

Влияние супрамолекулярного упорядочения на фотофизические свойства полиамидинов

© Е.Л. Александрова[¶], М.Е. Компан, М.М. Дудкина*, А.В. Теньковцев*, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 ноября 2003 г. Принята к печати 24 ноября 2003 г.)

Выполнено исследование светочувствительных и люминесцентных свойств некоторых материалов класса полиамидинов, способных к супрамолекулярному упорядочению. Показано, что в зависимости от молекулярного строения полимера эффективность люминесценции полиамидинов может более чем в 3 раза превышать интенсивность люминесценции широко используемых органических люминесцирующих полупроводников — полифениленвиниленов. Высказано предположение, что указанный эффект обусловлен способностью полиамидинов к формированию супрамолекулярных структур с π - n -H-сопряжением.

1. Введение

Впервые термин „супрамолекулярные структуры“ был введен Леном в 1978 г. и определен как „сложные образования, которые являются результатом спонтанной ассоциации двух или более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами“ [1]. Ранее нами было показано, что полиамидины благодаря формированию таких структур способны проявлять фотопроводящие свойства [2] и обеспечивать эффективный транспорт свободных носителей заряда (подвижность носителей заряда на уровне 10^{-4} см²/Вс [3]), что сравнимо со свойствами полисопряженных за счет (π - π) взаимодействий полифениленвиниленов (ПФВ) (polyphenylene vinylene—PPV). В отличие от последних полиамидины (ПА) не являются полисопряженными полимерами, но способны за счет системы межмолекулярных водородных связей между амидиновыми группами [2] к эффективному связыванию с образованием линейных и циклических супрамолекулярных структур, например, таких, как показано на рис. 1, *a*, *b*. При этом можно полагать, что в подобных системах возможно возникновение π - n -H-сопряжения за счет π -электронов связи углерод—углерод, неподеленной пары атомов азота и водородной связи.

Хорошо известно [1], что возникновение супрамолекулярных ансамблей может приводить к изменению свойств соединений в основном и возбужденном состояниях по сравнению со свойствами индивидуальных молекул. При этом кооперативный характер процесса сопровождается в ряде случаев проявлением новых фотофизических свойств. В подобных системах может происходить целый ряд процессов, например перенос энергии возбуждения, фотоиндуцированное разделение зарядов и т.п., что обычно не реализуется в других случаях.

Возникновение системы межцепных водородных связей в пленках ПА приводит к возникновению квази-

сопряженной системы (рис. 1, *a*), причем наличие неподеленной пары на атоме азота иминиевой группы, участвующей в образовании водородной связи, позволяет рассматривать электронную структуру квазисопряженных систем как аналогичную структуре ПФВ. Наличие в мономерном звене ПА атома азота и донорных фрагментов (олигометиленовых и дифенилметановых) с меньшими потенциалами ионизации, чем фрагменты, включенные в ПФВ [4], позволяет предполагать, что класс полиамидиновых полимеров может обладать еще большими светочувствительностью, фотопроводимостью и т.д.

Кроме того, высокая основность амидиновых групп дает возможность получать как ионные комплексы указанных полимеров с низкомолекулярными соединениями — донорами или акцепторами электронов, так и с до-

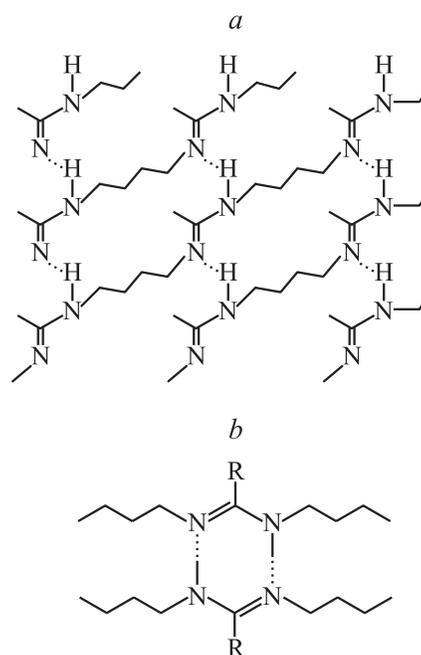


Рис. 1. Супрамолекулярные структуры полиамидинов: *a* — линейная, *b* — циклическая.

