

НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИФЛУОРЕНОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Д.М. Ильгач¹, А.Ю. Дубовик², Р.Ю. Смыслов¹, А.В. Якиманский¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Получены наноконкомпозиты полифлуоренов с квантовыми точками в виде физических смесей. Полифлуорены, содержащие 100 мол. % звеньев 9,9-бис-(4-(6-(9Н-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорена и 9,9-бис-(4-(2-этил гексилокси) фенил) флуорена, получали методом поликонденсации по механизму Судзуки. Были получены квантовые точки CdSe/ZnS, стабилизированные триоктилфосфитом. Длина волны их люминесценции равна 610 нм. Путем обмена лигандов получены квантовые точки, содержащие 9-(6'-диэтоксифосфорил гексил)-9Н-карбазол в лигандной оболочке. Пленки наноконкомпозитов проанализированы методом фотолюминесценции. Показано, что в указанных композитах практически полностью отсутствует перенос энергии с полифлуоренов, излучающих синий свет, на красные квантовые точки. Наноконкомпозиты излучают пурпурный цвет.

Ключевые слова: полифлуорены, поликонденсация по механизму Судзуки, квантовые точки, люминесценция.

Квантовыми точками (КТ) называют нанокристаллы, состоящие из полупроводников, которые по своим электронным переходам напоминают поведение отдельных атомов. Благодаря своим уникальным оптическим и электронным свойствам КТ нашли применение в биологии и оптоэлектронике. В настоящее время достигнут существенный прогресс в синтезе КТ с высокими квантовыми выходами фотолюминесценции (вплоть до 80 %) [1]. Большинство приложений требует комбинации КТ с полимерными материалами, которые играют роль матрицы и в некоторых случаях способствуют стабилизации наночастиц КТ [1]. В этой связи для создания оптоэлектронных устройств с улучшенными характеристиками интересной и важной задачей является создание гибридных материалов: КТ с полисопряженными полимерами. Одними из наиболее перспективных полисопряженных полимеров для таких приложений являются сополифлуорены (СПФ). Успех их связан с комбинацией таких свойств, как высокие квантовые выходы

фотолюминесценции, хорошие пленкообразующие свойства, термическая и химическая стабильность [2]. В литературе описаны различные способы создания нанокомпозитов КТ с полимерами [1]. Большинство из них основывается на модификации лигандной оболочки КТ, которая препятствует слипанию частиц. При этом либо в полимеры вводят группы, которые могут взаимодействовать с поверхностью КТ (аминогруппы [3], тиогруппы [4]), и проводят обмен лигандов [3; 4], либо КТ модифицируют лигандами, способными взаимодействовать с полимерами [5]. В данной работе мы модифицировали поверхность КТ карбазол-содержащими лигандами для более равномерного их распределения в матрице полифлуоренов и модификации зарядо-транспортных свойств системы, т.к. карбазол является хорошим проводником дырок. С помощью фотолюминесценции изучен перенос энергии в системе.

Экспериментальная часть

Спектры фотолюминесценции пленок были записаны на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (PTI®, Canada) при длине волны возбуждения 365 нм.

Молекулярно-массовые характеристики были проанализированы методом ГПХ на хроматографе Shimadzu Prominence, снабженном HR 4E стирогелевой колонкой (5 μm , 7.8x300 mm (WATERS)) в ТГФ при 40°C. Молекулярно-массовые характеристики были определены по полистирольным стандартам.

Все реагенты получены из Sigma-Aldrich и использованы без предварительной очистки. Толуол перегоняли дважды над натрием с бензофеноном.

9-(6-бромгексил)-9Н-карбазол получали реакцией карбазола и 1,6-дибромгексана по методике, описанной в [6].

9-(6'-диэтоксифосфорил гексил)-9Н-карбазол (лиганд) получали нагреванием 9-(6-бромгексил)-9Н-карбазола в триэтилфосфите при 140 °С [7].

