

УДК 541.61 : 541.64 : 541.65 : 542.06

НАНОКОМПОЗИТЫ СОПОЛИФЛУОРЕНОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe/ZnS, СОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНОЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА В ЛИГАНДНОЙ ОБОЛОЧКЕ

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

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 14, лит. А

Синтезированы новые сополифлуорены, содержащие по 25 мол. % звеньев с присоединенными зарядо-транспортными группами оксадиазола и трифениламина. Получены новые квантовые точки (КТ) CdSe/ZnS путем замены стандартных лигандов триоктилфосфиноксида, ТОРО ($\lambda_{\text{люм(КТ)}}=590$ нм, квантовый выход = 26%) на новое соединение N-(6-диэтоксифосфорилгексил)-4-(N',N'-диэтиламино)-1,8-нафталимид, НИРО ($\lambda_{\text{люм(КТ)}}=505, 590$ нм, квантовый выход = 22%). Получены наноконкомпозиты сополифлуоренов с КТ до и после замены лигандов. Найдено, что в спектре люминесценции пленок композитов наблюдается неполный перенос энергии на КТ (ТОРО), тогда как в случае КТ (НИРО) наблюдали полный перенос с полимера на лиганд, но неполный – на КТ (желтый свет).

Ключевые слова: сополифлуорены, поликонденсация по механизму Сузуки, квантовые точки, наноконкомпозиты, люминесценция.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.7

Квантовыми точками 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 последнее время достигнут существенный прогресс в синтезе КТ с высокими квантовыми выходами фотолюминесценции (вплоть до 80%) [1, 2]. Большинство приложений требует комбинации КТ с полимерными материалами, которые играют роль матрицы и в некоторых случаях способствуют стабилизации наночастиц КТ [2]. 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 [3]. В литературе описаны различные способы создания нанокompозитов КТ с полимерами [2]. В работе [4] были получены композиты полифлуоренов с КТ, излучающие белый свет, путем введения красных КТ в матрицу полифлуорена. Большая часть работ посвящена модификации лигандной оболочки КТ, которая препятствует слипанию частиц. При этом либо в полимеры вводят группы, которые могут взаимодействовать с поверхностью КТ (амино группы [5], тиогруппы [6]), и проводят обмен лигандов [5, 6], либо КТ модифицируют лигандами, способными взаимодействовать с полимерами [7].

В данной работе мы модифицировали поверхность КТ нафталимид-содержащими лигандами для модификации зарядо-транспортных свойств системы, т.к. 1,8-нафталимид является эффективно-люминесцирующей ловушкой электронов [8, 9]. С помощью фотолюминесценции изучен перенос энергии в нанокompозитах КТ с сополифлуоренами (СПФ), излучающих синий и зеленый свет.

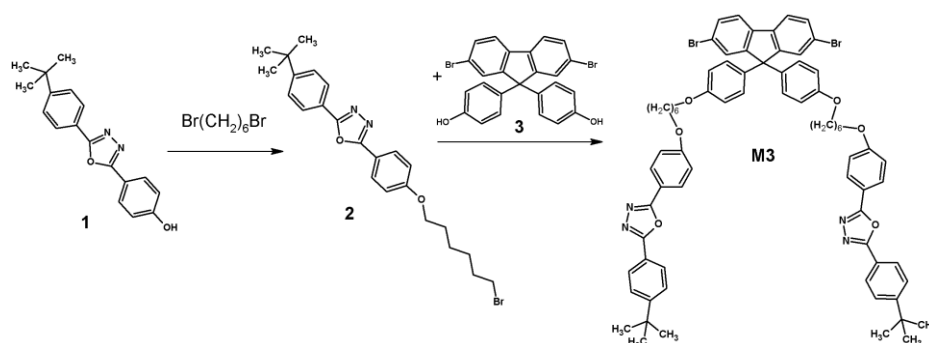
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры фотолюминесценции пленок были записаны на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (PTI®, Canada).

Молекулярно-массовые характеристики были проанализированы методом ГПХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity Multi-Detector GPC/SEC System, снабженном двумя колонками Agilent Technologies PLgel 5 µm MIXED-C columns, 300 x 7.5 мм. Хроматографирование осуществляли в растворе ТГФ при 40 °С. 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.

