

УДК 539.89; 54.03; 547.677

А. А. Политов^{1,2}, А. П. Чупахин²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия
E-mail: politov@solid.nsc.ru

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: gchem@fen.nsu.ru

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕНАНТРЕНА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГА *

Проведены исследования кристаллического фенантрена с помощью оптической микроскопии и люминесцентной спектроскопии в алмазных наковальнях при давлении до 5,0 ГПа с одновременным сдвигом наковальни. Показано, что при высоком давлении спектры люминесценции фенантрена обратимо изменяются, подобно ранее исследованному антрацену: полоса смещается в длинноволновую область, уменьшается интенсивность, исчезает колебательная структура. В отличие от антрацена димеризации (и иных необратимых превращений) фенантрена при одновременном воздействии высокого давления и сдвига не наблюдается.

Ключевые слова: фенантрен, антрацен, высокое давление, сдвиг, механохимия, димеризация, люминесценция.

Введение

Димеризация кристаллического антрацена при высоком давлении и сдвиге [1] является удобной модельной реакцией для изучения механизма механохимических реакций синтеза. На основании квантово-химических расчетов энергетике [2] нами предложен механизм механохимической реакции, состоящий в том, что давление порядка 10 кбар в молекулярных кристаллах позволяет преодолевать активационный барьер, разделяющий две изолированные молекулы антрацена и димер, равный 55 ккал/моль. В то же время механохимическая димеризация антрацена остается уникальной системой, и важно найти другие подобные примеры. Фенантрен имеет тот же состав $C_{14}H_{10}$ и относится к классу трициклических конденсированных ароматических соединений, но имеет отличное от антрацена строение. По данным [3], для фенантрена характерна экситонная люминесценция, тогда как для антрацена – эксимерная [4]. Изучено влияние давления на спектры поглощения и люминесценции кристалличе-

ского фенантрена: при давлении более 1,8 ГПа механизм люминесценции меняется со свободных экситонов на собственные ловушки [4]. Однако исследования фенантрена при одновременном воздействии высокого давления и сдвига не проводилось. Цель работы – исследовать поведение фенантрена при тех же условиях, в которых наблюдается димеризация антрацена (давление ~ 2–3 ГПа и сдвиг наковален относительно друг друга).

Методика эксперимента

Для экспериментов использовали алмазные наковальни со специальным устройством конструкции А. А. Политова и Б. А. Фурсенко, позволяющие сжимать образец до 5 ГПа с одновременным сдвигом посредством вращения нижней наковальни вокруг своей оси [1]. Сжатие производили без запирающей прокладки, поэтому давление в образце не являлось гидростатическим. Образец под давлением имеет форму чечевицы около 700 мкм в диаметре с толщиной 5–20 мкм. Спектры люминесценции *in situ* регистриро-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00879а).

вали с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-6 производства ЛОМО, Санкт-Петербург. Возбуждение люминесценции осуществлялось полосой излучения $\lambda = 365$ нм, вырезаемой светофильтрами из полосы излучения ртутной лампы. Конструкция микроскопа-спектрофотометра позволяла регистрировать спектры люминесценции с пространственным разрешением 10–100 мкм; выбор участка образца под высоким давлением для съемки спектра люминесценции контролировали визуально под окуляром микроскопа. Поликристаллический фенантрен, на котором были проведены эксперименты, предварительно очищали методом сублимационной перегонки под вакуумом.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведен совпадающий с литературными данными [5] спектр люминесценции исходного фенантрена при атмосферном давлении, на котором хорошо