2,7-дибром-9,9-бис-(4-гидроксифенил)-флуорена получали нагреванием 2,7-дибромфлуорена в избытке фенола по описанной методике [8].

2,7-дибром-9,9-бис-(4-(6-(9Н-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорен получали из 9-(6-бромгексил)-9Н-карбазола и 2,7-дибром-9,9-бис-(4-гидроксифенил)-флуорена при кипячении в ацетоне в течение 3 дней с добавлением K_2CO_3 и тетрабутиламмоний бромида. Выделяли продукт перекристаллизацией из ацетона.

2,7-дибром-9,9-бис-(4-(2-этил гексилокси) фенил) флуорен получали аналогично предыдущему соединению, реакцией 2,7-дибром-

9,9-бис-(4-гидроксифенил)-флуорена с 1-бром-2-этилгексаном. Очищали продукт хроматографически, элюент – гексан.

Квантовые точки CdSe/ZnS с лигандами триоктилфосфин оксида (КТ1) с максимумом люминесценции, равном 610 нм, получены по методике, описанной в работе [9].

Синтез полимеров

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитным якорем, внесли навески 2,7-дибром-9,9-бис-(4-(2-этил гексилокси) фенил) флуорена (0.3341 г, 0.456 ммоль), бис-пинаколиновый эфир диборной кислоты (0.1158 г, 0.456 ммоль), Pd₂(dba)₃ (10 мг, 0.009 ммоль), трициклогексилфосфор тетрафторборат (9.5 мг, 0.027 ммоль), фторид цезия (0.47 г, 3.1 ммоль). Колбу закрыли шариковым холодильником, снабженным адаптером для внесения реагентов и вакуумирования (Aldrich, Z530255); верхний отвод адаптера закрыли резиновой септой. Колбу через адаптер подключили к трехходовому крану (Aldrich, Z103616), соединенному с вакуумным масляным насосом и баллом с аргоном. Реакционную установку вакуумировали – заполнили аргоном трижды. Через септу адаптера с помощью шприца внесли в колбу 17 мл дегазированного толуола. Реакционную колбу поместили на масляную баню, нагретую до 80 °С, и перемешивали при этой температуре в течение 24 ч. Затем в колбу шприцом внесли раствор 29.4 мг (0.092 ммоль) тетрабутиламмоний бромида в 2.5 мл дегазированного толуола. Продолжили перемешивание еще 24 ч.

После окончания синтеза раствор вылили в этанол, осадок отфильтровали и промыли этанолом. Отмывали низкомолекулярные вещества экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета 3 дня. Затем полимер чистили дробным осаждением. Для этого его растворили в 5 мл хлороформа и добавляли гексан до помутнения раствора. Перелили раствор в ампулу и отделили осадок центрифугированием. Раствор сконцентрировали и высадили в метанол. Затем еще раз переосадили полимер из ТГФ в метанол. Осадок сушили при 50 °С в вакууме двое суток.

Модификация лигандов КТ, 2 способа

1. 8 мг КТ в 10 мл стеклянной ампуле растворили в 1 мл CHCl₃ и добавили 5 мл метанола. После коагуляции ампулу центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5 мин. Осадок отделили декантированием. В ампулу добавили 2 мл пиридина и перемешивали 2 суток. Добавили гексан, выпавший осадок выделили центрифугированием. Добавили в ампулу раствор 80 мг 9-(6'-диэтоксифосфорил гексил)-9Н-карбазола в 1 мл CHCl₃, раствор перемешивали двое суток. Получен раствор КТ2.

2. 8 мг КТ в 10 мл стеклянной ампуле растворили в 1 мл CHCl_3 и добавили 5 мл метанола. После коагуляции ампулу центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5 мин. Осадок отделили декантацией. В ампулу добавили раствор 80 мг 9-(6'-диэтоксифосфорил гексил)-9Н-карбазола в 1 мл CHCl_3 , раствор перемешивали двое суток. Получен раствор КТЗ.

