

УДК 543.426+667.027.464

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЭФИРОВ α -ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОМ ТЬ(III)

И. В. Тайдаков¹, А. Н. Лобанов¹, В. М. Коршунов^{1,3}, К. В. Коваленко¹,
О. А. Мельник², А. А. Тютюнов², Я. С. Выгодский²

Работа посвящена созданию эффективных люминесцентных гибридных материалов, возбуждаемых УФ-излучением и обладающих узкими линиями люминесценции и устойчивостью к воздействию света, влаги и температуры. В качестве люминофора используется координационное соединение иона тербия, введенное в матрицу из фторорганического полимера. Показано, что путем подбора лиганда можно обеспечить эффективную передачу возбуждения на электронные уровни иона тербия. Материал полимерной матрицы не влияет на люминесцентные свойства координационного соединения Ть(III).

Ключевые слова: координационные соединения тербия, люминесцентные гибридные материалы, фторорганическая матрица, устойчивость к воздействию атмосферы и УФ-засветки, антенный эффект.

Введение. Люминесцентные метки, использующие ионы лантаноидов, широко используются в системах машинного зрения и сенсорах положения [1, 2]. Исключительные спектроскопические характеристики лантаноидов обеспечивают высокие эксплуатационные характеристики меток. Однако спектроскопические характеристики люминофора не являются единственным требованием, предъявляемыми к эффективным меткам. Люминесцентная метка должна быть устойчивой к воздействию паров воды, солнечного излучения, температуры, а также обеспечивать возможность надежной идентификации

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: lobanov@sci.lebedev.ru.

² ИНЭОС РАН, 119334 Россия, Москва, ул. Вавилова, 28; e-mail: omel@ineos.ac.ru.

³ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

метки в условиях интенсивной паразитной засветки приемных устройств солнечным излучением и светом осветительных ламп. Сам по себе люминофор не может, как правило, удовлетворить всем этим требованиям. Требуется инкапсуляция люминофора. Обычно это делается путем введения молекул люминофора в прозрачную полимерную матрицу типа полиметилметакрилата, акриловой или эпоксидной смолы. Недостатком указанных полимерных матриц является невысокая стойкость в условиях наружного применения: материал матрицы темнеет, растрескивается под воздействием температуры и солнечного излучения. Они также не обладают высокой стойкостью к органическим растворителям и моющим средствам, применяемым для очистки поверхности метки от загрязнений.

Целью настоящей работы является разработка люминесцентного гибридного материала, в котором сочетаются фотофизические свойства и устойчивость к воздействию паров воды, солнечного излучения, температуры, а также возможность надежной идентификации метки в условиях интенсивной паразитной засветки приемных устройств солнечным излучением и светом осветительных ламп.

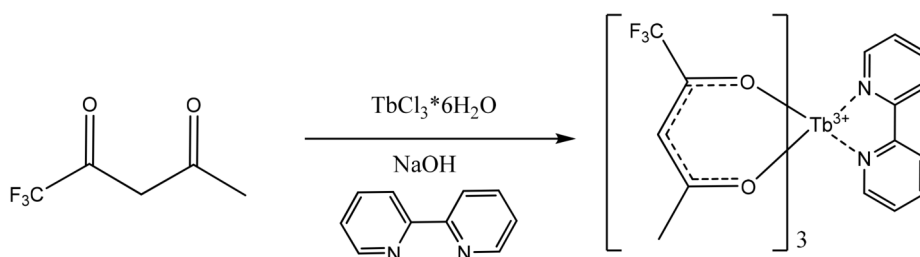
Мы использовали в качестве люминофора органометаллические комплексы, обеспечивающие сенсбилизацию люминесценции за счет “антенного эффекта” [3], связанного с большим сечением поглощения возбуждающего излучения органическим лигандом, и эффективной передачей возбуждения на электронные уровни иона тербия. Тип лиганда выбирается из условия близости положения триплетного уровня лиганда с верхним уровнем иона Tb(III). Спектрально-узкие линии люминесценции в сочетании с большим временем жизни существенно повышают чувствительность и защищенность системы регистрации от паразитных засветок. Полимерная матрица, в которую ведены молекулы люминофора, должна надежно изолировать последние от влияния окружающей среды, и не приводить к ухудшению люминесцентных характеристик вследствие тушения возбужденных состояний лиганда и иона Tb(III).