N-[6-(3,6-дибромкарбазол-9-ил)гексил]-[(4-пиперидин)-1-ил]-1,8-нафталимид (M1) был синтезирован в нашей лаборатории ранее [10]. 2-(4-бромфенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол (концевые группы) и 2-(4-гидроксифенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол (**1**, рис. 1) получены по описанной в литературе методике [11], 2,7-дибром-9,9-бис-(4-гидроксифенил)-флуорен (**3**, рис. 1) – [12], 2,7-дибром-9,9-бис-(4-дифениламинофенил) флуорен (**M2**) – [13].



Р и с. 1. Схема синтеза мономера М3 – производного оксадиазола

2-(4-(6-бромгексилокси)фенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол (**2**, рис. 1) получили реакцией вещества **1** (рис. 1) с десятикратным мольным избытком 1,6-дибромгексана в *N*-метил-2-пирролидоне при активации фенола метилатом натрия. Выход: 53%. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ (ppm): 8.08 (m, 4H), 7.57 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.46 (t, 2H), 1.90 (m, 4H), 1.56 (m, 4H), 1.39 (s, 9H).

2,7-дибром-9,9-бис-(4-(2-(5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил) гексилокси) фенил) флуорен (**M3**, рис. 1) синтезировали по схеме – рис. 1, в условиях аналогичных синтезу вещества **2**. Выход: 70%. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ (ppm): 8.04-8.11 (m, 8H), 7.53-7.61 (m, 6H), 7.46-7.51 (m, 4H), 7.0-7.1 (m, 8H), 6.76-6.83 (m, 4H), 4.03-4.09 (t, 4H), 3.92-3.99 (t, 4H), 1.78-1.92 (m, 8H), 1.5-1.62 (m, 8H), 1.375-1.41 (s, 18H).

2,7-бис-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)-9,9-бис-(4-(2-этил гексилокси) фенил) флуорен (**M4**) получили реакцией 2,7-дибром-9,9-бис-(4-(2-этилгексилокси)фенил) флуорена (получен в работе [12]) с биспинаколятодидобораланом в присутствии Pd катализатора по методике, описанной в работе [14]. Вещество очищали хроматографически на колонке с силикагелем, элюент – смесь петролейный эфир/хлористый метилен в соотношении 6:1. Выход: 60%. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ (ppm): 7.75-7.85 (m, 6H), 7.1-7.17 (m, 4H), 6.72-6.79 (m, 4H), 3.76-3.82 (d, 4H), 1.65-1.75 (m, 2H), 1.25-1.54 (m, 40H), 0.85-0.95 (m, 12H).

Синтез 4-хлор-1,8-нафталимида (5, рис. 2).

4-хлор-1,8-нафталиновый ангидрид (10 г, 43 ммоль) в смеси с 110 мл NH_4OH (конц., Вектон) и 110 мл этанола нагревали при 78 °C 2 дня. Затем охладили смесь на ледяной бане, осадок отфильтровали, промыли водой и высушили до постоянной массы. Выход: 95%. ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ (ppm): 11.83 (с, 1H), 8.46-8.56 (m, 2H), 8.33 (д, 1H), 7.92-8.0 (m, 2H).

*Синтез 4-(*N,N*-диэтиламино)-1,8-нафталимида (6, рис. 2)*

В ампулу объемом 35 мл поместили 0.5 г (2.16 ммоль) вещества **5**, 3 мл диэтиламина (29 ммоль) и 5 мл N,N-диметилацетамида. Ампулу закрыли септой. Смесь нагревали при перемешивании в микроволновом реакторе SEM Discover SP (SPS mode, 300 W, 150 °C) 3 ч. Затем в вакууме удалили растворители, добавили холодный этанол и перемешивали смесь. Осадок перенесли на фильтр Шотта и промывали этанолом. Полученный оранжевый осадок сушили в вакууме при 50 °C до постоянной массы. Выход: 80 %. ¹H ЯМР (DMCO-d6), δ (ppm): 11.525 (с, 1H), 8.4-8.44 (д, 1H), 8.45-8.49 (д, 1H), 8.34 (д, 1H), 7.76-7.815 (м, 1H), 7.355 (д, 1H), 3.405 (кв, 4H), 1.1 – 1.16 (т, 6H).

