

УДК 541(14+64):535.37:547.391

СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ТЕРБИЕМ(III) ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЕВРОПИЯ(III) В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛМЕТАКАРИЛАТА¹

© 1997 г. А. Г. Мирочник, Н. В. Петровченкова, В. Е. Каравес

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 22.04.96 г.

Принята в печать 01.07.96 г.

Изучены флуоресцентные свойства биметаллических комплексов Eu(III) и Tb(III) с сополимером акриловой кислоты и этилметакрилата. Данные кинетической люминесцентной спектроскопии и анализ спектров возбуждения флуоресценции комплексов свидетельствуют о наличии эффективного переноса энергии с Tb³⁺ на Eu³⁺. Максимальное увеличение интенсивности флуоресценции Eu³⁺ при 615 нм наблюдается при соотношении Eu : Tb = 1 : 1.

Взаимное влияние макромолекул и ионов редкоземельных металлов при включении их в полимерную цепь представляет значительный интерес с точки зрения химии, как фундаментальной, так и прикладной [1]. Наличие стерических препятствий может затруднять образование координационных связей между металлом и хелатирующим фрагментом макромолекулярного лиганда, приводя к изменению локальной концентрации функциональных групп лиганда, и влиять на физико-химические свойства макромолекулярных комплексов (ММК) [2].

Исследование зависимости интенсивности люминесценции Eu(III) от содержания металла в ММК с сополимерами на основе акриловой кислоты указывает на наличие в структуре полихелата областей с более высокой, чем в ММК с соответствующим гомополимером, концентрацией функциональных групп и ионов металла (ионных агрегатов) [3, 4]. Интенсивность флуоресценции Ln³⁺ в ММК как правило низка из-за отсутствия эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на уровни Ln³⁺. Перенос энергии возбуждения между различными редкоземельными ионами является одним из каналов трансформации энергий в лантанидных ММК и возможным способом сенсибилизации флуоресценции Ln³⁺. Более высокая локальная концентрация функциональных групп макромолекулярного лиганда и ионов в ММК с сополимерами должна способствовать эффективному обмену энергией между редкоземельными ионами.

В настоящей работе изучено влияние концентрации ионов Tb³⁺ (донар энергии возбуждения) на эффективность сенсибилизации флуоресценции Eu(III) в биметаллических комплексах с сополимером акриловой кислоты и этилметакрилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер акриловой кислоты и этилметакрилата (ЭМАК) получали радикальной полимеризацией по способу, описанному ранее [5]. ММ сополимера, определенная по методу Штадингера [5], равна 1.7×10^4 . Содержание акриловой кислоты в сополимере 19.7 мол. %.

Соли биметаллических Eu/Tb ММК получали, смешивая диоксановый раствор ЭМАК и раствор соответствующих хлоридов лантанидов в этаноле; в смесь добавляли спиртовой раствор аммиака до тех пор пока ее pH не достигал 7. После перемешивания в течение 1 ч смесь выливали в большое количество дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили в вакууме при 60°C в течение 48 ч.

Содержание редкоземельных элементов в комплексах определяли следующим образом: навеску металлохелата в фарфоровом тигле нагревали в муфельной печи со скоростью 200 град/ч до 700°C и прокаливали в течение 1 ч при данной температуре. Содержание лантанида рассчитывали на основе стехиометрии Ln₂O₃. В случае биметаллических комплексов полученный оксид растворяли при нагревании в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, раствор доводили до определенного объема дистиллированной водой и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09558а).

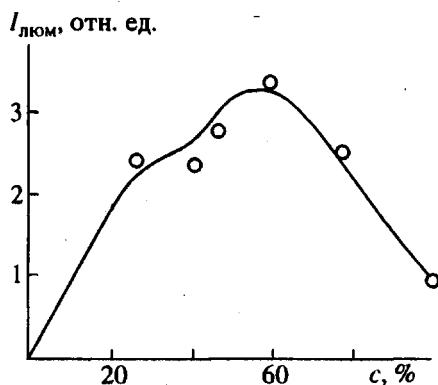


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции Eu^{3+} от его содержания c в смеси металлов, образующих комплекс $\text{Eu}/\text{Tb}-\text{ЭМАК}$; $[\text{Eu}^{3+}] = 7.8$ мас. %; $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм.