Фторсодержащие полимеры, в отличие от нефторированных аналогов, обладают большей липофильностью и гидрофобностью, высокой устойчивостью к окислению и УФ-излучению, действию агрессивных сред. Благодаря этим ценным свойствам они находят широкое применение в материаловедении, электронике, оптико-волоконной промышленности [4, 5].

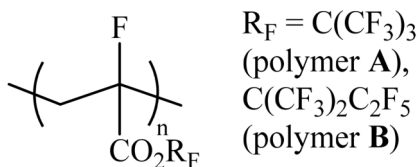
Такие полимеры имеют высокую термостабильность и не склонны к деструкции. Это обусловлено тем, что энергия C–F связи значительно больше, чем энергия связи C–H. В ряду фторполимеров особое место занимают поли- α -фторакрилаты, обладаю-

щие хорошими оптическими и механическими свойствами в сочетании с повышенной термостойкостью и влагостойкостью [6].

Ранее было показано, что композитный материал на основе поли(перфтор-2-трихлорметилизопропил)акрилата, допированный Eu(III) комплексом, может быть использован при создании органических светоизлучающих диодов [7]. В данной работе мы синтезировали новые полимерные композиты на основе третичных перфторированных эфиров α -фторакриловой кислоты с Tb(III) комплексом. В качестве люминесцентной добавки был использован трис-(1,1,1-трифторпента-2,4-дионато)(2,2'-бипиридил)тербий(III), синтезированный с выходом 68% по ранее опубликованной методике [8, 9], путем взаимодействия 1,1,1-трифторпента-2,4-диона, 2,2'-бипиридила с $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водно-спиртовой среде в присутствии NaOH.



В качестве полимерной матрицы были исследованы поли- α -фторакрилаты с высокой степенью фторирования, т.е. с минимальным содержанием связей C-H.



Прозрачные бесцветные твердые полимеры имеют температуры начала разложения 360 °C (полимер **A**) и 355 °C (полимер **B**) [10], тогда как термостабильность полиметилметакрилата равна 180 °C [6]. Мономеры не реагируют с комплексом Tb(III), и процесс радикальной полимеризации не приводит к изменению химической структуры люминофора.

Экспериментальная часть. α -фторакриловые мономеры (1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил-2-фторакрилат и 1,1,1,3,3,4,4,4-октафтор-2-(трифторметил)бут-2-ил-2-фторакрилат) синтезировали по методике работы [11].

Свободнорадикальную полимеризацию α -фторакрилатов в массе проводили в вакуумированных запаянных стеклянных ампулах в присутствии 0.2 мас.% инициатора –

динитрила азоизомасляной кислоты при 60 °С в течение 4-х часов. Комплекс Tb(III) растворяли в мономере, добавляли инициатор, и реакционную смесь фильтровали в ампулу. Перед полимеризацией смесь освобождали от воздуха трехкратным повторением циклов замораживание – размораживание в вакууме. Полученные композиты сушили 24 часа при 40 °С.

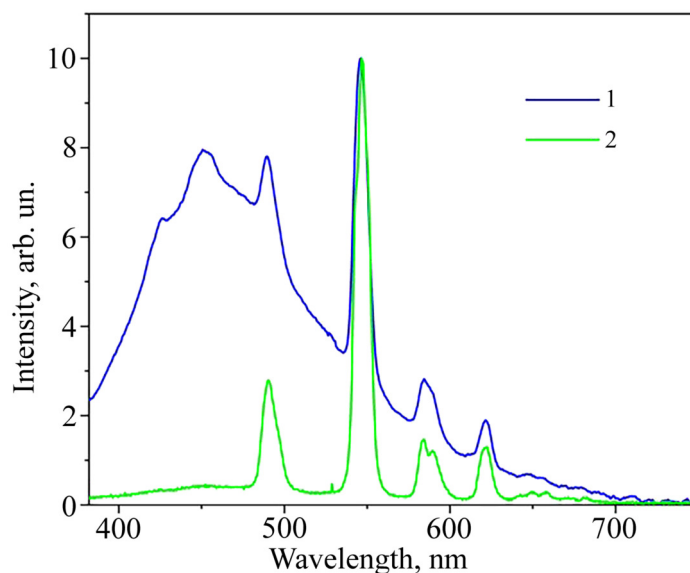


Рис. 1: Спектр люминесценции полимерных матриц **A**(1) и **B**(2), допированных металлоорганическим комплексом Tb(III) с концентрацией 0.1%.

