

УДК 541(14+49+64):535.37

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\text{Eu}^{3+}$ С СОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 1998 г. А. Г. Мирочник, Н. В. Петроченкова, В. Е. Карасев, А. Н. Пяткина

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

Поступила в редакцию 12.05.97 г.

Принята в печать 08.09.97 г.

Изучены флуоресцентные и фотохимические свойства комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и сополимеров метакриловой кислоты со стиролом и метилметакрилатом. Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в структуре полихелатов высокой локальной концентрации функциональных групп лиганда и ионов металла. Установлено, что для комплексов с сополимерами стирола и метакриловой кислоты в отличие от изученных ранее лантанидных полихелатов с алкилметакрилатами не характерно разгорание фотолюминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в процессе УФ-облучения, что обусловлено сравнительной устойчивостью сополимера к фотолизу.

Полимеры, содержащие редкоземельные ионы, химически связанные с полимерной цепью, привлекают внимание исследователей возможностью получения материалов с комплексом свойств, сочетающих свойства ионов металлов (люминесценция, способность диссоциации в растворе и т.д.) со свойствами полимеров (пленкообразование, растворимость в неводных растворителях и другие). Полимерная природа лиганда в макромолекулярных комплексах металлов (ММК) может обуславливать возникновение координационно-ненасыщенных структур и появление новых интересных свойств у ММК [1, 2].

В продолжение работ по исследованию флуоресцентных и фотохимических свойств координационно-ненасыщенных ММК лантаноидов [3–5] в настоящей работе проведено сравнительное изучение влияния состава и строения макромолекулярного лиганда на спектроскопические свойства полимерных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и сополимеров метакриловой кислоты (МАК) со стиролом, ММА или сополимеров акриловой кислоты (АК) с ММА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер стирол–МАК получали радикальной полимеризацией по методике [6]. Для этого свежеперегнанные стирол и МАК в мольном соотношении 5 : 1 и инициатор полимеризации (ДАК – 0.5% от массы мономеров) помещали в

стеклянную ампулу. Ампулу продували азотом и запаивали. Полимеризацию проводили при 60°C в течение 18 ч. Полученный полимер растворяли в диоксане и переосаждали в этанол. Осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы. Количество МАК в сополимере, рассчитанное по содержанию карбоксильных групп, составляет 15.4 мол. %.

Синтез сополимеров ММА–МАК и ММА–АК описан в работе [3]. Количество кислоты в макромолекулярном лиганде, рассчитанное по содержанию карбоксильных групп, составляет 15.9 и 12.7 мол. % для сополимеров ММА–МАК и ММА–АК соответственно.

Полимерные комплексы с  $\text{Eu}^{3+}$  получали по методике [3]. К раствору одного из сополимеров в диоксане приливали этанольный раствор  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при массовом соотношении полимер : Еу от 1 : 1 до 20 : 1, добавляли спиртовый раствор амиака до pH 7 и перемешивали смесь в течение 1–2 ч. Затем смесь выливали в большое количество дистиллированной воды, промывали водой, этанолом и сушили 24 ч в вакууме при 60°C. Содержание европия в комплексах определяли весовым методом, прокаливая навеску вещества до постоянной массы окиси редкоземельного элемента.

Пленки из полимерных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  получали методом полива раствора соединений в циклогексаноне на подложку из стекла или KBr. Толщина пленок составляла  $0.02 \pm 0.004$  мм.

Спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции соединений снимали на спектрофлуориметре “Hitachi-850” и спектрометре

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

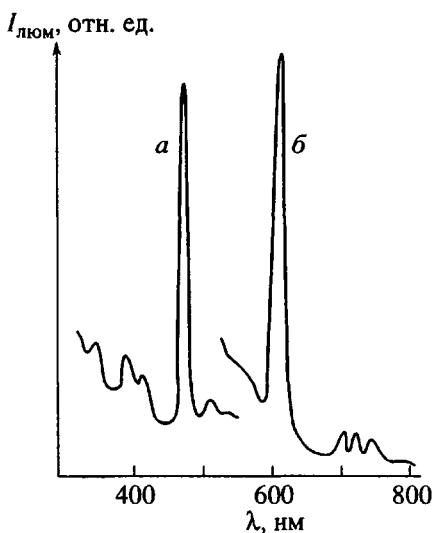


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (а) ( $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$ ) и люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 485 \text{ нм}$ ) комплекса Eu-сополимер стирол-МАК.  $[\text{Eu}^{3+}] = 3.0 \text{ мас. \%}$ .