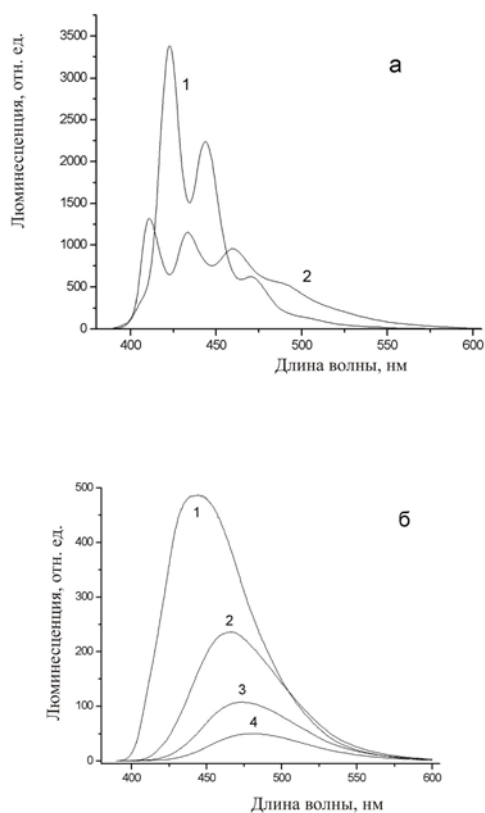


Рис. 1. Спектры люминесценции: *a* – сравнение исходных антрацена (1) и фенантрена (2); *b* – изменение спектра фенантрена с увеличением давления (1 – 2,4; 2 – 3,2; 3 – 4,0; 4 – 5,0 ГПа)

видна колебательная структура в сравнении со спектром антрацена. Увеличение давления без сдвига наковален относительно друг друга приводит к изменениям спектра (рис. 1, *b*): максимум и центр масс полосы поглощения смещается в длинноволновую область, уменьшается интенсивность, исчезает колебательная структура. Эти изменения аналогичны изменениям люминесценции антрацена при высоком давлении [1; 6]. При разгрузке камеры и возвращении к атмосферному давлению восстанавливается исходный спектр – так же, как это наблюдалось для антрацена [1].

Визуально также фиксируется, что с увеличением давления на фоне голубой люминесценции фенантрена (рис. 2, *a*) появляется зеленая и даже желтая окраска (рис. 2, *b*). Изменение окраски фиксируется почти во всем объеме образца (рис. 2, *b*, *в*). Подобное изменение спектров люминесценции при увеличении давления наблюдалось ранее для антрацена [1], что связывалось с образованием и люминесценцией эксимеров.

При одновременном воздействии высокого давления и сдвига наковальни происходит тушение люминесценции, заметное как по потемнению центральной части образца (рис. 2, *в*), так и по уменьшению интенсивности в спектре. Интенсивность люминесценции падает с увеличением величины сдвига (рис. 3, *a*). Для антрацена, как нами было показано, необратимое исчезновение люминесценции обусловлено димеризацией, которая разрушает исходную сопряженную систему связей, что смещает поглощение в коротковолновую область, характерную для изолированного бензольного кольца. В этом случае полоса возбуждения с $\lambda = 365$ нм не попадает в полосу поглощения диантрацена, и люминесценция в области 400–600 нм не наблюдается [1]. Воздействие давления и сдвига на антрацен приводит к необратимому образованию димеров, более того, выход димеризации увеличивается с ростом величины сдвига. Однако поведение фенантрена при сдвиге отличается от поведения антрацена – при полной разгрузке наковален после воздействия давления и сдвига люминесценция восстанавливается (рис. 2, *г*, *3, б*), из чего можно сделать вывод о том, что димеризации фенантрена в указанных условиях (давление 2–5 ГПа, сдвиг посредством вращения ниж-

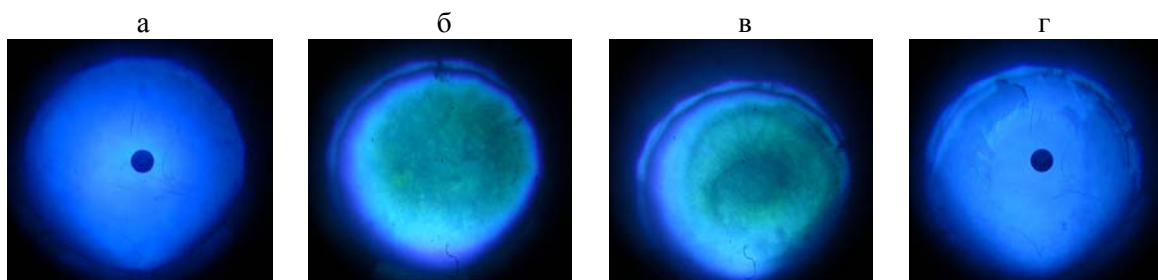


Рис. 2. Микрофотографии люминесценции фенантрена: а – исходный; б – при давлении 3,0 ГПа; в – давление 3,0 ГПа + сдвиг 60° ; г – после воздействия давления и сдвига и разгрузки (темный кружок в центре кадров а и г показывает расположение той части образца, с которой фиксировался спектр люминесценции)