Измерение люминесцентных характеристик. Измерения люминесцентных характеристик полимеров **A** и **B**, допированных металлоорганическими комплексами Tb(III) с концентрацией 0.1%, производились с помощью люминесцентного спектрометра LS-45 (Perkin-Elmer). На рис. 1 представлены измеренные спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 365 нм.

Кривая 2 на рис. 1 практически совпадает со спектром люминесценции иона Tb(III). В случае полимера **A**, кроме характерных узких полос тербия имеется широкая полоса в синей области спектра с максимумом на длине волны 450 нм. По-видимому, эта полоса связана с собственной люминесценцией полимерной матрицы. На рис. 2 приведен спектр люминесценции полимера **A** при возбуждении на длине волны 330 нм, который практически повторяет зависимость синего крыла спектра люминесценции на рис. 1.

На рис. 3 приведены измеренные спектры фосфоресценции полимеров **A** и **B**, легированных 0.1% Tb(III). Условия измерения: интервал времени регистрации сигнала

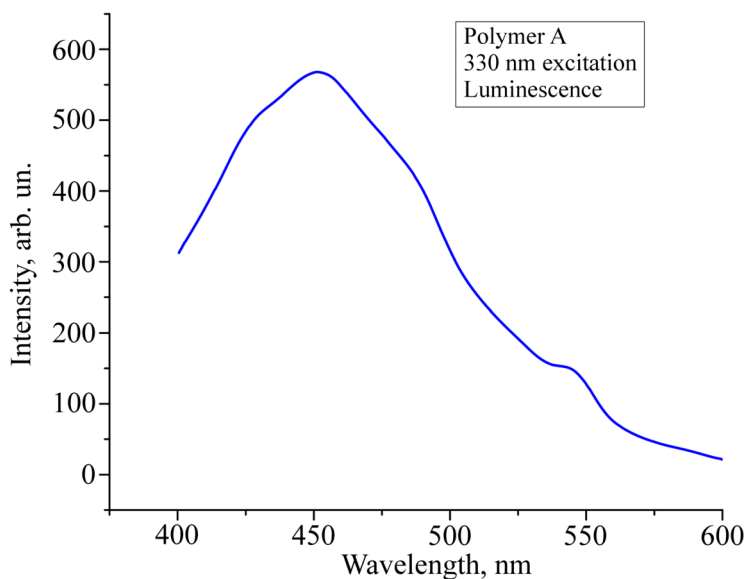


Рис. 2: Спектр люминесценции полимера **A** при возбуждении на длине волны 330 нм.

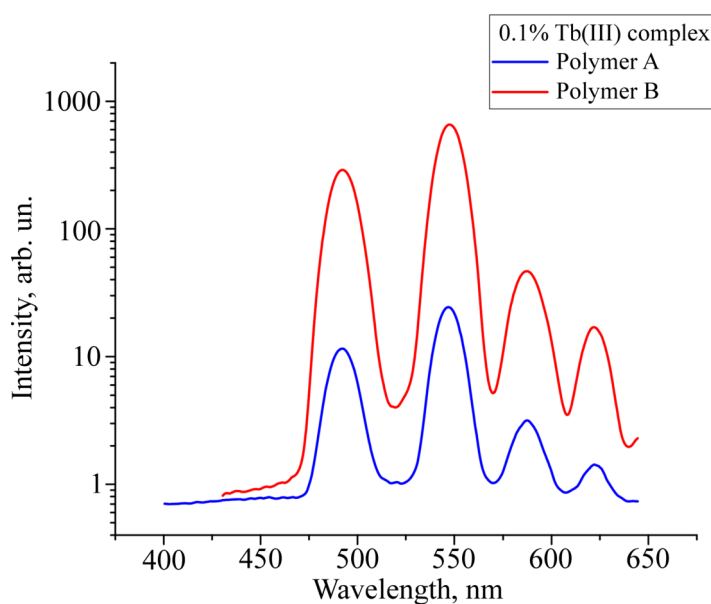


Рис. 3: Спектры фосфоресценции полимеров **A** и **B**, легированных 0.1% Tb(III).