Синтез N-(6-бромгексил)-4-(N',N'-диэтиламино)-1,8-нафталимида (7, рис. 2)

В круглодонную колбу объемом 100 мл поместили 2 г вещества **6**, 33 мл N-метил-2-пирролидона и 2.3 мл 25% раствора метилата натрия в метаноле. Перемешивали смесь в течение 30 мин и добавили 18 мл 1,6-дибромгексана. Продолжили перемешивание при комнатной температуре в течение 24 ч и при 60 °C – 7 ч. По окончании реакции вылили реакцию смесь в воду и экстрагировали хлористым метиленом. Органический слой промывали водой несколько раз, сушили над безводным сульфатом натрия. Отогнали растворитель и избыток 1,6-дибромгексана. Продукт очищали хроматографически на силикагеле. Остатки 1,6-дибромгексана удалили смесью хлористый метилен/петролейный эфир = 1/10. Продукт выделили смесью хлористый метилен/петролейный эфир = 1/1. Выход: 65 %. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ (ppm): 8.56-8.62 (дд, 1H), 8.45-8.54 (м, 2H), 7.65-7.72 (т, 1H), 7.2-7.26 (д, 1H), 4.16-4.23 (т, 2H), 3.39-3.48 (м, 6H), 1.85-1.95 (м, 2H), 1.7-1.82 (м, 2H), 1.4-1.6 (м, 4H), 1.15 – 1.25 (т, 6H).

Синтез N-(6-диэтоксифосфорилгексил)-4-(N',N'-диэтиламино)-1,8-нафталимида (НИРО, рис. 2)

В круглодонную колбу поместили 2 г (4.64 ммоль) вещества **7** и 8 мл (46.4 ммоль) триоктилфосфита. Смесь перемешивали при 140 °C в течение 16 ч. Затем отогнали избыток триоктилфосфита в вакууме. Продукт очищали хроматографически на силикагеле. Остатки триоктилфосфита убрали смесью этилацетат: петролейный эфир – 1:4. Продукт смыли чистым этилацетатом. Растворитель удалили на ротационном испарителе. Светло-оранжевый порошок сушили в вакууме при 50 °C. Выход: 90 %. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ (ppm): 8.56-8.62 (дд, 1H), 8.45-8.54 (м, 2H), 7.65-7.72 (т, 1H), 7.2-7.26 (д, 1H), 4.16-4.23 (т, 2H), 4.02-4.16 (м, 4H), 3.39-3.48 (м, 4H), 1.7-1.8 (м, 4H), 1.56-1.7 (м, 2H), 1.4-1.52 (м, 4H), 1.3 – 1.35 (т, 6H), 1.15 – 1.22 (т, 6H).

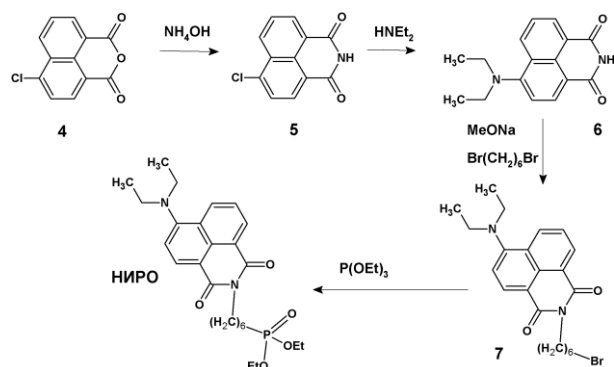


Рис. 2. Схема синтеза лиганда для квантовых точек – производного нафталимида

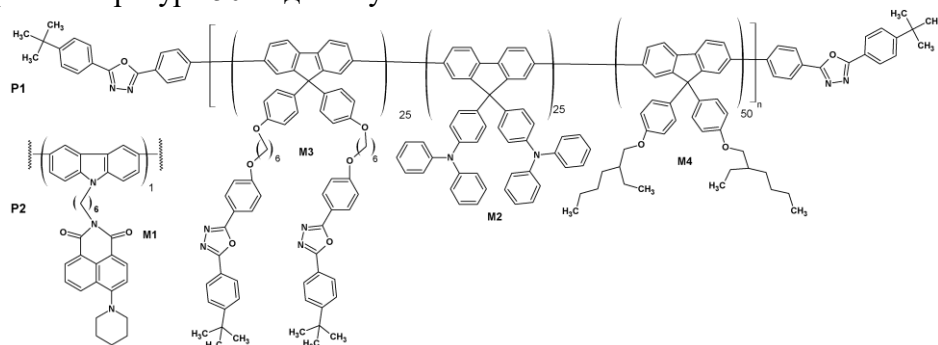
Синтез полимеров P1, P2 (рис. 3), на примере P1