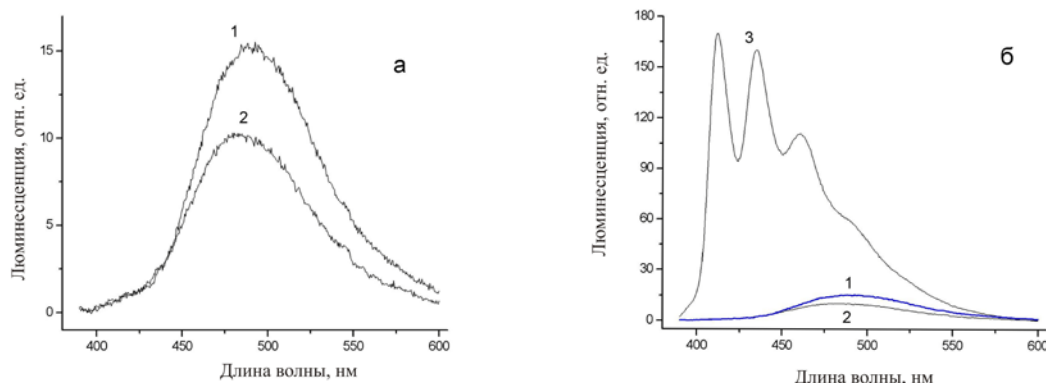


Рис. 3. Спектры люминесценции фенантрена: а – сдвиг 20° (1) и 50° (2) при давлении 5,0 ГПа; б – изменение спектра фенантрена после воздействия давления 5,0 ГПа (1), 5,0 ГПа + сдвиг (2) и при разгрузке наковален до атмосферного давления (3)

ней наковальни вокруг своей оси на 50°) не происходит.

Отсутствие превращения доказать труднее, чем его наличие, поэтому будут проведены дополнительные эксперименты по поиску продуктов превращения фенантрена при действии давления и сдвига. Однако не вызывает сомнения тот факт, что при аналогичных (и даже более мягких) условиях (давление 1,5–3,0 ГПа и сопоставимые величины сдвига) антрацен димеризуется в значительной степени, порядка 10–50 %, чего не происходит с фенантrenom.

Причины такого разного поведения похожих трициклических конденсированных ароматических углеводородов предстоит выяснить. Возможно, это вызвано отличиями в степени ароматичности и реакционной способности к присоединению по 9- и 10-атомам углерода [5], или с различной жест-

костью молекул, особенно к изгибу, или с различием в кристаллических структурах.

Список литературы

1. Политов А. А., Фурсенко Б. А., Болдырев В. В. Димеризация антрацена в условиях высокого давления и сдвига // ДАН. 2000. Т. 371, № 1. С. 59–62.
2. Таплин В. М., Булгаков Н. Н., Чупахин А. П., Политов А. А. К механизму механохимической димеризации антрацена. Квантово-химический расчет электронной структуры антрацена и его димера // Журн. структ. хим. 2008. Т. 49, № 4. С. 609–615.
3. Mizuno Ken-ichi, Furukawa Mitsuhiro, Matsu Atsuo. Exciton-Phonon Interaction in Phenanthrene Single Crystals under Pressure // J. Phys. Soc. Jpn. 1991. V. 60. P. 2768–2777.

4. Chandross E. A., Ferguson J. Photodimerization of Crystalline Anthracene. The Photolytic Dissociation of Crystalline Dianthracene // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. No. 10. P. 3554–3564.

5. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971.

6. Dregger Z. A., Lucas H., Gupta Y. M. High-Pressure Effects on Fluorescence of Anthracene Crystals // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 9268–9274.

Материал поступил в редколлегию 07.07.2009

A. A. Politov, A. P. Chupakhin

PHENANTHRENE CRYSTALS FLUORESCENCE UNDER HIGH-PRESSURE AND SHEAR

Investigations of crystalline phenanthrene in the Bridgman diamond anvils under pressure up to 5,0 GPa and simultaneous shear caused by optical microscopy and fluorescence spectroscopy were carried out. It's proven that phenanthrene fluorescence spectrums are reversibly changed under high pressure. The phenanthrene vibrational structure of lines disappears similar to the one of the anthracene. Dimerization or any other irreversible changes under combination of high pressure and shear in phenanthrene, unlike anthracene, were not observed.

Keywords: phenanthrene, anthracene, high pressure, shear, mechanochemistry, dimerization, fluorescence.