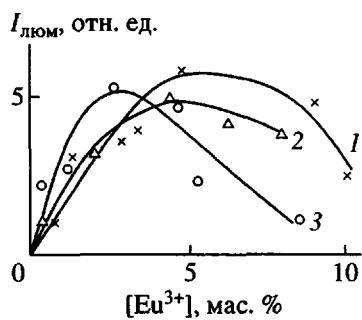


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в комплексах MMA-АК (1), MMA-МАК (2) и стирол-МАК (3).

СДЛ-1 в виде пленок на стеклянных подложках. Фотоприемник был расположен под углом  $90^\circ$  относительно направления возбуждающего пучка света. Оптическая плотность исследуемых полимерных пленок при всех длинах волн измерений (300–700 нм) была мала (0.05–0.1). ИК-спектры соединений в виде пленок на стеклах КВг записывали на спектрофотометре "Specord IR-75". Фотолиз ММК с  $\text{Eu}^{3+}$  проводили облучением образцов в виде пленок на стеклянной подложке нефильтрованным светом ртутной лампы ДРТ-250. Расстояние от лампы до образца составляло 20 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальным доказательством химического связывания  $\text{Eu}^{3+}$  функциональными группами макромолекулярного лиганда служит ана-

лиз ИК-спектров полученных образцов. Отнесение полос в ИК-спектрах лигандов и их комплексов с европием сделано с учетом литературных данных [7].

В ИК-спектрах сополимера стирол-МАК сохраняются полосы поглощения, принадлежащие обоим сомономерам. Полосы в областях 1700–1720 и 1270–1300  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным и деформационным колебаниям протонированной группы COOH метакриловой кислоты. Интенсивные полосы в ИК-спектрах указанного сополимера в области 1480–1600  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связи C=C бензольного кольца стирола. В области более низких частот (1000–1100, 700–800  $\text{cm}^{-1}$ ) наблюдаются полосы, обусловленные деформационными колебаниями бензольного кольца [7].

При взаимодействии  $\text{Eu}^{3+}$  с макромолекулярным лигандом появляются максимумы в области 1550 и 1350–1400  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям ионизированных карбоксильных групп кислоты. Интенсивность полос деформационных колебаний неионизированной и некоординированной карбоксильной группы (1270–1300  $\text{cm}^{-1}$ ) при этом значительно уменьшается.

При облучении ультрафиолетовым светом макромолекулярные комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  и пленки, полученные из них, люминесцируют розовым светом. Спектры люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  представляют собой набор дискретных линий, соответствующих штарковским  $^5D_0 - ^7F_j$  переходам  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 1). Наиболее интенсивная полоса отвечает переходу  $^5D_0 - ^7F_2$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$ ). Анализ спектров возбуждения люминесценции указывает на отсутствие внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на резонансные уровни  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 1).

В отличие от поликарлатов  $\text{Eu}^{3+}$ , в которых интенсивность люминесценции монотонно растет с повышением концентрации европия до 16 мас. % [1], интенсивность люминесценции в соединениях  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимером стирол-МАК достигает максимума уже при содержании металла 2–3 мас. % и затем уменьшается при дальнейшем увеличении содержания  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 2). Аналогичная зависимость наблюдается и для исследуемых комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимерами MMA-АК [3] и MMA-МАК. Эти данные свидетельствуют о наличии в структуре исследуемых полихелатов высокой локальной концентрации функциональных групп и ионов металла (ионных агрегатов), способствующей увеличению эффективности обмена энергией между ионами и увеличению скорости концентрационного тушения фотoluminesценции [1].

