02

Люминесценция полимерной композиции, допированной хелатами бора. Механизм сенсибилизации люминесценции

© А.А. Хребтов¹, Е.В. Федоренко², Л.А. Лим¹, В.А. Реутов¹

¹ Дальневосточный федеральный университет, 690091 Владивосток, Россия ² Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия e-mail: xrebtov aa@students.dvfu.ru

Поступила в редакцию 23.08.2017 г.

Обнаружено, что в системе дибензоилметанатдифторида бора (DBMBF₂) — антраценоилацетонат дифторида бора (AntAcBF₂) в полистирольной матрице наблюдается сенсибилизированная люминесценция AntAcBF₂. Установлен излучательный механизм переноса энергии от DBMBF₂ к AntAcBF₂. Исследованы люминесцентные свойства двуслойных пленок, один слой которых содержит DBMBF₂, второй — AntAcBF₂. При содержании люминофоров в эквимолярных количествах наблюдается белая люминесценция двуслойной полимерной композиции.

DOI: 10.21883/OS.2018.01.45360.186-17

Введение

β-Дикетонаты дифторида бора отличаются яркой люминесценцией как в кристаллическом состоянии, так и в растворах [1]. β-Дикетонаты дифторида бора при высоких концентрациях способны образовывать эксимеры (димеры и тримеры) в растворах [2,3] и в полимерной матрице [4], что значительно повышает фотостойкость красителя [5]. Люминесценция эксимеров отличается значительным батохромным смещением спектра люминесценции относительно спектра поглощения люминофора, что позволяет уменьшить потери энергии в результате самопоглощения. Возможно также образование эксиплексов в результате взаимодействия молекул люминофора с ароматическими группами соседних молекул [6]. Как показано в [3], изменяя концентрацию раствора *β*-дикетонатов дифторида бора можно управлять цветом люминесценции. В-Дикетонаты дифторида бора способны образовывать ярко люминесцирующие агрегаты, возбуждение которых происходит на длинноволновом краю спектра поглощения [7].

Получение и исследование органических белых люминофоров является важным направлением современной науки благодаря развитию техники на основе светоизлучающих диодов, где наиболее широко применяются данные вещества [8–10]. К числу перспективных веществ для данного приложения относятся β -дикетонаты дифторида бора, которые способны излучать белый свет в растворах как одиночных веществ [3], так и в составе композиций люминофоров, где они выступают в качестве голубой компоненты [11].

Поведение люминофоров в полимерной матрице отличается от такового в кристаллическом состоянии и растворах благодаря различным формам агрегации, межмолекулярного взаимодействия и кристаллизации [10], поэтому представляет интерес исследование люминесценции полимерных композиций, допированных β-дикетонатами дифторида бора.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса межмолекулярного переноса энергии между дибензоилметанатом дифторида бора (DBMBF₂), обладающим синей люминесценцией, и другим представителем данного класса соединений — антраценоилацетонатом дифторида бора (AntAcBF₂), обладающим желто-зеленой люминесценцией. Структурные формулы этих соединений приведены на схеме.



Экспериментальная часть

Соединение DBMBF₂ получено по методике [12], AntAcBF₂ — по методике [13]. Пленки (толщина 0.03 mm) на основе полистирола (ПС) с 0.2 wt.% AntAcBF₂, с 0.2 wt.% DBMBF₂ и с мольным соотношением AntAcBF₂: DBMBF₂ 1:2, 1:1, 1:0.5, 1:0.25 и 1:0.1 (концентрация AntAcBF₂ в этих пленках — 0.2 wt.%) получены методом формования из раствора 1 g ПС и точных навесок DBMBF₂ и AntAcBF₂ в 20 ml толуола в чашке Петри после высушивания в течение 24 h в закрытой камере. Аналогично были получены тонкие (A) (порядка 0.05 mm) и толстые (B) (порядка 0.2 mm) пленки с DBMBF₂ и с AntAcBF₂ на основе ПС. Пленки с DBMBF₂ и AntAcBF₂ были склеены прессованием при температуре 90°С, в результате чего были получены двухслойные пленки (каскады 1) A–A, A–B, B–A и B–B соответственно.

Методом пневмонапыления на стеклянную подложку растворов были получены двухслойные пленки на стекле (каскады 2), нижний слой которых допирован 0.2 wt.% DBMBF₂, верхний — 0.2 wt.% AntAcBF₂. Пневмонапыление растворов 1 д ПС и навесок соответствующих люминофоров в 20 ml толуола проводили последовательно, соотношение общей толщины пленки с DBMBF₂ к пленке с AntAcBF₂ в каскадах 2 составило 1:1, 1:2, 2:1 и 2:2. Например, алгоритм получения каскада 2 с соотношением толщин 2:1 состоял из следующих стадий: нанесение первого слоя пленки с DBMBF₂, его высушивание в закрытой камере при комнатной температуре, нанесение второго слоя с DBMBF₂, высушивание, нанесение слоя с AntAcBF2 с последующим высушиванием. Таким образом, общая толщина слоя с $DBMBF_2$ в 2 раза превышает толщину слоя с AntAcBF₂.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301. Времяразрешенные спектры измерены на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B ($\lambda_{ex} = 370$ nm). Спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2550.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции ПС-пленок, допированных DBMBF₂ и AntAcBF₂. В спектре возбуждения люминесценции DBMBF₂ в ПС наблюдается широкая полоса в



Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции ПС-пленок с DBMBF₂ (1) и AntAcBF₂ (2) и люминесценции ПС-пленок с DBMBF₂ (3) и AntAcBF₂ (4).



Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (слева, $\lambda_{per} = 515 \text{ nm}$) и спектры люминесценции (справа, $\lambda_{возб} = 380 \text{ nm}$) ПС-пленок с 0.2 wt.% AntAcBF₂ (*I*), с мольным соотношением AntAcBF₂ : DBMBF₂ 1 : 2 (*2*), 1 : 1 (*3*), 1 : 0.5 (*4*), 1 : 0.25 (*5*) и 1 : 0.1 (*6*).

области 330–400 nm с максимумом 377 nm, максимум спектра люминесценции составляет 430 nm, что соответствует голубой люминесценции пленки. В спектре возбуждения люминесценции AntAcBF₂ в ПС наблюдаются интенсивная длинноволновая полоса с максимумом 440 nm и ряд низкоинтенсивных полос в области 300–400 nm, соответствующих электронным переходам антраценового заместителя [14], максимум спектра люминесценции составляет 515 nm, что соответствует желто-зеленому цвету люминесценции.

Из рис. 1 видно, что спектр люминесценции DBMBF₂ перекрывается с длинноволновой полосой спектра возбуждения люминесценции AntAcBF₂, это позволяет предположить наличие сенсибилизированной люминесценции в системе DBMBF₂—AntAcBF₂—ПС.

Действительно, при возбуждении пленок со смесью AntAcBF₂ и DBMBF₂ светом с длинной волны 380 nm наблюдается увеличение интенсивности полосы люминесценции 515 nm с повышением концентрации DBMBF₂ (рис. 2), причем при мольном соотношении AntAcBF₂: DBMBF₂ 1:1 интенсивность люминесценции полимерной композиции в 3 раза выше, чем для пленки, содержащей только AntAcBF₂, и в спектре люминесценции DBMBF₂ 430 nm.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения люминесценции композиций с различным мольным соотношением AntAcBF₂: DBMBF₂ в сравнении со спектром AntAcBF₂ в ПС, записанные при длине волны регистрации 515 nm, соответствующей люминесценции AntAcBF₂. Для пленки, содержащей только AntAcBF₂, интенсивность полосы с максимумом 440 nm имеет максимальное значение. При добавлении DBMBF₂ интенсивность группы полос в области 300–400 nm возрастает и становится сравнимой с полосой 440 nm. При



Рис. 3. Разрешенные во времени спектры люминесценции ($\lambda_{B036} = 380 \text{ nm}$) пленки с мольным соотношением AntAcBF₂: DBMBF₂ 1:1: время с момента возбуждения 0 (1), 0.5 (2), 1.2 (3), 1.4 (4), 2.3 (5) и 3.2 ns (6).



Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{per} = 420 \text{ nm}$ (1), $\lambda_{per} = 515 \text{ nm}$ (2) и люминесценции при $\lambda_{воз6} = 380 \text{ nm}$ (3), $\lambda_{воз6} = 440 \text{ nm}$ (4) каскада 2 с соотношением толщин 1:1.

низких концентрациях DBMBF₂ сохраняется структура полосы, характерная для спектра AntAcBF₂ в ПС (рис. 1). При мольном соотношении AntAcBF₂: DBMBF₂ 1:0.5 интенсивность полос 377 и 440 nm выравнивается, при дальнейшем увеличении концентрации DBMBF₂ основной вклад в возбуждение люминесценции AntAcBF₂ вносит полоса 377 nm, при этом ее интенсивность значительно выше, чем полосы 440 nm (рис. 2). Из полученных спектральных данных видно, что в системе DBMBF₂—AntAcBF₂—ПС наблюдается сенсибилизированная люминесценция AntAcBF₂ (акцептор энергии), донором энергии является DBMBF₂, поглощающий в коротковолновой области.

Дополнительные данные получены методом времяразрешенной люминесцентной спектроскопии пленки с мольным соотношением AntAcBF₂:DBMBF₂ 1:1 (рис. 3). В начальный момент времени регистрируется полоса люминесценции DBMBF₂ (420 nm), и только через 0.5 ns появляются полосы, соответствующие люминесценции AntAcBF₂ (490 и 523 nm). Это также свидетельствует об излучательном механизме передачи энергии от донора (DBMBF₂) к акцептору (AntAcBF₂).