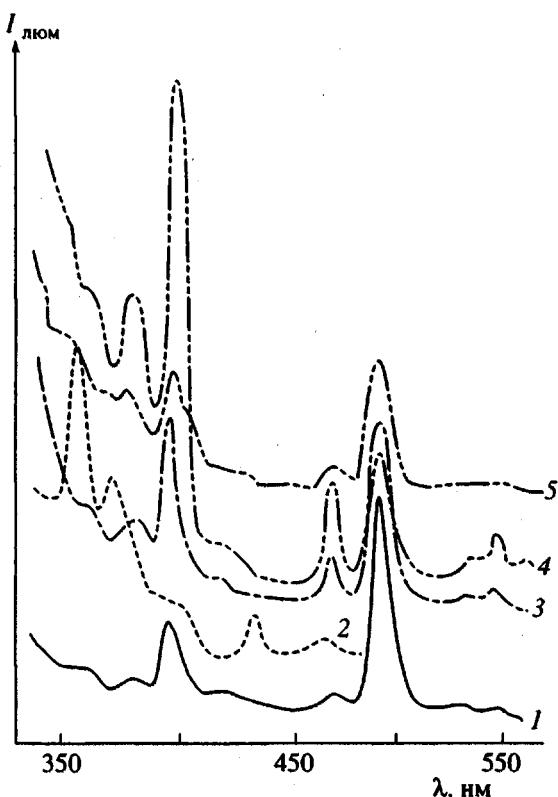


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции полимерных комплексов $\text{Eu}-\text{ЭМАК}$ (1), $\text{Tb}-\text{ЭМАК}$ (2) и $\text{Eu}/\text{Tb}-\text{ЭМАК}$ (3–5). Соотношение $\text{Eu}^{3+} : \text{Tb}^{3+}$ в комплексе 3 : 2 (3), 1 : 1 (4) и 1 : 3 (5).

определяли содержание европия в пробе атомно-адсорбционным методом. Содержание второго лантанида рассчитывали по остатку оксида Ln_2O_3 , вычитая содержание Eu_2O_3 из общего количества оксидов.

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции соединений в виде прозрачных пленок снимали на спектрофлуориметре

"Hitachi-850" при 300 К, используя приставку для твердых образцов. Фотоприемник был расположен под углом 90° относительно направления возбуждающего пучка света. Толщина пленок составляла 0.02 ± 0.004 мм. Оптическая плотность исследуемых полимерных пленок при всех длинах волн измерений (300–700 нм) была мала (от 0.05 до 0.1). Время жизни $\text{Tb}(\text{III})$ в возбужденном состоянии τ определяли путем анализа кривых затухания интенсивности люминесценции, полученных при освещении образца импульсом азотного лазера ЛГИ-21 ($\tau = 20$ нс, $\lambda = 337$ нм). Сигнал с фотоумножителя ФЭУ-79 регистрировали на экране осциллографа С8-12. ИК-спектры соединений в виде пленок на стеклах KBr записывали на спектрофотометре "Specord IR-75".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексные соединения $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с ЭМАК представляют собой белые порошки, растворимые в циклогексаноне, МЭК и частично в диоксане.

Экспериментальным доказательством химического связывания Ln^{3+} функциональными группами ЭМАК служат ИК-спектры полученных образцов. В спектрах сopolимера имеется полоса поглощения в области 1700 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям неионизированной и некоординированной группы COOH .

При взаимодействии Ln^{3+} с ЭМАК интенсивность полосы в области 1700 cm^{-1} уменьшается и появляется полоса поглощения в области 1540 – 1560 cm^{-1} , соответствующая асимметричным $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ валентным колебаниям ионизированных карбоксильных групп [6].

При облучении ММК ультрафиолетовым светом $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ люминесцируют. Спектры люминесценции индивидуальных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ представляют собой набор дискретных линий, соответствующих штарковским f - f -переходам 5D_0 – 7F_j (Eu^{3+}) и 5D_4 – 7F_j (Tb^{3+}). Спектры люминесценции исследуемых ММК более диффузны, чем спектры низкомолекулярных аналогов, что свидетельствует о неоднородности ближайшего окружения лантанидных ионов.

