

А. А. Князев, Р. Д. Шамсутдинова, Ю. Г. Галяметдинов

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА PFO, ДОПИРОВАННОГО МЕЗОГЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ САМАРИЯ

*Ключевые слов:* комплексы лантаноидов, сопряженные полимеры, люминесценция, органические светоизлучающие диоды (OLED), композиционные материалы.

*Методом напыления при вращении (spin-coating) получены пленки композита на основе сопряженного полимера поли(9,9-диоктилфлуорена) и комплекса самария(III). Исследованы фотолюминесцентные свойства растворов и пленок композитов. Установлена зависимость интенсивности люминесценции от содержания компонентов в композите.*

*Keywords:* lanthanide complexes, conjugated polymers, luminescence, organic light emitting diodes (OLED), composite materials.

*The uniform films of composite based on conjugated polymer PFO and mesogenic complex of Sm (III) have been obtained by spin-coating. The photo luminescent properties of solutions and films of composite have been investigated. The dependence of luminescence intensity on the contents of components in the composite has been investigated.*

### Введение

В последнее время интенсивно исследуются материалы для органических светодиодов, оптических усилителей, световых панелей и источников света на основе композитов проводящих полимеров, допированных соединениями лантаноидов [1-2]. Использование композитов проводящих полимеров со светоизлучающими соединениями лантаноидов (европий, самарий, тербий) позволяет создавать гибкие органические световые панели с повышенной эффективностью электролюминесценции и низким энергопотреблением относительно известных источников света. Лантаноиды находят широкое применение в оптической промышленности, радиотехнике, медицине, химической технологии, производстве люминесцентных материалов, лазерной технике и т.д. [3-6]. Комплексные соединения лантаноидов, благодаря уникальности люминесцентных свойств, являются перспективными материалами для устройств отображения информации, гибких дисплеев, оптических усилителей и поляризованных источников света [7-8]. Ион самария, например, используется для определения лекарственных средств типа дифацинона [9], белков цистеинпротеаза 1, 3 и 6 [10], а также некоторых других белков (метод DELFIA)[11]. При использовании комплексов лантаноидов в качестве компонентов органических светодиодов (OLED) появляется возможность создавать источники света с монохроматическим излучением. Путем комбинирования ионов можно добиться любого цвета излучения, в том числе белого.

Однако применение композитов на основе комплексных соединений лантаноидов с сопряженными полимерами в настоящее время ограничено низкой эффективностью люминесценции. Поэтому получение новых комплексов лантаноидов и изучение возможности их использования в качестве люминесцентных материалов является актуальной и практически важной задачей.

### Экспериментальная часть

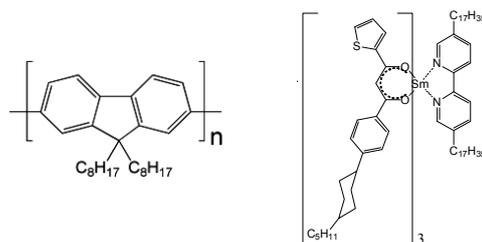
Спектры поглощения растворов PFO и Sm(CPDK<sub>5-TiO</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub> в толуоле были сняты на UV-Vis спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-35.

Спектры люминесценции растворов и пленок с различным массовым процентным содержанием компонентов были сняты на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian.

Пленки композитов были приготовлены с помощью метода напыления при вращении (spin-coating) из раствора в толуоле на установке Laurell WS-400-6NPP-LITE. В качестве подложки для пленок композитов использовались кварцевые стекла марки КУ-1.

### Результаты и обсуждение

В работе была изучена возможность создания люминесцентных композиционных материалов на основе сопряженного полимера PFO поли(9,9-диоктилфлуорена) и синтезированного нами ранее комплекса самария (III) [12](рис. 1).

