

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ЭФФЕКТ САМОПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ,
ДОПИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

© 2022 г. А. А. Хребтов^{a,b,*}, Е. В. Федоренко^b, В. А. Реутов^a, А. Г. Мирочник^b, Л. А. Лим^a

^aДальневосточный федеральный университет, 690091 Владивосток, Россия

^bИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия

*e-mail: xrebtov_aa@dyfu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Изучены спектральные свойства производных дибензоилметаната дифторида бора в полистирольной матрице. Выявлено батохромное смещение полос флуоресценции красителей в регистрируемых стационарных спектрах люминесценции при переходе от растворов к полимерным пленкам, что связано с самопоглощением красителей. Показано, что использование маски для точечного возбуждения участка пленки является простым и удобным методом предотвращения влияния самопоглощения красителя в пленке на структуру спектра флуоресценции.

Ключевые слова: самопоглощение, бета-дикетонаты дифторида бора, полимер, люминесценция, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453722080118

β -Дикетонаты дифторида бора в течение длительного времени привлекают интерес исследователей благодаря своим уникальным спектральным свойствам: высокому квантовому выходу [1], флуоресценции в широком диапазоне длин волн [2, 3], способности формировать эксимеры [2] и эксиплексы [4], проявлять термо- и механохромизм [5], а также сольватохромизм и двухфотонно возбуждаемую флуоресценцию [3].

Однако при изучении люминесцентных свойств красителей в конденсированных средах (растворы, полимерные матрицы) зачастую существенное влияние оказывает явление самопоглощения. Оно оказывает негативное влияние не только при анализе результатов фундаментальных исследований [6–8], но и в прикладном аспекте, например, при создании эффективных люминесцентных солнечных концентраторов [9], при проведении абляционной хирургии глаза [10], при использовании ртутных бактерицидных ламп [11]. Действительно, перекрывание полос поглощения и флуоресценции приводит к самопоглощению и, как следствие, к искажению структуры спектра и уменьшению интенсивности флуоресценции.

При исследовании люминесцентных свойств растворов красителей эффект самопоглощения может быть устранен использованием кювет с малой длиной оптического пути (1–2 мм), которые фронтально располагают по отношению к лучу

возбуждающего излучения [12]. При регистрации спектров флуоресценции пленок на основе оптически прозрачных материалов, допированных флуоресцентными красителями, используется фронтальное положение образца, однако это не спасает от влияния эффекта самопоглощения, так как дополнительно значительное влияние оказывает эффект полного внутреннего отражения. В результате регистрируемый спектр флуоресценции батохромно смещен и не является истинным [13]. В связи с этим может возникать ложное предположение о формировании в пленке новых центров люминесценции (эксимеры, эксиплексы, агрегаты), батохромно сдвинутых относительно полос мономерной люминесценции. Искаженные спектры флуоресценции могут быть скорректированы расчетными методами, которые, однако, являются трудоемкими ввиду необходимости учета вторичного поглощения и вторичной люминесценции [12].

Между тем, исследование пленок на основе оптически прозрачных полимерных материалов, таких как полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), является перспективным научным направлением, связанным с разработкой смарт-материалов [4, 14], люминесцентных солнечных концентраторов [15, 16].

Ранее нами были изучены спектральные свойства ряда β -дикетонатов дифторида бора в оптически прозрачных полимерных матрицах [13, 17–

