительных ПС-цепей (аддендов). Характеристики полимерных образцов приведены в таблице.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ фуллерена C_{60} (кривая 1) и двух образцов фуллеренсодержащих ПС с малым количеством лучей (кривые 2 и 4) с H - и CD_3 -аддендами (на рисунке не приведены относительные единицы интенсивности ФЛ, а также не введена поправка на спектральную чувствительность фотоумножителя, поскольку для наглядности кривые разнесены по шкале интенсивности. Квантовая эффективность излучательной рекомбинации в образцах различается на ~1 порядок (от первого к седьмому, см. таблицу), а спектральная чувствительность ФЭУ в этом диапазоне волн изменяется монотонно более чем на 20%). Оба спектра ФЛ фуллеренсодержащих ПС представлены кривыми с максимумом 1.72 эВ и двумя плечами в области коротких длин волн (1.76 и 1.86 эВ). Поскольку присоединение одного ПС-луча вызывает сдвиг максимума спектра ФЛ фуллерена на величину 0.04 эВ [14–16], коротковолновые максимумы на спектре можно отождествить с характеристиками двух- и четырехлучевых фуллеренсодержащих ПС. Спектры имеют одинаковые характеристические особенности и различаются лишь по интенсивности коротковолнового и длинноволнового фронтов, что может быть объяснено разным балансом амплитуд линий, формирующих их полную огибающую. Как было уже отмечено, фракционный состав образцов при за-

мене аддента не должен меняться, поэтому более высокая интенсивность коротковолнового плеча (1.86 эВ) спектра фуллеренсодержащего ПС с CD_3 -аддендами может быть приписана особенностям фракции (четырехлучевой фуллеренсодержащий ПС + 4 CD_3). Однако основной эффект в спектрах излучательной рекомбинации в обоих случаях вызван первоначальными актами разрыва двойных связей на фуллерене.

При аналогичном сопоставлении спектров четырехлучевых образцов фуллеренсодержащих ПС с H - и CD_3 -аддендами (кривые 3 и 5) наблюдается практическое совпадение спектральных характеристик обоих объектов. Это свидетельствует об одинаковом изменении энергии излучательных переходов в фуллереновых ядрах обоих образцов, связанном с нарушением электронной системы фуллерена C_{60} при раскрытии шести двойных связей. Влияние типа аддента в данном случае в заметной степени не обнаруживается. Напротив, замена четырех из шести H -аддендов в исходном четырехлучевом фуллеренсодержащем ПС на полимерный фрагмент, обладающий полярной группой (OH), расположенной сравнительно близко от молекулы фуллерена (через один углеродный атом, см. схему, реакции (5), (6)), приводит к заметным изменениям в спектре ФЛ соответствующего продукта (кривая 6). Изменяется соотношение интенсивностей коротковолновых и длинноволновых фронтов спектров ФЛ, и максимум смещается на ~0.03 эВ в высокоэнергетическую область. Наблюдаемый сдвиг существенно превышает по-

Структурные характеристики фуллеренсодержащих полистиролов

Образец, №	Количество ПС-лучей, присоединенных по реакции (1)	Дополнительный адденд
1 (C_{60})	—	—
2	1, 2, 4	H
3	6	H
4	1, 2, 4	CD_3
5	6	CD_3
6	1, 2, 4	(Ph)C(OH)-PS*
7	6	(Ph)C(OH)-PS*

грешность измерения (± 0.003 эВ), поэтому такой результат может рассматриваться как эффект второго порядка малости, т.е. на ~ 1 порядок ниже, чем в случае первоначального раскрытия шести двойных связей на фуллерене (более 0.2 эВ). Полученные данные свидетельствуют о сравнительно небольшом, но ощутимом влиянии ближайшего окружения в пределах каждой раскрытой двойной связи фуллеренового ядра на суммарное изменение его электронной плотности.

Еще более существенные изменения претерпевают спектры образцов фуллеренсодержащих ПС с малым количеством лучей при замене всех H-аддендов на содержащие полярную группу полимерные фрагменты (кривые 2 и 7). Наблюдается очень существенный сдвиг максимума ФЛ в высокоэнергетическую область (на 0.14 эВ), что сопоставимо с энергетическим сдвигом в результате раскрытия трех-четырех связей C=C на фуллерене. Отметим, что для образцов фуллеренсодержащих ПС с малым количеством лучей существовала принципиальная возможность раскрытия новых связей C=C на фуллерене по реакции с дополнительной порцией "живущего" полимера, однако условия эксперимента и детальный хроматографический [10] и седиментационно-диффузионный анализ синтезированных фуллеренсодержащих ПС этого не подтверждает. Таким образом, наблюдаемый в последнем случае энергетический сдвиг в спектре ФЛ можно отнести к влиянию ближайшего к фуллереновому ядру окружения.