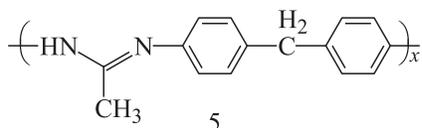
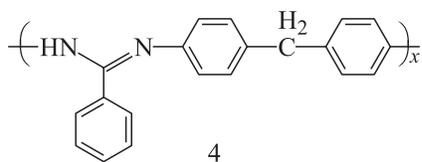
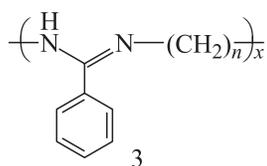
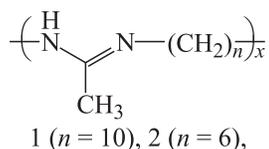
[¶] E-mail: 15lab@hg.macro.ru

пантами, образующими комплексы за счет невалентного связывания. Такие модификации позволяют изменять фотофизические свойства молекулярных ансамблей за счет протекания в цепях составляющих их макромолекул процессов переноса заряда в результате образования сетчатых водородносвязанных систем с фрагментами, обладающими значительным π -сопряжением (рис. 1, b). Возможность введения за счет комплексообразования в матрицу полиамидинов молекул хромофоров, обладающих высокими квантовыми выходами люминесценции, расширяет диапазон и эффективность фотофизических процессов, что необходимо для создания на их основе электролюминесцентных устройств.

Цель настоящей работы состоит в исследовании люминесцентных свойств полиамидинов различной структуры в сравнении с аналогичными характеристиками полифениленвиниленов и выявлении особенностей фотофизических процессов, возникающих вследствие различий в π - π и π - n -H системах сопряжений.

2. Объекты исследования

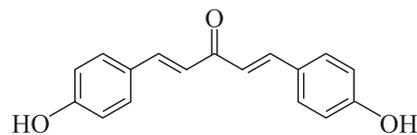
Исследование выполнено на серии полиамидинов, различающихся как строением основной цепи, так и типом заместителей в амидиновом фрагменте. Далее приведены структурные химические формулы изученных полимеров:



Выбор этих структур определяется, с одной стороны, возможностью рассмотрения влияния группы замещения (метил, фенил) и, соответственно, изменения силы водородных связей на фотофизические свойства комплек-

сов. В частности, систематическое увеличение числа π -сопряженных фрагментов, приводящего к переносу электрона между нековалентно связанными элементами цепи, позволит установить влияние данного фактора на фотопроводимость системы в целом.

Для проверки возможности модификации оптических свойств полиамидинов использовалось встраивание в структуру ПА мономерного фрагмента (1,5-ди(4-оксифенил)пента-1,4-диен-3-он):



Выбор данного соединения в качестве добавки определялся наличием в данном фрагменте развитой цепи полисопряженных связей для обеспечения переноса возбуждения от оптически активных орбиталей допанта к основной сетке супрамолекулярных связей.

1,5-ди(4-оксифенил)пента-1,4-диен-3-он был синтезирован по описанному ранее методу [5]. Синтез полимеров проводился по методу [6].

Комплексы полимеров были получены смешением растворов полиамидинов с растворами допантов в этаноле. Из полученных растворов методом полива на вращающейся подложке (3000 об/мин, 30 с) отливали пленки, которые подвергали сушке в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Толщина пленок составляла 1–2 мкм.

3. Методика измерений

Измерения квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполнены в электрофотографическом режиме в квазиэнергетическом спектре с средней плотностью потока фотонов $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ по методике [7,8] в области спектра 400–900 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2-1.0)E_0$, где E_0 — предельная напряженность поля для данного материала. Измерения выполнены при температуре ниже температуры стеклования полимеров, при которой, как показано ранее [2] для полимеров 4 и 5, вследствие разрушения супрамолекулярных структур резко изменяются фоточувствительные свойства.

Спектры поглощения исследовавшихся полимеров регистрировались на спектрофотометре СФ-20.