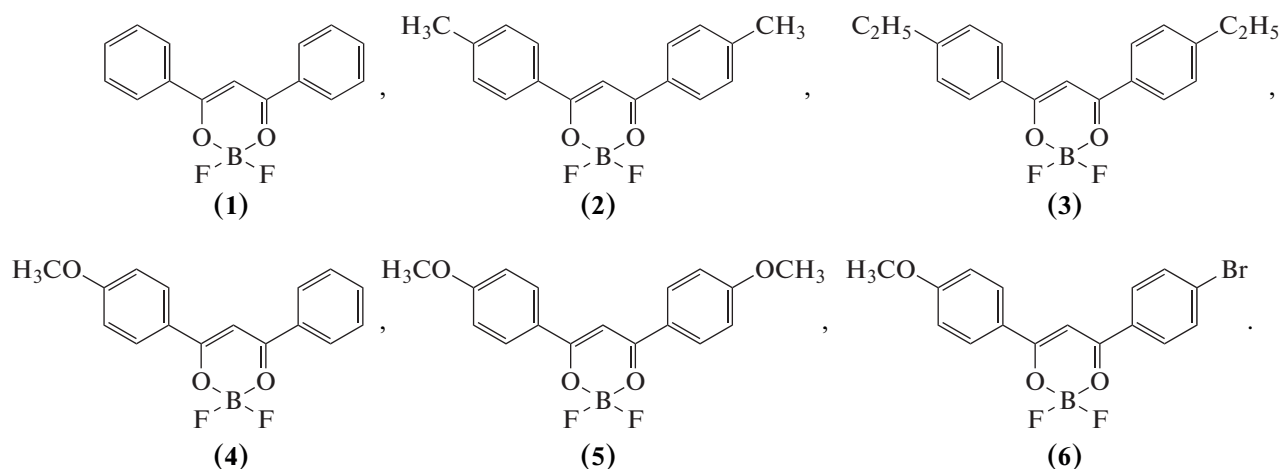


Схема 1.

19], выявлено формирование ярко люминесцирующих агрегатов куркуминовыми производными β -дикетонатов дифторида бора [13], а также эксиплексов дибензоилметанатом дифторида бора (**1**) с фенильными кольцами ПС [17]. В настоящей работе проведено исследование спектральных свойств полимерных люминесцентных композиций на основе ПС, допированного производными дибензоилметаната дифторида бора (**2–6**) (схема 1). Данные соединения характеризуются рядом общих свойств, таких как высокие коэффициенты молярной экстинкции [1], преимущественно плоская геометрия молекул [20], что способствует формированию возбужденных комплексов (эксимеров и эксиплексов) [21]. При этом спектральные свойства данных соединений в значительной мере зависят от *para*-заместителей в фенильных циклах [20]. Связь спектральных характеристик с молекулярной структурой соединений **1–6** ранее уже широко освещалась в научной литературе, например в [1, 22, 23]. Целью данной работы является исследование влияния метода регистрации стационарных спектров флуоресценции полимерных пленок, допированных **1–6**, на структуру спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Красители получены по следующим методикам: **1** по [24], **2** и **3** по [25], **4** и **5** по [20] и **6** по [26]; ПС марки ПСМ-115 (НеваРеактив) предварительно очищен методом переосаждения; 1,2-дихлорэтан (ЗАО “ЭКОС-1”) использован без предварительной очистки.

Полимерные пленки на основе ПС, допированные 3×10^{-7} моль/г красителей **2–6**, получены методом полива из раствора 0.25 г ПС и точных навесок **2–6** в 5 мл 1,2-дихлорэтана на предметное стекло. После формирования пленки были от-

делены от подложки под слоем дистиллированной воды. Толщина пленок составила ~ 0.05 мм.

Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301, спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550. Стационарные спектры флуоресценции регистрировали с помощью стандартного держателя твердых образцов. В качестве маски использовался лист черной бумаги с узким отверстием ($d = 5$ мм) для возбуждения локального участка пленки.

Время-разрешенные спектры и кинетика затухания люминесценции измерены на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование спектров поглощения красителей **1–6** в растворах и ПС-матрице не выявило существенных различий. Спектры растворов и пленок совпадают, наблюдается колебательная структура полос (рис. 1, таблица 1).

Спектры люминесценции красителей **1–6** в растворах симметричны спектрам поглощения (рис. 1). Для **1–3** в спектрах люминесценции наблюдается колебательная структура, в то время как для **4–6** она не проявляется. Спектры люминесценции пленок, допированных **1–6**, наоборот, несимметричны спектрам поглощения, колебательная структура отсутствует, максимумы полос батохромно смещены относительно максимумов полос в спектрах растворов (рис. 1, таблица 1).