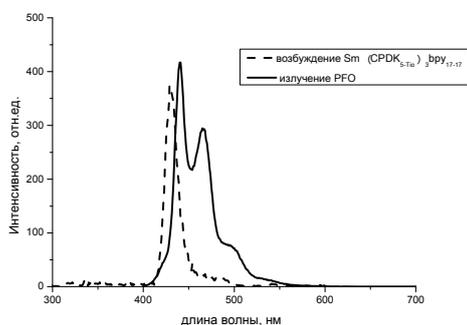


**Рис. 1 – Структурные формулы полимера PFO поли(9,9-диоктилфлуорена) и комплекса Sm(CPDK<sub>5-TiO</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub>**

Подбор компонентов в композите был обусловлен в первую очередь взаимным перекрытием спектра поглощения комплекса лантаноида и спектра излучения полимера [13]. Особенностью строения мезогенного комплекса [14,15] являлось наличие длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию [16], что давало возможность широко варьировать соотношение компонентов в

полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

На рисунке 2 показано, что перекрытие спектров люминесценции полимера PFO и возбуждения комплекса  $\text{Sm}(\text{CPDK}_{5-\text{TiO}})_3\text{bpy}_{17-17}$  имеет достаточно большую площадь.



**Рис. 2 – Спектр излучения полимера PFO и спектр возбуждения комплекса  $\text{Sm}(\text{CPDK}_{5-\text{TiO}})_3\text{bpy}_{17-17}$**

При изучении спектра возбуждения полимера в толуоле выявлено, что максимуму возбуждения соответствует длина волны не 386 нм, а 374 нм.

Следовательно, для выяснения механизма переноса энергии с полимера на комплекс исследование люминесцентных свойств композита проводилось при длинах волн возбуждения равных 374 и 431 нм.

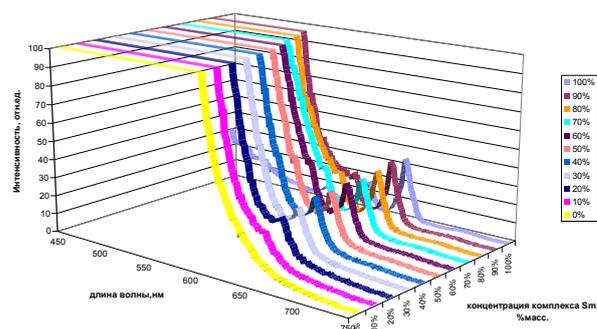
Далее были получены растворы и пленки композитов с проводящим полимером PFO с различным массовым содержанием комплекса самария в полимере (0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%). Растворы были приготовлены в толуоле при неизменной суммарной массе растворенного вещества. Пленки были получены методом напыления при вращении из растворов в толуоле.

Для установления процессов переноса энергии с полимера PFO на комплекс  $\text{Sm}(\text{CPDK}_{5-\text{TiO}})_3\text{bpy}_{17-17}$  были записаны спектры растворов и пленок композитов с разным процентным соотношением компонентов. В растворе с концентрацией порядка  $10^{-3}$  моль/л молекулы полимера и комплекса самария удалены друг от друга на довольно большие расстояния по сравнению с пленками, вследствие чего перенос энергии идет менее эффективно.

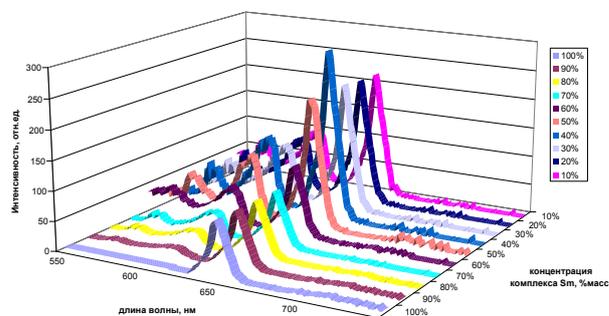
Из спектра (рис.3) видно, что при уменьшении концентрации полимера и соответствующем увеличении концентрации комплекса самария практически линейно уменьшается интенсивность излучения полимера и увеличивается излучение комплекса самария соответственно. При сравнении спектров композита, содержащего 90% комплекса самария и чистого комплекса видно, что интенсивность люминесценции композита несколько выше, это связано со слабым переносом энергии с полимера на комплекс.