В стеклянную круглодонную колбу объемом 65 мл взвешивают навески 0.1013 г (0.1250 ммоль) мономера **M2**, 0.1577 г (0.1250 ммоль) мономера **M3**, 0.2067 г (0.2500 ммоль) мономера **M4** и 0,0050 г трифенилфосфита. Закрывают колбу холодильником и адаптером с отводом для ввода проб и вакуумным краном (Aldrich z530255). Затем систему вакуумируют и заполняют аргоном 3 раза. В перчаточном боксе в атмосфере аргона взвешивают 0,01 г катализатора Pd(0)(PPh₃)₄, переносят его в ампулу. Затем трижды откачивают воздух из системы и заполняют ее аргоном. Вносят в систему с помощью шприца через септу в адаптере раствор 12 мг трикаприлметиламмоний хлорида в 0,4 мл толуола, 3,5 мл толуола, 2,5 мл раствора 2 М K₂CO₃ (раствор в бидистиллированной воде). Реакцию проводят в микроволновом реакторе SEM Discover SP при температуре 94 – 96°C и мощности 80 W (Режим: SPS mode, ΔT=5 °C). Спустя 75 минут для закрытия концевых групп в систему с помощью шприца добавляют раствор 0,015 г мономера **M4** в 1 мл толуола и продолжают реакцию в тех же условиях. Через 1 час в систему вносят раствор 0,025 г 2-(4-бромфенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазола в 0,5 мл толуола и выдерживают реакционную массу еще 1 час 30 минут.

Толуол, растворы K₂CO₃, трикаприлметиламмоний хлорида, мономера **6** в толуоле и концевой группы в толуоле продувают аргоном в течение часа перед добавлением в систему.

Получившийся полимер отфильтровывают, растворяют в хлороформе, переносят раствор в делительную воронку и промывают дважды водой. Органический слой отделяют и сушат над Na₂SO₄. На роторном испарителе при пониженном давлении отгоняют хлористый метилен. Полимер выделяют высаживанием в этиловый спирт и отфильтровывают. Затем экстрагируют ацетоном в аппарате Сокслета 3 дня. После чего полимер переосаждают из ТГФ в этанол,

отфильтровывают и еще раз переосаждают. Продукт сушат в вакууме при температуре 50°C двое суток.



Р и с . 3. Структурная формула СПФ

В состав сополимера P2 был введен мономер M1 в количестве 1 мол.%, содержание M3 соответственно было уменьшено до 24%.

Квантовые точки CdSe/ZnS с лигандами ТОРО были получены по описанной в литературе методике [15]. Длина волны флуоресценции КТ $\lambda_{\text{люм}}=590$ нм, диаметр частиц, исходя из положения экситонного пика в спектре поглощения КТ, равен 3.7 нм [16].

Методика замены лигандов:

10 мг КТ в 10 мл стеклянной ампуле растворили в 1 мл толуола и добавили 5 мл метанола. После коагуляции порошок осадили центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5 мин. Осадок отделили декантированием. В ампулу добавили раствор 50 мг НИРО в 1 мл толуола, раствор перемешивали в атмосфере аргона двое суток при комнатной температуре. Затем внесли 5 мл метанола и выделили выпавший осадок центрифугированием. Растворили КТ в 3 мл хлороформа и отфильтровали их через шприцевую насадку с ПТФЭ мембраной с порами диаметром 0.45 мкм. Сконцентрировали в вакууме, высадили КТ в метанол и выделили выпавший осадок центрифугированием. Порошок сушили в вакууме водоструйного насоса в течение 5 мин и добавили 50 мкл толуола. Полученный раствор использовали для приготовления композитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СПФ P1 и P2 синтезировали по разработанной нами методике, подразумевающей нагрев с помощью микроволнового облучения. Реакцию проводили в микроволновом реакторе, используя режим облучения - SPS mode (циклы нагрева до 100 °C при 80 W и охлаждения до 95 °C). Такой режим обеспечивает облучение системы излучением достаточно большой мощности (80 W). Применение данной методики синтеза СПФ позволило нам сократить время синтеза с 72 ч до

примерно 3.5 ч. При этом практически не происходит образования палладиевой «черни», что облегчает очистку полимера. Молекулярно-массовые характеристики полимеров следующие: P1 – $M_w = 115$ кДа, $M_w/M_n = 2.4$, P2 – $M_w = 73$ кДа, $M_w/M_n = 2.3$.