Спектры люминесценции измерены при возбуждении светом азотного лазера с длиной волны 337 нм, длительностью импульса 6–8 нс. Регистрация осуществлялась в течение времени послесвечения 1 мкс после импульса возбуждения, при $T = 300 \text{ К}$, что также ниже температур стеклования данных полимеров.

4. Результаты и их обсуждение

Измерение спектров поглощения исследованных полимеров показало, что длинноволновой край поглощения смещается в область меньших энергий по мере увеличения степени π -сопряжения в мономерном звене. В серии полимеров 1, 3, 4, 5 положение длинноволнового края спада оптического поглощения в области электронных переходов приходится на 300–400 нм, причем наибольший сдвиг в большие длины волн наблюдается для полимера 4, содержащего три фенильных кольца. В спектрах поглощения пленок исследованных полиамидинов в видимой области спектра наблюдались также малоинтенсивные длинноволновые максимумы, отсутствующие в спектрах растворов полимера в этаноле. Появление этих полос можно приписать запрещенным переходам в квазисопряженной системе водородносвязанных амидиновых групп (рис. 1), существование которой в растворе протонного растворителя, в частности этанола, невозможно. Аналогичные запрещенные полосы поглощения получаются при расчете электронных структур сходных молекул стандартным расчетным методом ZINDO/S [9].

Спектры светочувствительности $S_{0,1}(\lambda)$ полиамидинов приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что для полимеров 1–3 светочувствительность $S_{0,1}(\lambda)$ монотонно уменьшается от $2 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^3$ см²/Дж при увеличении λ с 400 до 950 нм (рис. 2, кривые 1–3). Для полимеров 4 и 5 (кривые 4, 5) $S_{0,1}(\lambda)$ составляет величину порядка 10^5 см²/Дж в области $\lambda < 550$ нм и затем заметно снижается с увеличением λ . В отличие от спектров светочувствительности спектр квантового выхода фотогенерации носителей заряда $\eta(\lambda)$ практически не изменяется в видимой области спектра и монотонно уменьшается при $\lambda > 850$ нм. Величина η увеличивается в ряду полимеров 2–1–3–5–4, что коррелирует со степенью сопряжения и, как и следовало ожидать, увеличивается по мере роста числа ароматических фрагментов (таблица). Спектры светочувствительности ПФВ (рис. 2, кривая 6), не образующего супрамолекулярных структур, характеризуются светочувствительностью на уровне 10^5 см²/Дж за счет более сильного поглощения

Зависимость относительной величины квантового выхода носителей заряда (η/η_0) от числа электронов в системе сопряжения полиамида

Полимер	Число ароматических фрагментов в мономерном звене	Положение максимума поглощения (эВ)	η/η_0
1	0	5.86	1.0
2	0	5.86	1.1
3	1	5.01	0.85
4	3	3.86	4.0
5	2	4.10	2.3

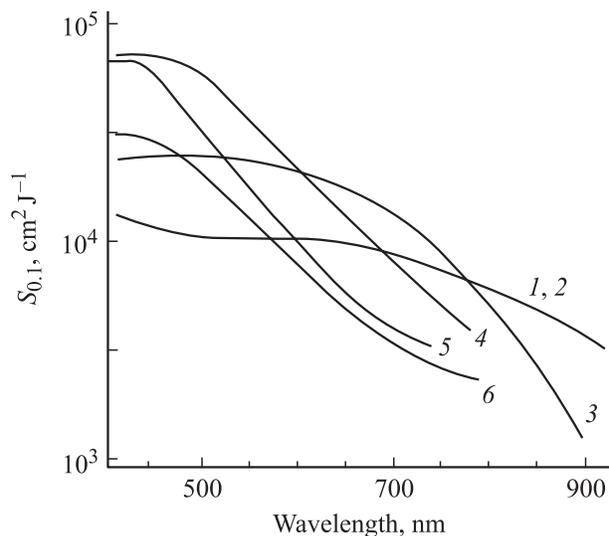


Рис. 2. Спектры светочувствительности полиамидинов: 1 — полимер 1, 2 — полимер 2, 3 — полимер 3, 4 — полимер 5, 5 — полимер 4, 6 — ПФВ.