Результаты и обсуждение

Для получения нанокompозитов были синтезированы сополифлуорены (P1 и P2, рис. 1). Выбор подобных структур связан с тем, что и P1 и P2 характеризуются стабильной синей люминесценцией и в отличие от поли-(9,9-диоктилфлуорена) не подвержены образованию кето-дефектов при нагревании и во времени благодаря наличию в положении С9 флуорена объемных заместителей [10]. Кроме того, из литературы известно, что структура полимера P1 обеспечивает хороший баланс дырок и электронов [11]. Это необходимо для получения высокой яркости электролюминесценции полимеров. Полимер P2 содержит в своем составе в каждом повторяющемся звене карбазол, который является отличным проводником дырок и способствует снижению энергетического барьера для инжекции дырок из катода в светоизлучающий слой [12].

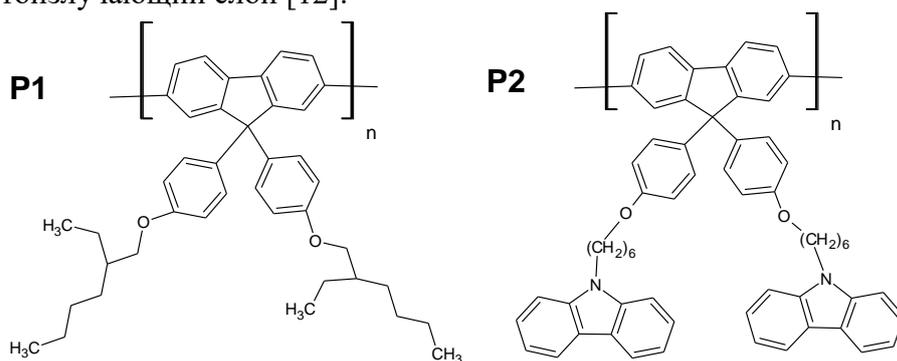


Рис. 1. Химическая структура СПФ

Сополифлуорены (СПФ) получали методом поликонденсации по механизму Судзуки. Данный метод имеет существенное преимущество перед синтезом по механизму Ямамото, т. к. требует небольшого количества дорогостоящего катализатора (несколько мг), тогда как по методу Ямамото необходимо использовать трехкратный избыток дорогого Ni катализатора по отношению к мономеру (несколько сотен мг) [2]. Для синтеза указанных полимеров по реакции Судзуки необходимо было бы для каждого полимера синтезировать по два мономера одинаковой структуры, различающихся функциональными

группами (Вг и пинаколиновый эфир борной кислоты). Мы пошли по более простому пути: синтезировали соответствующие дибром производные (2,7-дибром-9,9-бис-(4-(2-этил гексилокси) фенил) флуорен и 2,7-дибром-9,9-бис-(4-(6-(9Н-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорен) и запустили их в реакцию с бис-пинаколиновым эфиром диборной кислоты. Условия синтеза полимеров по данному методу описаны в работе [13]. Оказалось, что полимер Р2 не растворим в толуоле и в процессе синтеза выпал в осадок, поэтому его пришлось фракционировать от загеленной фракции для получения чистого образца. Молекулярно-массовые характеристики полимеров составляют для Р1: $M_w = 10$ кДа, $M_w/M_n = 3.6$; для Р2: $M_w = 40$ кДа, $M_w/M_n = 3.1$.

Для создания нанокомпозитов использовали 3 типа КТ, различающиеся составом лигандной обложки: КТ1 стабилизированы триоктилфосфин оксидом (ТОРО); КТ2 и КТ3 покрыты лигандами, содержащими карбазол. КТ2 и КТ3 получены из КТ1 путем замены лигандов. Отличие КТ2 от КТ3 состоит в том, что в КТ2 сначала заменяли ТОРО на пиридин, а затем на 9-(6'-диэтоксифосфорил гексил)-9Н-карбазол, тогда как в КТ3 сразу проводили обмен на карбазол-содержащий лиганд. Это связано с тем, что замена через пиридин позволяет более полно провести обмен лигандов из-за менее сильного сродства пиридина к КТ, чем ТОРО [14].