Известно, что наблюдаемый батохромный сдвиг полос в спектрах люминесценции β -дикетонатов дифторида бора при переходе от растворов к полимерным пленкам может быть связан с

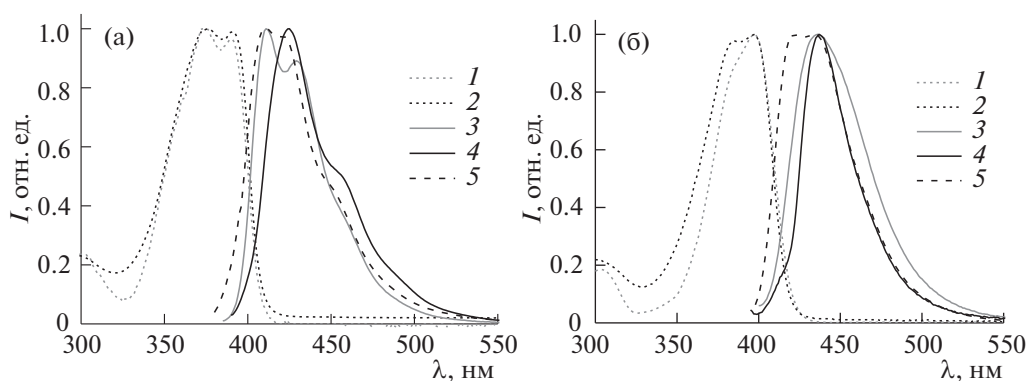


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктирная линия) и флуоресценции (сплошная линия) **2** (а) и **4** (б): 1 – спектр поглощения раствора; 2 – спектр поглощения ПС-пленки; 3 – спектр флуоресценции раствора; 4 – спектр флуоресценции ПС-пленки; 5 – спектр флуоресценции ПС-пленки, записанный с использованием маски.

образованием возбужденных комплексов (эксимеров или эксиплексов). Низкая концентрация соединений **1–6** в полимерной матрице (3×10^{-7} моль/г) исключает возможность формирования эксимеров, присутствие которых характерно для концентрированных растворов и пленок с высоким содержанием красителя [20]. Однако формирование эксиплексов потенциально возможно. Так, **1** образует эксиплексы с фенильными кольцами ПС [17], что проявляется в батохромном смещении полосы флуоресценции и возникнове-

нии долгоживущей компоненты в кинетике затухания люминесценции (табл. 1).

Для проверки предположения о формировании эксиплексов в ПС-матрице была исследована кинетика затухания люминесценции красителей **2–6** в растворах и ПС-пленках. Среднее время жизни люминесценции красителей в пленках больше, чем в растворах (табл. 1). Однако кинетика затухания **2–6** моноэкспоненциальна, при этом время жизни соответствует таковому для мономерных центров флуоресценции [13, 17]. Это

Таблица 1. Спектральные свойства **1–6** в растворах 1,2-дихлорэтана (концентрация $C_M = 3.5 \times 10^{-6}$ моль/л) и в ПС-пленках (концентрация $C_M = 3 \times 10^{-7}$ моль/г)

Краситель	Среда	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	τ , нс (A , %)
1	Раствор	365, 380	366, 381	400, 419	0.54 (100)
	Пленка [17]	366, 380	367, 381	420	1.4 (41) 3.5 (59)
2	Раствор	372, 389	377, 391	411, 429	1.51 (100)
	Пленка	374, 391	376, 389	425	2.10 (100)
	Пленка + маска			411, 421	
3	Раствор	376, 391	378, 392	413, 431	1.52 (100)
	Пленка	375, 390	375, 389	428	2.08 (100)
	Пленка + маска			411, 423	
4	Раствор	384, 397	389, 397	436	1.81 (100)
	Пленка	386, 397	384, 397	437	2.12 (100)
	Пленка + маска			422, 438	
5	Раствор	395, 411	395, 415	439	1.69 (100)
	Пленка	396, 408	393, 412	446	2.02 (100)
	Пленка + маска			430, 447	
6	Раствор	389, 403	388, 410	445	1.86 (100)
	Пленка	391, 402	390, 407	444	1.91 (100)
	Пленка + маска			431, 443	