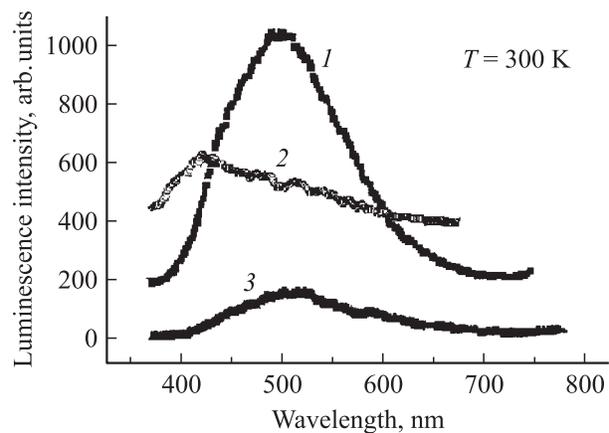


Рис. 3. Спектры люминесценции полиамидинов: 1 — полимер 5, 2 — полимер 1, 3 — полимер 4. Кривые на рисунке разнесены для ясности по вертикали на 200 единиц шкалы.

в области спектра $\lambda < 520$ нм и величиной квантового выхода на уровне $(3-10) \cdot 10^{-2}$, т.е. сравнимым с η для ПА.

Спектры люминесценции исследованных образцов ПА представлены на рис. 3. Видно, что спектр люминесценции полимера 1 имеет максимумы около 420 нм, а полимеров 4 и 5 — при 500 нм. Спектр люминесценции полимера 2 сходен со спектром для 1. Уменьшение энергии максимума люминесценции при переходе от полимеров 1–2 к 4–5 коррелирует с положением полосы электронного поглощения. Наблюдающийся сдвиг в обоих случаях может быть объяснен увеличением длины цепи сопряжения, вследствие увеличения числа ароматических заместителей в мономерном звене полиамида, и существенным уменьшением потенциала ионизации [4]. Можно также отметить, что разность

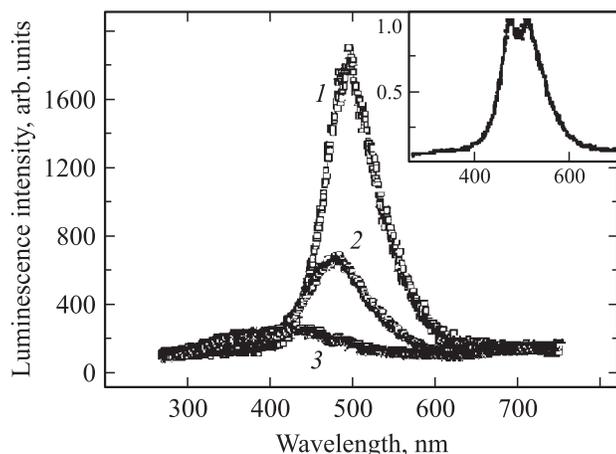


Рис. 4. Спектры люминесценции полимера 1, легированного хромофором (1,5-ди(4-оксифенил)пента-1,4-диен-3-он): 1, 2 — спектры для различных точек образца, 3 — люминесценция ПФВ при том же уровне поглощенного возбуждения. На вставке — пример спектра люминесценции того же материала при большой интенсивности возбуждения, на котором наблюдается изменение контура линии — выжигание спектрального провала.

энергий максимумов $I(\lambda)$ для полимеров 1, 2 и 4, 5, равная ~ 0.7 эВ, соответствует разности потенциалов ионизации олигометиленового и дифенилметанового фрагментов, приведенных в [4].

В связи с этим можно предположить, что положение и интенсивность полос люминесценции исследуемых объектов определяется не столько химическим строением мономерного звена полимера и длиной системы π -сопряжения, сколько кооперативным поглощением—испусканием ансамбля супрамолекулярных структур с системой π - n -H-сопряжения, возникающих при упорядочении системы в результате формирования сетки водородных связей между функциональными группами, содержащими атомы азота. Введение фенильного заместителя в амидиновую группу 4 по сравнению с группой 5 стехиометрически неблагоприятно для формирования линейной системы водородных связей. Это приводит к снижению эффективности процесса люминесценции, несмотря на увеличение длины π -сопряжения, что является дополнительным свидетельством в пользу определяющей роли π - n -H-сопряжения в реализации эффекта.