Излучательный механизм сенсибилизации люминесценции может быть наглядно продемонстрирован на двуслойных пленках (каскадах 1). При расположении каскадов 1 слоем, содержащим DBMBF₂, к детектору возбуждающий свет (380 nm) поглощается в поверхностном слое, и в спектре люминесценции наблюдается только полоса 430 nm, соответствующая эмиссии DBMBF₂. В растворе DBMBF₂ обладает более высокой поглощающей способностью, чем AntAcBF2: в хлороформе при 380 nm lg є равен 4.23 и 3.68 соответственно. При расположении каскадов 1 слоем, содержащим AntAcBF₂, к детектору при $\lambda_{\text{возб}} = 380 \,\text{nm}$ возбуждающий свет достигает второго слоя, допированного DBMBF2, и в спектре люминесценции наблюдается два максимума 430 и 515 nm. Поэтому дальнейшую регистрацию спектров люминесценции проводили при расположении каскадов 1 слоем, содержащим AntAcBF₂, к детектору. В спектре люминесценции образцов А-А, А-В и В-В наблюдается высокоинтенсивная полоса 515 nm, что свидетельствует об излучательном переносе энергии от DBMBF₂ к AntAcBF₂. Для образца B-A, у которого толщина слоя с DBMBF₂ больше, наблюдается суммарный спектр люминесценции DBMBF2 и AntAcBF2 в области от 410 до 570 nm с двумя максимумами (430 и 515 nm), который визуально выглядит как белое свечение.

Аналогичная зависимость наблюдается и для каскадов 2, полученных напылением раствора ПС и люминофора на стеклянную подложку. На рис. 4 представлена зависимость спектра люминесценции каскада 2 с соотношением толщин 1:1 от длины волны возбуждающего света и спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации. Следует отметить, что при $\lambda_{возб} = 380$ nm интенсивность полосы люминесценции с максимумом 515 nm значительно выше, чем при $\lambda_{возб} = 440$ nm (рис. 4); одновременно в спектре возбуждения люминесценции при $\lambda_{per} = 515$ nm наблюдается отчетливая полоса, соответствующая возбуждению DBMBF₂ (рис. 4). Таким образом, для двуслойных пленок также наблюдается эффективная сенсибилизация люминесценции AntAcBF₂ донором DBMBF₂.

Выводы

Нами проведено исследование влияния люминесценции $DBMBF_2$ на спектральные свойства $AntAcBF_2$ в ПС-матрице. Полученные данные свидетельствуют, что передача энергии от $DBMBF_2$ (донор) к $AntAcBF_2$ (акцептор) происходит по излучательному механизму, область испускания донора и возбуждения люминесценции акцептора перекрываются.

В двуслойных полимерных композициях также наблюдается излучательный перенос энергии от донора к акцептору. При сравнимых толщинах слоев, допированных DBMBF₂ и AntAcBF₂ с одинаковой концентрацией, при возбуждении светом с длиной волны 380 nm наблюдается белая люминесценция каскадов. Полученные двуслойные полимерные композиции могут быть использованы для разработки светодиодов с белым свечением.

Список литературы

- Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1991; Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2013. V. 62. N 9. P. 1991. doi 10.1007/s11172-013-0289-5
- [2] Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1535; Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2013. V. 50. N 9. P. 1612.
- [3] Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. N 32. P. 4138. doi 10.1016/j.tetlet.2012.05.122
- [4] Schmidt T.M., Bochenkov V.E., Espinoza J.D.A., Smits E.C.P., Muzafarov A.M., Kononevich Y.N., Sutherland D.S. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. N 4. P. 2138.
- [5] Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Шлык Д.Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 806; Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.Kh. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2016. V. 65. N 3. P. 806.
- [6] Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Smits E.C.P., Ionov D., Kononevich Y., Yakimets I. Alfimov M., Schoo H.F.M. // J. Fluoresc. 2014. V. 24. N 6. P. 1735. doi 10.1007/s10895-014-1462-4
- [7] Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.I. // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. V. 120.
 P. 119. doi 10.1016/j.saa.2013.10.016
- [8] Farinola G.M., Ragni R. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. N 7.
 P. 3467. doi 10.1039/c0cs00204f
- [9] Wong W.-Y., Ho C.-L. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. N 26.
 P. 4457. doi 10.1039/b819943d
- [10] Mukherjee S., Thilagar P. // Dyes Pigm. 2014. V. 110. P. 2. doi 10.1016/j.dyepig.2014.05.031
- [11] Sarkar S.K., Kumar G.R., Thilagar P. // Chem. Commun. 2016. V. 52. N 22. P. 4175. doi 10.1039/c6cc00823b
- [12] Карасев В.Е., Коротких О.А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
- [13] Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. // JOL. 2010. V. 130. N 5.
 P. 756. doi 10.1016/j.jlumin.2009.11.027
- [14] Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.