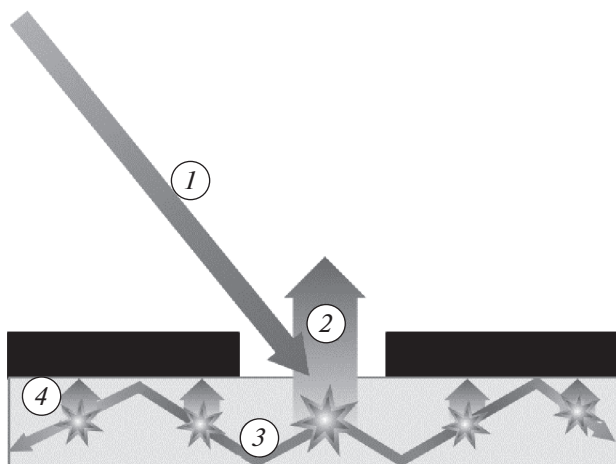


Рис. 2. Схема записи стационарных спектров люминесценции пленок, допированных 2–6, с использованием маски: 1 – луч возбуждающего излучения, 2 – флуоресценция первично возбужденной молекулы красителя, 3 – флуоресценция, “запертая” в пленке за счет эффекта полного внутреннего отражения, 4 – вторичная люминесценция.

свидетельствует об отсутствии эксиплексов в исследуемых пленках.

Батохромное смещение полос люминесценции при переходе от растворов к полимеру может быть объяснено самопоглощением красителя в полимерной пленке аналогично поведению куркуминовых производных β -дикетонатов дифторида бора в полимерных матрицах [13]. Для 2–6 наблюдается частичное перекрытие спектров поглощения и флуоресценции как в растворах, так и в пленках (рис. 1), что приводит к самопоглощению. Однако в растворах при низкой концентрации красителя влияние самопоглощения на регистрируемый спектр флуоресценции минимально, и им можно пренебречь. Пленки же, по сравнению с растворами, даже при малой концентрации красителя в большей степени подвержены влиянию самопоглощения на структуру спектра за счет существенно меньшей толщины флуоресцирующего слоя и выраженного волнового эффекта.

Для корректировки спектров флуоресценции с учетом самопоглощения используются расчетные методы [6, 12, 27], которые являются время- и трудозатратными. Ранее нами был предложен способ регистрации спектров флуоресценции пленок с использованием маски для устранения влияния вторичной люминесценции [13]. Для соединений 2–6 были записаны спектры флуоресценции с использованием маски (рис. 2), которые существенно отличаются от исходных (рис. 1, табл. 1): наблюдается гипсохромный сдвиг полос, появляется колебательная структура. Для 2 и 3 спектр люминесценции пленок соответствует та-

ковым для растворов. Для 4–6, наоборот, спектры люминесценции пленок и растворов отличаются: для пленок в спектре наблюдается колебательная структура, что может быть объяснено большей жесткостью полимерной матрицы [13]. Стоит отметить, что использование маски не влияет на структуру спектров возбуждения флуоресценции.

Наблюдаемый гипсохромный сдвиг полос флуоресценции ПС-пленок, допированных 2–6, при использовании маски обусловлен существенным уменьшением в регистрируемом спектре доли вторичной люминесценции, возникающей за счет эффекта самопоглощения, который обусловлен перекрытием полос поглощения и флуоресценции красителей (рис. 1). В результате происходит повторное поглощение коротковолнового края спектра флуоресценции и появление длинноволновой вторичной люминесценции. За счет эффекта полного внутреннего отражения вторичная люминесценция распространяется по объему пленки (рис. 2). Без использования маски эмиссия регистрируется со всей поверхности образца, при этом в спектре преобладает длинноволновая вторичная люминесценция. При использовании маски спектр регистрируется с локального участка поверхности в месте возбуждения. В этом случае основной вклад в структуру спектра вносит эмиссия, неискаженная самопоглощением.

Конструкция стандартного держателя твердых образцов лабораторных спектрофлуориметров предполагает регистрацию спектра флуоресценции с достаточно большой площади (например, для Shimadzu RF5301 площадь составляет $\sim 7 \text{ см}^2$). Ограничение с помощью маски локального участка площади пленки, с которого осуществляется регистрация спектра флуоресценции (рис. 2), позволяет отсечь вторичную люминесценцию и получить истинный спектр флуоресценции красителя в полимере.