Структура мономеров подобрана таким образом, чтобы в положении С9 флуорена были объемные заместители – фенил. Такая структура обеспечивает большую стабильность люминесценции по сравнению структурами, содержащими алкильные заместители [3, 17, 18]. Мономер М2 – дырочно-транспортный компонент, хорошо описан в литературе [9, 19, 20], М3 – электрон-транспортный компонент, не описан в литературе. Сочетание такого типа компонентов, как известно, обеспечивает наилучший баланс потоков зарядов в светоизлучающем слое, что необходимо для высокоэффективной люминесценции. Мономер М1 – производное 1,8-нафталимида, присоединенное к 3,6-дибром карбазолу, излучает сине-зеленый свет и является эффективно люминесцирующей ловушкой электронов. Введение даже небольшого количества этого мономера, как показали наши исследования, существенно повышает яркость и эффективность ЭЛ СПФ [8, 9].

Для создания нанокомпозитов использовали 2 типа КТ, различающиеся строением лигандной оболочки: ТОРО – КТ(ТОРО), и НИРО – КТ(НИРО). НИРО – новое соединение, было получено нами в несколько стадий (рис. 2).

КТ(НИРО) были получены из КТ(ТОРО) путем замены лигандов. Прохождение реакции замены лигандов было подтверждено данными ^1H ЯМР спектроскопии по наличию сигналов соответствующих лигандов, а также методом УФ-спектроскопии, по наличию полосы поглощения лигандов (рис. 4а).

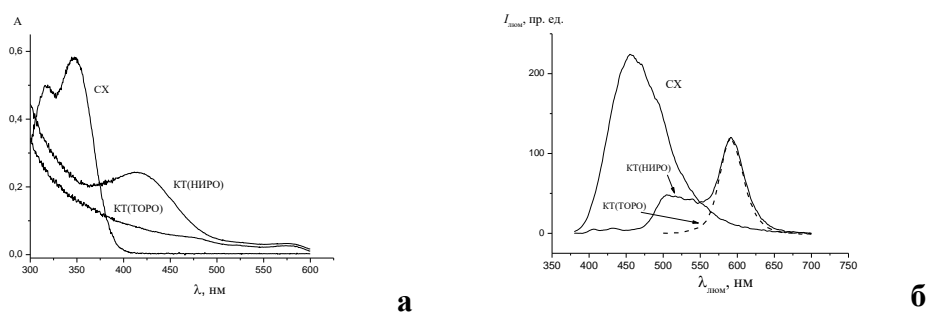


Рис. 4. Спектры а - поглощения, б - люминесценции растворов сульфат хинина (CX) в 0.1 М H_2SO_4 , КТ(ТОРО) и КТ(НИРО) в CHCl_3

Квантовый выход люминесценции КТ определили с помощью стандарта – сульфат хинина в 0.1 М серной кислоте, по формулам [21]:

$$\varphi(KT) = \varphi(CX) \frac{I_{\text{эмис}}(KT) \times f_{CX} \times n^2_{(CHCl_3)}}{I_{\text{эмис}}(CX) \times f_{KT} \times n^2_{(0.1M H_2SO_4)}} \quad (1)$$

$$f = 1 - 10^{-A}, \text{ где}$$

φ - квантовый выход люминесценции, $\varphi(\text{СХ}) = 0.54$, $I_{\text{люм}}$ - интенсивность люминесценции растворов ($\lambda_{\text{возб}} = 371$ нм), n - показатель преломления растворителя, A – поглощение растворов при 371 нм.

Спектры поглощения растворов стандарта и КТ и их фотолюминесценции (ФЛ) показаны на рис. 4. Длину волны возбуждения люминесценции выбрали по пересечению спектров поглощения СХ и КТ ($\lambda_{\text{возб}} = 371$ нм).

В спектре ФЛ КТ(НИРО) появляется дополнительная полоса, отвечающая за люминесценцию лиганда НИРО (рис. 4, б), т.е. не наблюдается полного переноса энергии ФЛ от лиганда к КТ. В результате КТ(НИРО) излучают желтый свет. Квантовый выход флуоресценции КТ(НИРО) составил 22 %. Это значение несколько занижено, т.к. в спектре ФЛ КТ(НИРО) полосы КТ и лиганда перекрываются. При расчете учитывалась только интенсивность люминесценции КТ в диапазоне 547–700 нм и поглощение с учетом отсутствия поглощения лиганда. Если посчитать квантовый выход всей системы, то он составил 33 %, только лиганда – 11%.