$\tau_{\text{gate}} = 0.1$ мсек, время задержки регистрации относительно конца импульса возбуждения $\tau_{\text{delay}} = 0.05$ мсек.

Видно, что интенсивность фосфоресценции в случае использования полимера **B** примерно в 25 раз выше, чем в случае полимера **A**.

Узкие линии (рис. 1) позволяют отстроиться от паразитной засветки солнечным и электрическим излучением при использовании узкополосных полосовых оптических фильтров перед приемником сигнала флюоресценции.

Возникает вопрос, какова физическая причина уменьшения интенсивности флюоресценции комплекса в случае полимера **A**. Происходит ли тушение возбужденных уровней лиганда и иона Tb(III) или уменьшается эффективность возбуждения лиганда комплекса, внедренного в полимерную матрицу. Мы измерили методом “срезов” время затухания флюоресценции. На рис. 4 приведены зависимости интенсивности флюоресценции в окне наблюдения τ_{gate} в зависимости от задержки τ_{delay} окна наблюдения относительно импульса возбуждения флюоресценции.

Фитирование измеренных кривых с помощью двухэкспоненциальной функции дает значения характерных времен, приведенных в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характерные времена флюоресценции образцов **A** и **B**

Полимер +0.1% Tb(III)	τ_1 , мсек	τ_2 , мсек	R^2
A	0.786 ± 0.06	0.07 ± 0.0043	0.99958
B	0.655 ± 0.12	0.138 ± 0.004	0.99833

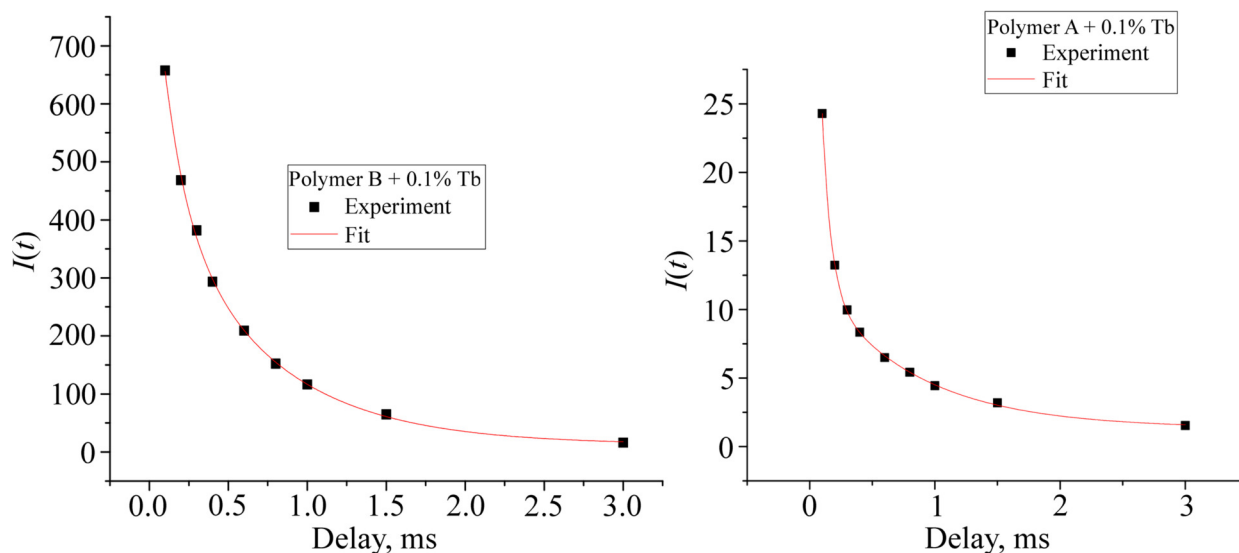


Рис. 4: Интенсивность флюоресценции в зависимости от задержки τ_{delay} для полимеров **A** и **B**, легированных 0.1% Tb(III).