Следует отметить, что эффективность люминесценции полимера 5 более чем в 3 раза (при сравнимой мощности возбуждения) превышает эффективность свечения ПФВ (рис. 3, кривая 1) и не зависит от типа подложки (SiO_2 , Si, ITO).

Введение в полимер 1 хромофора с максимумом поглощения при 374 нм приводит к смещению максимума люминесценции в длинноволновую область спектра с 420 до 500 нм (рис. 4, кривая 2) и увеличению интенсивности люминесценции до уровня, в несколько

раз превышающего уровень для ПФВ при эквивалентной интенсивности возбуждения. Исследование зависимости характера спектров люминесценции от толщины показали, что с увеличением толщины слоя полимера максимум смещается в область больших длин волн, что, возможно, является следствием агрегации молекул красителя. Кроме того, на образце полиамидина (1) с указанным выше хромофором при имевшейся мощности возбуждения порядка $10^3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ наблюдались нелинейные явления, в частности выжигание спектрального провала в люминесцентной полосе (см. вставку на рис. 4). Последнее наблюдение указывает на большие времена жизни возбужденных состояний хромофора, что косвенно свидетельствует о низкой скорости безызлучательной рекомбинации возбуждения в данном молекулярном фрагменте.

Таким образом, по измерению светочувствительности исследованных образцов полиамидинов можно с уверенностью сказать, что наблюдающаяся фоточувствительность и ее зависимость от структуры материала обусловлены наличием супрамолекулярной структуры, образующей сетку π - n -H-связей, обеспечивающую электропроводность с подвижностью зарядов на уровне $10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}$. С другой стороны, наличие заметной люминесценции показывает, что возможность переноса фотовозбужденных носителей по полимерной цепи не приводит к интенсивным процессам безызлучательной рекомбинации. Кроме того, удалось продемонстрировать возможность модификации люминесцентных свойств полиамидина введением допанта— хромофора (1,5-ди(4-оксифенил)пента-1,4-диен-3-он). Напомним, это обеспечивало сдвиг максимума полосы на 80 нм и увеличение интенсивности в несколько раз. Все это позволяет заключить, что ПА обладают достаточной электропроводностью и по своим люминесцентным свойствам на уступают ПФВ. Это дает основание рассматривать полиамидины как перспективный класс материалов для реализации органических оптоэлектронных устройств.

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев. ФТП, **37**, 282 (2003).
- [2] Е.Л. Александрова, Л.П. Казакова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев. Тез. докл. III Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб., 2002) с. 107.
- [3] J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry* (N.Y.—Basel—Cambridge—Tokyo, 1998).
- [4] Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев. *Энергия разрыва химической связи* (М., Химия, 1974).
- [5] A.V. Tenkovtsev, A.V. Yakimansky, M.M. Dudkina, V.A. Lukoshkin, H. Komber, L. Haussler, F. Boehme. *Macromolecules*, **34** (20), 7100 (2001).
- [6] F. Boehme, C. Klinger, H. Komber, L. Hausser, D. Jehnichen. *J. Polym. Sci.*, **36**, 929 (1997).

- [7] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [8] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64** (5), 1047 (1988).
- [9] <http://www.chemistry-software.com/molecmod.htm>

Редактор Л.В. Беляков

Supramolecular ordering effect on photophysical properties of polymers

E.L. Alexandrova, M.E. Kompan, M.M. Dudkina,
A.V. Tenkovtsev*, E.I. Terukov*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

Abstract Photosensitive and luminescent properties have been investigated on some polyamidines capable to supramolecular ordering. As a function of the molecular structure, luminescence efficiency of polyamide is found three times more than that for widely used organic luminescent semiconductors such as polyphenylenevinilenes. It is supposed that the effect observed is caused by the ability of polyamidines to form a supramolecular structures with the π - n -H conjugation.