Анализ результатов, полученных в настоящей работе, показывает, что присоединение дополнительных аддендов к фуллеренсодержащим ПС может оказывать влияние на электронную систе-

му фуллеренового ядра, что проявляется в изменениях спектров ФЛ. Степень этого воздействия явно находится в зависимости как от природы дополнительного адденда, так и от исходного состояния электронной системы фуллеренового ядра (до присоединения дополнительных аддендов). Оно может быть мало ощутимым (например, как в случае замены H-аддендов на CD_3 -группы в шестилучевых ПС), может быть эффектом второго порядка малости, а может быть сопоставимым с результатом разрыва нескольких двойных связей на фуллерене. Так, в случае шестилучевых фуллеренсодержащих ПС фуллереновое ядро уже подвергнуто максимально возможному воздействию по реакции с таким нуклеофильным агентом, как полистириллитий (реакция (1)). При этом молекула фуллерена получила дополнительно 12 обобществленных с аддендами электронов. Адденды типа CD_3 могут обеспечить лишь слабый положительный индукционный эффект, который может быть не ощутим для молекулы фуллерена с пониженной акцепторной способностью. Первоначально присоединенные ПС-лучи также подают электронную плотность на ядро вследствие индукционного эффекта. Таким образом, действие и ПС-лучей, и CD_3 -аддендов направлено в сторону C_{60} . В случае полимерных аддендов, соединенных с фуллереновым ядром через группу (Ph)C(OH), атом кислорода смещает электронную плотность с соседних углеродных атомов, т.е. оказываемый эффект имеет противоположный характер. Это, по видимому, является причиной заметного сдвига максимума спектра ФЛ (эффект второго порядка малости).

В случае фуллеренсодержащих ПС с малым количеством лучей акцепторные свойства фуллеренового ядра остаются весьма высокими. В соответствии с фракционным составом фуллеренсодержащих ПС в образце содержатся макромолекулы с фуллереновыми ядрами, получившими по реакции (1), два, четыре и восемь обобществленных с аддендами электронов. Пока неизвестно, какова избирательная акцепторная чувствительность таких ядер по отношению к электронодонорным возможностям дополнительных аддендов. Однако совершенно ясно, что доля электронной плотности, подаваемая на фуллереновое ядро за счет индукционного эффекта CD_3 -групп, не оказывает существенного влияния на электронное состояние ядра. Напротив, в случае полимерных аддендов с полярной группой электронная система фуллеренового ядра претерпевает существенные изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Sysel P., Zgonnik V.N. // J. Non-Crystalline Solids. 1998. V. 235–237. P. 476.
2. Bershtein V.A., Egorov V.M., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. V. 59. P. 23.
3. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
4. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 19.
5. Алешин А.И., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Згонник В.Н., Макарова Т.Л., Меленевская Е.Ю., Миронков Н.Б., Михеев В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 23. С. 64.
6. Bensasson R.V., Bienvenue E., Dellinger M., Le Seta P. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 13. P. 34.
7. Kisilev O.I., Kozeletskaya K.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Kever J.J., Klenin S.I., Zgonnik V.N., Dumpis M.A., Piotrovsky L.B. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. Science and Technology. Molecular Materials. 1998. V. 11. P. 121.
8. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьев И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е.,
- Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
9. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
10. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 213.
11. Weber V., Duval M., Ederle Y., Mathis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5. P. 839.
12. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
13. Janot J.M., Eddaoudi H., Seta P., Ederle Y., Mathis C. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 103.
14. Aleshin A.N., Biryulin Yu.F., Mironkov N.B., Sharanova L.V., Fadeeva E.N., Zgonnik V.N. // Fullerene Sci. and Techol. 1998. V. 6. № 3. P. 545.
15. Бирюлин Ю.Ф., Вихнин В.С., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 1. С. 188.
16. Бирюлин Ю.Ф., Лебедев В.Т., Миков С.Н., Орлов С.Е., Сыкманов Д.А., Шаронова Л.В., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 10. С. 176.
17. Xie Q., Perez-Cordero E., Echogoyen L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 10. P. 3978.
18. Dictel E., Hirsch A., Zhon J., Riecker A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1998. № 6. P. 1357.

Photoluminescence Spectra of Star-Shaped Fullerene-Containing Poly(styrenes) with Additional Addends

L. V. Vinogradova*, V. N. Zgonnik*, D. A. Sykmanov**, and Yu. F. Biryulin**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

Abstract—Toluene solutions of star-shaped fullerene-containing poly(styrenes) with additional addends were studied by the method of photoluminescence. It was shown that maxima in the photoluminescence spectra shift to shorter wavelengths compared to the spectrum of a toluene solution of C₆₀ fullerene. It was demonstrated that the magnitude of this shift is determined by the quantity of opened double bonds and is associated with the redistribution of electron density on fullerene. An additional shift related to the attachment of addends to the carbons of fullerene which are adjacent to the main chains of polystyrene is affected by the nature of the used addend and the acceptor properties of a fullerene core.