Трехзарядный ион Tb^{3+} имеет долгоживущее состояние 5D_4 (20500 cm^{-1}), лежащее выше метастабильного 5D_0 уровня Eu^{3+} (17260 cm^{-1}), поэтому возможен эффективный перенос энергии возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} . На рис. 1 представлена зависимость относительной интенсивности полосы флуоресценции Eu^{3+} ($\lambda_{\text{люм}} = 615$ нм, переход 5D_0 – 7F_2) от соотношения $\text{Eu} : \text{Tb}$ в биметаллическом комплексе при постоянной концентрации Eu^{3+} . Как видно, при введении в ММК Tb^{3+} увеличивается интенсивность флуоресценции Eu^{3+} , что может свиде-

тельствовать о переносе энергии с Tb^{3+} на Eu^{3+} . Вместе с тем время жизни возбужденного состояния донора энергии Tb^{3+} уменьшается при переходе от комплекса Tb -ЭМАК (1100 мкс) к биметаллическим ММК (800–600 мкс).

Максимальное увеличение интенсивности флуоресценции Eu^{3+} наблюдается при соотношении $Eu : Tb = 1 : 1$. Дальнейшее увеличение концентрации Tb^{3+} приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции Eu^{3+} .

Наличие переноса энергии возбуждения от Tb^{3+} к Eu^{3+} подтверждается и сопоставлением спектров возбуждения люминесценции комплексов Eu -ЭМАК, Tb -ЭМАК и биметаллических ММК Eu/Tb -ЭМАК (рис. 2). Спектры возбуждения ММК представляют собой набор дискретных линий, соответствующих штарковским $f-f$ -переходам Eu^{3+} и Tb^{3+} . Анализ спектров возбуждения люминесценции указывает на отсутствие внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекуллярного лиганда на резонансные уровни Ln^{3+} .

Так как основная доля излучения Eu^{3+} приходит ся на электродипольный переход $^5D_0 - ^7F_2$ ($\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$), а Tb^{3+} не люминесцирует в этой области, спектр возбуждения флуоресценции биметаллических ММК записывали при $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$. Как показывает анализ спектра возбуждения флуоресценции индивидуального комплекса Tb -ЭМАК (рис. 2), основные пики, относящиеся к штарков-

ским переходам иона тербия $^5D_3, ^5G_6, ^5G_3, ^5D_4 \leftarrow ^7F_6$, расположены в области 350–470 нм и перекрываются с рядом пиков, соответствующих штарковским переходам иона европия. Заметное увеличение относительной интенсивности пиков в области 370–470 нм в спектре возбуждения биметаллического ММК в сравнении со спектром комплекса Eu -ЭМАК может свидетельствовать о наличии эффективной передачи энергии возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} . Наиболее заметно возрастают интенсивности полос при 395 и 470 нм, относящиеся соответственно к штарковским переходам $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ и $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ иона европия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto Y. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3/4. P. 455.
2. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
3. Nagato I., Okamoto Y. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 5. P. 749.
4. Okamoto Y., Ueba Y., Dzhanibekov N.F., Banks E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 17.
5. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карапасев В.Е. // Координац. химия. 1993. Т. 19. № 2. С. 166.
6. Золин В.Ф., Коренева Л.Г., Барабанов В.А., Давыдова С.Л. // Координац. химия. 1976. Т. 2. № 5. Р. 695.

Terbium(III)-Sensitized Fluorescence of Europium(III) in Bimetallic Complexes of the Copolymer of Acrylic Acid and Ethyl Methacrylate

A. G. Mirochnik, N. V. Petrochenkova, and V. E. Karasev

Institute of Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Stoletiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

Abstract—Fluorescent properties of the bimetallic complexes of $Eu(III)$ and $Tb(III)$ with a copolymer of acrylic acid and ethyl methacrylate were studied. The results of the kinetic luminescent spectroscopy and the analysis of the fluorescence excitation spectra indicate that efficient energy transfer takes place from Tb^{3+} to Eu^{3+} . The intensity of Eu^{3+} fluorescence at 615 nm is maximally enhanced at the $Eu : Tb$ ratio 1 : 1.