Различие характерных времен затухания τ_1 и τ_2 невелико, и не может объяснить уменьшение интенсивности фосфоресценции в случае полимера **A** в 25 раз по сравнению с полимером **B**. По-видимому, синглетные уровни лиганда комплекса тушатся молекулами матрицы **A** сильнее, чем молекулами матрицы **B**, препятствуя передаче возбуждения на триплетные уровни и, соответственно, на возбужденные уровни Tb(III). В пользу этого утверждения свидетельствует более сильная люминесценция матрицы **A** в области 400–500 нм по сравнению с матрицей **B**.

Заключение. Разработан люминесцентный гибридный материал на основе бета-дикетонатного комплекса Tb(III), введенного в матрицу из поли- α -фторакрилата с высокой степенью фторирования фторуглеродного полимера **B**. Материал обладает интенсивной фосфоресценцией в узких полосах иона Tb(III) при возбуждении в УФ-диапазоне 300–365 нм. Показано, что из данного гибридного материала могут быть изготовлены эффективные люминесцентные метки, в которых сочетаются фотофизические свойства и устойчивость к воздействию паров воды, солнечного излучения, температуры, а также органических растворителей. Возможность надежной идентификации метки в условиях интенсивной паразитной засветки приемных устройств солнечным излучением и светом осветительных ламп обеспечивается за счет узких линий фосфоресценции. Задача подбора материала матрицы является нетривиальной. Показано, что матрица из полимера **B** дает в 25 раз большую интенсивность фосфоресценции комплекса Tb(III) по сравнению с матрицей из полимера **A** и может обеспечить устойчивую работу люминесцентной метки в широком диапазоне изменения параметров окружающей среды, в том числе при воздействии органических растворителей.

Работа по синтезу мономеров и полимерных композитов выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Исследование фотофизических свойств координационного соединения тербия и полимерных композитов было проведено при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-13-00272).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] L. J. Charbonniere, *Current Inorganic Chemistry* **1**, 2 (2011).
- [2] M. R. Carro-Temboury, R. Arppe, T. Vosch and T. J. Sørensen, *Science Advances* **4**(1), e1701384 (2018). DOI: 10.1126/sciadv.1701384.

- [3] E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **42**(4), 542 (2009). DOI: 10.1021 / ar800211j.
- [4] N. Ishikawa, T. Abe and S. Nagase, *Fluorine Compounds. Synthesis and Application* (Mir, Moscow, 1990).
- [5] *Фторполимерные материалы*, отв. ред. акад. В. М. Бузник (Томск, изд-во НТЛ, 2017).
- [6] Л. С. Богуславская, И. Ю. Пантелеева, Т. В. Морозова и др., *Успехи химии* **59**(9), 1555 (1990).
- [7] I. V. Taydakov, S. A. Ambrozevich, E. A. Varaksina, et al., *J. Russ. Laser Research* **37**(2), 192 (2016). DOI 10.1007/s10946-016-9560-1.
- [8] M. T. Metlin, S. A. Ambrozevich, S. A. Metlina, et al., *Journal of Luminescence* **188**, 365 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.04.058.
- [9] I. V. Taydakov, B. E. Zaitsev, S. S. Krasnoselskiy, Z. A. Starikova, *Journal of rare earths* **29**(8), 719 (2011). DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60529-7.
- [10] А. А. Тютюнов, А. В. Синько, С. М. Игумнов и др., *Доклады академии наук* **467**(3), 305 (2016). DOI 10.1134/S0012500816030125.
- [11] В. Э. Бойко, А. А. Тютюнов, А. В. Синько и др., *Фторные заметки* **102**(5), (2015). DOI 10.17677/fn20714807.2015.05.03.

Поступила в редакцию 8 ноября 2019 г.

После доработки 22 ноября 2019 г.

Принята к публикации 25 ноября 2019 г.