Нанокомпозиты готовили путем смешения растворов: 0.35 мг полимера в 25 мкл $CHCl_3$ и аликвоты раствора КТ известной концентрации (табл. 1). Полученный раствор обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин и отливали пленки методом «spin coating» на вращающуюся при 2000 об/мин подложку. Концентрацию КТ определяли спектрофотометрически, при помощи уравнения Бугера–Ламберта–Бера. Коэффициент экстинкции вычисляли по формуле

$$\varepsilon = 5857 \times (D)^{2.65},$$

где D – диаметр частиц КТ [15].

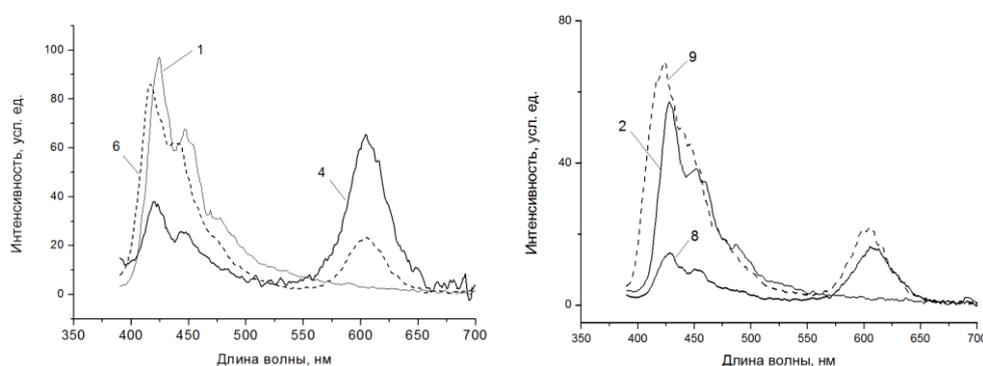
Было найдено, что коллоидный раствор наночастиц КТ2 обладает низкой стабильностью во времени, а также обнаружено, что после переосаждения частиц остается нерастворимая фракция, которую отделили центрифугированием.

Данные фотолюминесценции (ФЛ) СПФ показали, что Р1 и Р2 излучают синий цвет (1 и 2, табл. 1). В спектрах ФЛ нанокомпозитов присутствуют полосы, относящиеся к люминесценции как флуорена, так и КТ (рис. 2). Переноса энергии с флуорена на КТ не наблюдается, поэтому координаты цветности МКО лежат в области пурпурного цвета (табл. 1). Перенос энергии слабый, вероятно, из-за того, что спектры поглощения КТ и люминесценции флуорена слабо перекрываются.

Таблица 1

Составы нанокomпозитов и данные их фотолюминесценции в пленке

Образец	Состав	МКО 1931 x; y
1	P1	0.1758; 0.1122
2	P2	0.1736; 0.1057
3	P1 + 100 мкл КТ1	0.3209; 0.1957
4	P1 + 200 мкл КТ1	0.4299; 0.2740
5	P1 + 200 мкл КТ2	0.3394; 0.2312
6	P1 + 150 мкл КТ3	0.2506; 0.1249
7	P2 + 100 мкл КТ1	0.2856; 0.1798
8	P2 + 200 мкл КТ1	0.3752; 0.2281
9	P2 + 150 мкл КТ3	0.2549; 0.1358

[КТ1] = 8.8×10^{-6} моль/л; [КТ2] 5.68×10^{-6} моль/л; [КТ3] 4.13×10^{-6} моль/л

Р и с . 2. Спектры ФЛ сополифлуоренов и нанокomпозитов (номера спектров соответствуют образцам, приведенным в табл. 1)

Таким образом, видно, что наблюдается слабый перенос энергии люминесценции с полифлуорена на КТ, который не зависит существенным образом от структуры оболочки КТ. Согласно полученным данным введение КТ с красной люминесценцией может быть использовано для создания излучающих устройств с белой люминесценцией при смешении их с СПФ, излучающими сине-зеленый свет. В дальнейшем будут получены данные по электролюминесценции композитов, в которых структура оболочки должна существенно повлиять на перенос заряда в системе.