Наноккомпозиты СПФ с КТ получали путем смешения их растворов в толуоле и полива на вращающуюся при 2000 об/мин стеклянную подложку с последующей сушкой при 70 °С в течение 1 ч. Полученные таким путем пленки были оптически прозрачны, что говорит о хорошей совместимости КТ и СПФ. Были приготовлены композиты при массовом соотношении СПФ:КТ = 1:4.

Согласно данным ФЛ пленок СПФ Р1 излучает синий свет (МКО 1931: $x=0.1875$, $y=0.1337$). Композиты СПФ Р1 с КТ(ТОРО) излучают сине-красный свет (1, рис. 5а). Перенос энергии с полимера на КТ практически не наблюдается, поэтому мы видим два пика люминесценции (полимера и КТ). Аналогичные результаты мы наблюдали в предыдущей работе [22]. Сополимер Р2 излучает сине-зеленый свет – циан (МКО 1931: $x=0.2188$, $y=0.3793$). Видно, что происходит перенос энергии с флуореновой основной цепи на 1,8-нафталиимид в боковой цепи (рис. 5а). Очевидно, что механизм переноса энергии – «по Ферстеру». На рисунке 5а приведены спектры ФЛ композитов Р2 с КТ(ТОРО). Видно, что происходит частичный перенос энергии люминесценции с СПФ на КТ. Эти данные, вероятно, свидетельствуют о слабом Ферстеровском переносе энергии от СПФ к КТ. Иная картина наблюдается в спектрах ФЛ композитов СПФ с КТ(НИРО). Благодаря тому, что лиганд НИРО – производное 1,8-нафталиимида, является люминофором, мы наблюдаем полный перенос энергии от флуореновой основной цепи на лиганд - в сине-зеленую область (рис. 5б). При этом, полного переноса энергии на КТ также не

наблюдается, как в случае с лигандами ТОРО. В итоге композиты СПФ с КТ излучают желтый свет.

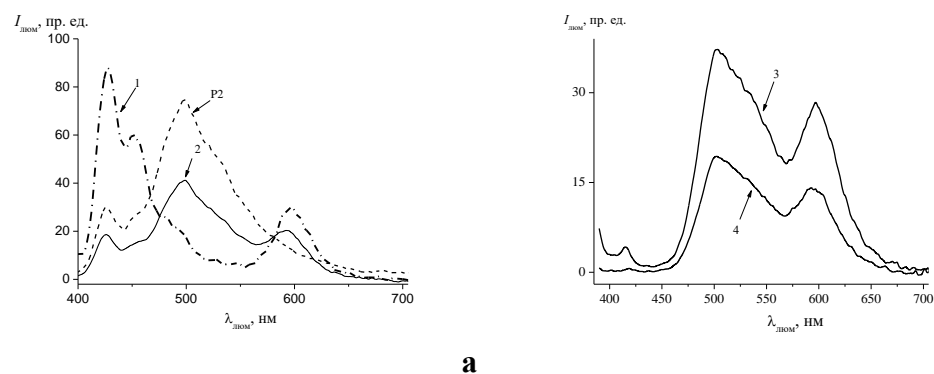


Рис. 5. Спектры ФЛ, **а**: СПФ P2 и композитов P1+ КТ(ТОРО) – 1, P2 + КТ(ТОРО) - 2, **б** :P1+ КТ(НИРО) – 3, P2 + КТ(НИРО) - 4

Таким образом, согласно полученным данным видно, что замена стандартных алифатических лигандов ТОРО на производное 1,8-нафталимида существенно сказывается на спектре ФЛ композитов. В дальнейшем будут получены данные по электролюминесценции композитов, в которых структура оболочки должна существенно повлиять на перенос заряда в системе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (No. 16-33-60143 мол_а_дк).