Таким образом, изучены спектральные свойства ПС-пленок, допированных красителями производными дибензоилметаната дифторида бора. Обнаружено батохромное смещение полос флуоресценции красителей в пленках относительно полос в растворах, которое связано с самопоглощением красителя. Использование маски для локального возбуждения участка пленки является простым и удобным методом существенного уменьшения влияния самопоглощения красителя в пленке на структуру спектра флуоресценции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-33-90142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cogne-Laage E., Allemand J.-F., Ruel O. et al.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 1445.
<https://doi.org/10.1002/chem.200305321>
2. *Kononevich Y.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A. et al.* // Tetrahedron Lett. 2020. V. 61. № 152176. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152176>
3. *Katada K., Namikawa T., Senatore S. et al.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 5219.
<https://doi.org/10.1002/chem.201504903>
4. *Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Smits E.C.P. et al.* // J. Fluoresc. 2014. V. 24. P. 1735.
<https://doi.org/10.1007/s10895-014-1462-4>
5. *Liu M., Zhai L., Sun J. et al.* // Dyes Pigm. 2016. V. 128. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.005>
6. *Кочубей В.И., Кособудский И.Д., Конюхова Ю.Г. и др.* // Хим. выс. энергий. 2010. Т. 44. № 2. С. 188.
<https://doi.org/10.1134/S0018143910020141>
7. *Чучман М.П., Шуаибов А.К.* // Оптический журн. 2008. Т. 75. № 9. С. 8.
<https://doi.org/10.1364/JOT.75.000541>
8. *Курильчик С.В., Кисель В.Э., Кулешов Н.В. и др.* // Приборы и методы измерений. 2011. № 1 (2). С. 59.
9. *Debije M.G., Verbunt P.P.C.* // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. P. 12.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201100554>
10. *Батище С.А., Бушук С.Б., Кузьмук А.А. и др.* // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук. 2016. № 1. С. 80.
11. *Соломонов В.И., Сурков Ю.С., Горбунков В.И.* // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 3. С. 492.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X16090204>
12. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. М.: Изд-во МГУ, 1989. 272 с.
13. *Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et al.* // J. Lumin. 2021. V. 235. № 118043. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118043>
14. *Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Прокопенко А.А. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 4. С. 93.
<https://doi.org/10.1007/s11182-016-0807-7>
15. *Griffini G., Levi M., Turri S.* // Renewable Energy. 2015. V. 78. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.009>
16. *Федоренко Е.В., Хребтов А.А., Лим Л.А. и др.* // Хим.технология. 2019. Т. 20. № 13. С. 601.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-13-601-604>
17. *Федоренко Е.В., Хребтов А.А., Мирочник А.Г. и др.* // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 3. С. 425.
<https://doi.org/10.21883/OS.2019.09.48195.373-18>
18. *Хребтов А.А., Федоренко Е.В., Лим Л.А. и др.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.21883/os.2018.01.45360.186-17>
19. *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Y. et al.* // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2022. V. 267. № 120548. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120548>
20. *Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В. и др.* // Изв. АН, Сер. хим. 2004. № 2. С. 1.
<https://doi.org/10.1023/B:RUCV.0000030800.71663.7a>
21. *Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В.* Фотофизика и фотохимия β-дикетонатов дифторида бора. Владивосток: Дальнаука, 2006. 160 с.
22. *Xu S., Evans R.E., Liu T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 3597.
<https://doi.org/10.1021/ic300077g>
23. *Sagawa T., Ito F., Sakai A. et al.* // Photochem. Photo-biol. Sci. 2016. V. 15. P. 420.
<https://doi.org/10.1039/C5PP00453E>
24. *Карасев В.Е., Коротких О.А.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
25. *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karpenko A.A. et al.* // Luminescence. 2007. V. 22. P. 195.
<https://doi.org/10.1002/bio.948>
26. *Гухман Е.В., Реутов В.А.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. С. 1678. *Gukhman E.V., Reutov V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. P. 1608.
27. *Kusba J., Grajek H., Gryczynski I.* // Methods Appl. Fluoresc. 2014. V. 2. № 015001. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/015001>