В пленках, где расстояния между молекулами полимера и комплекса самария значительно меньше по сравнению с растворами, перенос энергии с полимера на комплекс самария более эффективен. Из

спектра (рис.4) видно, что в композитах идет передача энергии с полимера PFO на комплекс самария. Наиболее эффективная передача энергии наблюдается для пленки композита с концентрацией комплекса самария (III) 40% масс. Рост интенсивности излучения объясняется отсутствием концентрационного тушения люминесценции или его существенным уменьшением. Концентрационное тушение может возникнуть вследствие того, что в концентрированной пленке как правило перенос энергии происходит до ближайшего центра стока энергии – кристаллов комплекса [17]. В разбавленной однородной системе (композите) такой механизм затруднен [18,19].



**Рис. 3 – Спектры люминесценции растворов композитов с различным содержанием комплекса  $\text{Sm}(\text{CPDK}_{5-\text{TiO}})_3\text{bpy}_{17-17}$  в полимере PFO при длине волны возбуждения 431 нм**



**Рис. 4 – Спектры корреляции излучения пленок композитов с различным содержанием комплекса  $\text{Sm}(\text{CPDK}_{5-\text{TiO}})_3\text{bpy}_{17-17}$  в полимере PFO при длине волны возбуждения 431 нм**

### Заключение

На основе проводящего полимера PFO получены и исследованы композиты с различным процентным содержанием комплексов самария (III). Показано, что при облучении пленок композита на длине волны возбуждения полимера PFO (374 нм), при содержании комплекса самария 10-40% наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции (более чем в 2,8 раза) по сравнению с индивидуальным комплексом. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладает композит, содержащий 40% комплекса самария (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ гос.контракт № 14.513.11.0089.

### Литература

1. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, 22, 2229–2241 (2007);
2. A. Morgado, J.A. Charas, I.S. Fernandes, L.D. Gonçalves, L. Carlos, L. Alcácer, *Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 16, 3582-3587. (2006);
3. А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец, Д.И. Александрова, В.П. Антонович, *Методы и объекты химического анализа*, **5**, 4, 180-201 (2010);
4. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 9, 4283–4374 (2009);
5. K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görrler-Walrand, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2, 191-195 (2004);
6. A.-C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, *Chem. Mater.*, **12**, 2, 428–435 (2000);
7. H. Zhong, H. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 5, 2423–2427 (2011);
8. P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 50, 14519–14525 (2011);
9. S. Pandero, A. Homez-Hens, D. Perez-Bendito, *Anal. Chim. Acta.*, **280**, 1, 163-168 (1993);
10. J. Karvinen, A. Elomaa, M. Makinen H.Nakala, V.Mukkala J. Peuralahti, P. Hurskainen, J. Novinen, I Hemmila, *Anal. Biochem.*, **325**, 2, 317-325 (2004);
11. K. Petterson, H. Alfhan, U. Stenman, *Clin. Chem.*, **39**, 10, 2084-2089 (1993);
12. А.С. Крупин, Р.Д. Шамсутдинова, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **5**, 56-58, (2013);
13. А.С. Крупин, Р.Д. Шамсутдинова, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **14**, 108-110, (2012);
14. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, А.А. Князев, В. И. Джабаров, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Оптика и спектроскопия*, **104**, 6, 948–954 (2008);
15. N.N. Novikova, S.I. Zheludeva, N.D. Stepina, A.L. Tolstikhina, R.V. Gaynutdinov, W. Haase, A.I. Erko, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov *Spectrochimica Acta Part B*, **61**, 1229–1235(2006);
16. A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, V.P. Kazakov, J. Photochem. Photobiol. A. **136**, 203-208 (2000);
17. J. Kai, D. F. Parrab, H. F. Brito, *J. Mat. Chem.*, **18**, 38, 4549-4554 (2008);
18. D. F. Parra, A. Mucciolo, H. F. Brito, *J. Appl Polym. Sci.*, **94**, 3, 865-870 (2004);
19. J. Pei, X.-L. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, Y.-H. Niu, Y. Cao, *Macromolecules*, **35**, 19, 7274-7280 (2002).

© А. А. Князев – д-р хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, knjazev2001@mail.ru;  
Р. Д. Шамсутдинова – студ. КНИТУ, gimka91@inbox.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.