Список литературы

1. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P.H. // *Materials*. 2010. V.3. P.2260-2345.
2. Tomczak N., Jańczewski D., Han M., Vancso G.J. // *Progr. Polym. Sci.* 2009. V.34. P.393-430.
3. *Polyfluorenes* / Ed. by Scherf U. and Neher D. Springer, Berlin. 2008. 322 p.
4. Dayneko S.V., Lypenko D.A., Samokhvalov P.S., Chistyakov A.A., Nabiev I., Nosova G.I., Berezin I.A., Yakimanskii A.V. // *Optics and Spectroscopy*. 2017. V.122. P.12-15.
5. Guo Z.S., Zhao L., Pei J., Zhou Z.L., Gibson G., et al. // *Macromol.* 2010. V.43. P.1860-1866.
6. 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.116-128.
7. Skaff H., Sill K., Emrick T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V.126. P.11322-11325.
8. Nosova G.I., Ilgach D.M., Berezin I.A., Zhukova E.V., Kopylova T.N., et al. // *Mend. Comm.* 2017. V.27, Is. 3. P.265-267.
9. Ilgach D.M., Nosova G.I., Kopylova T.N., Nikonova E.N., Gadirov R.M., et al. // *Mend. Comm.* 2017. V.27. P.357-359.

10. Nosova G.I., Lypenko D.A., Smyslov R.Yu., Berezin I.A., Zhukova E.V., et al. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2014. V.56. P.59-76.
11. Jin Y., Xu Y., Qiao Z., Peng J., Wang B., Cao D. // *Polymer.* 2010. V.51. P.5726-5733.
12. Lindgren L.J., Wang X., Inganäs O., Andersson M.R. // *Synth. Met.* 2005. V.154. P.97-100.
13. Ego C., Grimsdale A.C., Uckert F., Yu G., Srdanov G., Müllen K. // *Adv. Mater.* 2002. V.14. P.809-811.
14. Hrma M., Šichová K., Svoboda J., Vohlídal J. // *Polymer.* 2017. V.122. P.22-33.
15. Bae W.K., Char K., Hur H., Lee S. // *Chem. Mater.* 2008. V.20. P.531-539.
16. Reiss P., Protière M., Li L. // *Small.* 2009. V.5, № 2. P.154-168.
17. Lee J.-H., Hwang D.-H. // *Chem. Commun.* 2003. V.22. P.2836-2837.
18. Wang P.H., Ho M.-S., Yang S.-H., Chen K.-B., Hsu C.-S. // *J. Polym. Sci. P. A: Polym. Chem.* 2010. V.48. P.516-524.
19. Giovanella U., Pasini M., Destri S., Porzio W., Botta C. // *Synth. Met.* 2008. V.158. P.113-119.
20. Shu C.F., Dodda R., Wu F.-Iy, Liu M.S., Jen A.K.-Y. // *Macromol.* 2003. V.36. P.6698-6703.
21. Grabolle M., Spieles M., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A., Resch-Genger U. // *Anal. Chem.* 2009. V.81. P.6285-6294.
22. Ильгач Д.М., Дубовик А.Ю., Смыслов Р.Ю., Якиманский А.В. // *Вестник ТвГУ. С. Химия.* 2017. №1. С.80-87.

NANOCOMPOZITES OF COPOLYFLUORENES WITH CDSE/ZNS QUANTUM DOTS COVERED WITH 1,8-NAPHTALIMID DERIVATIVE

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

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Russia, 199004, Bolshoi pr. 31

²Saint Petersburg National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics
Russia, 199034 Saint-Petersburg, Birzhevaya liniya, 14, lit. A

New copolyfluorenes containing 25 mol.% of chains with attached charge-transport components of oxadiazole and triphenylamines were synthesized. New quantum dots (QD) CdSe/ZnS was obtained by ligand exchange of trioctylphosphine oxide (TOPO) ($\lambda_{lum}=590$ nm, quantum yield = 26%) to a new compound - N-(6-diethoxyphosphorylhexyl)-4-(N',N'-diethylamino)-1,8-naphthalimide, NIPO ($\lambda_{lum}=505, 590$ nm, quantum yield = 22%). Nanocomposites of copolyfluorenes with QDs were received before and after ligand exchange. It was found that in the case of nanocomposites with QD (TOPO) incomplete energy transfer was observed whereas in the case of QD (NIPO) full energy transfer from copolymer to ligand and incomplete energy transfer to QD (yellow light) were shown.

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

Об авторах:

ИЛЬГАЧ Дмитрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений 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, Институт высокомолекулярных соединений РАН, urs1968@gmail.com

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – доктор химических наук, заведующий лаб., Институт высокомолекулярных соединений РАН, yakimansky@yahoo.com