Синтез полифлуоренов, получение и анализ нанокomпозитов выполнены при поддержке РФФИ (проект № 16-33-60143-мол_а_дк).

Синтез квантовых точек выполнен при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01) в рамках программы ITMO Post-Doctoral Fellowship.

Список литературы

1. Tomczak N., Jańczewski D., Han M., Vancso G.J. // *Progr. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 393.
2. *Polyfluorenes* / Ed. by Scherf U. and Neher D. Springer, Berlin. 2008. 322 p.
3. Guo Z.S., Zhao L., Pei J., Zhou Z.L., Gibson G., et al. // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 1860.
4. Yang C.H., Bhongale C.J., Chou C. H., Yang S.H., Lo C.N., Chen T.M., Hsu C.S. // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 116.
5. Skaff H., Sill K., Emrick T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 11322.
6. Nosova G.I., Lypenko D.A., Smyslov R.Yu., Berezin I.A., Zhukova E.V., Mal'tsev E. I., et al. // *Polym. Sci. B.* 2014. V. 56. P. 59.
7. Zhou G., Qian G., Ma L., Cheng Y., Xie Z., Wang L., Jing X., F. Wang // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 5416.
8. Lindgren L.J., Wang X., Inganäs O., Andersson M.R. // *Synth. Met.* 2005. V. 154. P. 97.
9. Bae W.K., Char K., Hur H., Lee S. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 531.
10. Wang P.H., Ho M.-S., Yang S.-H., Chen K.-B., Hsu C.-S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2010. V. 48. P. 516.
11. Peng K.Y., Huang C. W., Liu C.Y., Chen S.A. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 093502.
12. Chen X.W., Liao J.L., Liang Y.M., Ahmed M.O., Tseng H.E., Chen S.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 636.
13. Walczak R.M., Brookins R.N., Savage A.M., Aa E.M., Reynolds J.R. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. P. 1445.
14. Locklin J., Patton D., Deng S., Baba A., Millan M., Advincula R. C. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 5187.
15. Reiss P., Protière M., Li L. // *Small.* 2009. V. 5, № 2. P. 154.

POLYFLUORENE – QUANTUM DOTS NANOCOMPOSITES

D.M. Ilgach¹, A.Yu. Dubovik², R.Yu. Smyslov¹, A.V. Yakimansky¹

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
²Saint Petersburg National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics

Polufluorene – quantum dots nanocomposites were prepared as physical blends. Polyfluorenes composed of 100 mol. % of 9,9-bis-(4-(6-(9H-carbazole-9-yl) hexyloxy) phenyl) fluorene, 9,9-bis-(4-(2-ethyl hexyloxy) phenyl) fluorene, were synthesized via Suzuki polycondensation method. Quantum dots stabilized by trioctylphosphine oxide were obtained. Their luminescence wavelength was 610 nm. Quantum dots, containing 9-(6'-diethoxyphosphoryl hexyl)-9H-carbazole at the ligand shell, was prepared via

ligand exchange method. Photoluminescence spectra of nanocomposites were analyzed. It was found that almost no energy transfer from polyfluorene to quantum dots was occurred. The films of nanocomposites emitted mixed blue – red (purple) light.

Keywords: copolyfluorenes, Suzuki polycondensation, quantum dots, luminescence.

Об авторах:

ИЛЬГАЧ Дмитрий Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник ИВС РАН, ilgach@yahoo.com

ДУБОВИК Алексей Юрьевич – PhD, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, adubavik@corp.ifmo.ru

СМЫСЛОВ Руслан Юрьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИВС РАН, urs1968@gmail.com

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – доктор химических наук, заведующий лабораторией, ИВС РАН, yakimansky@yahoo.com