Проведенное ранее исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств

комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и сополимеров акриловой кислоты с алкилметакрилатами выявило существенное отличие их фотохимического поведения от свойств низкомолекулярных аналогов и комплексов с полиакриловой кислотой: в процессе фоторазложения ММК интенсивность фотolumинесценции не уменьшается, а заметно увеличивается [5]. Для исследуемых комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимером стирол-МАК, несмотря на наличие в структуре ионных агрегатов, не характерно заметное разгорание фотolumинесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в процессе фотолиза. Действительно, в процессе УФ-облучения интенсивность люминесценции комплексов  $\text{Eu}$  с сополимером стирол-МАК практически не изменяется (рис. 3, кривая 2). В то же время облучение макромолекулярных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимерами MMA-АК [4] и с MMA-МАК нефильтрованным УФ-светом приводит к заметному разгоранию флуоресценции в полосе  $\text{Eu}^{3+}$  с  $\lambda = 615 \text{ нм}$  (рис. 3, кривые 1, 3). Разгорание фотolumинесценции этих координационно-ненасыщенных ММК с сополимерами на основе алкилметакрилатов и акриловой кислоты обусловлено происходящим при фотолизе разрушением макромолекулярного лиганда, увеличением числа асимметрично связанных с металлом карбоксилат-ионов и интенсификацией штарковских переходов [2].

Наблюдаемое фотохимическое поведение комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимером стирол-МАК можно объяснить тем, что стирол и другие виниловые ароматические полимеры сравнительно устойчивы к фотолизу, и большая часть поглощенной энергии рассеивается в фотофизических процессах [8]. Очевидно, в сополимере стирол-МАК фенильные кольца достаточно эффективно защищают полимерную цепь от разрыва при возбуждении жестким ультрафиолетом ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ). Такой защитный эффект, как показывают данные ИК-спектроскопии, не характерен для ММК с сополимерами алкилметакрилатов с АК и МАК.

С другой стороны, введение метильной группы, обладающей положительным индуктивным эффектом, повышает электроотрицательность карбоксильного кислорода, что способствует образованию более прочных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с лигандами на основе МАК, чем с АК [9].

Облучение УФ-светом полимерных пленок ММК приводит к уменьшению интенсивности полос в ИК-спектрах, причем, для макромолекулярного комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  с алкилметакрилатами этот процесс более эффективен (рис. 4б). В то же время в ИК-спектрах ММК с алкилметакрилатами наблюдается заметный рост интегральной интенсивности полос  $v_{as}(\text{COO}^-)$  в области  $1550 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий об увеличении числа асимметрично связанных с  $\text{Eu}^{3+}$  карбоксилат-ионов

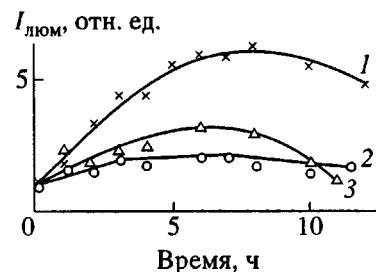


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от времени УФ-облучения комплексов с сополимерами MMA-АК (1), стирол-МАК (2) и MMA-МАК (3).  $[\text{Eu}^{3+}] = 2.9$  (1), 3.0 (2) и 2.6 мас. % (3).

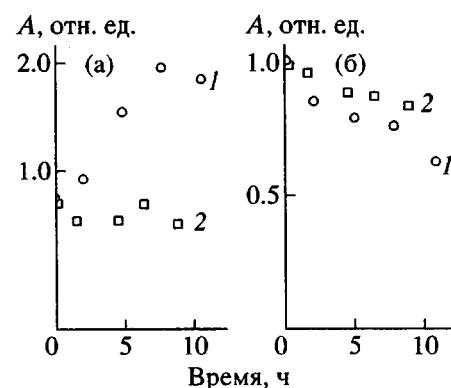


Рис. 4. Зависимость от времени УФ-облучения интегральных интенсивностей полос, соответствующих колебаниям:  $v_{as}(\text{COO}^-)$  (а) и  $v(\text{CH}_2)$  (б) в ИК-спектрах поглощения комплексов  $\text{Eu}$ -сополимер MMA-АК (1) и  $\text{Eu}$ -сополимер стирол-МАК (2).

(рис. 4а). При этом для комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимером стирол-МАК рост интегральной интенсивности  $v_{as}(\text{COO}^-)$  в процессе фотолиза не наблюдается.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с сополимером стирол-МАК в отличие от изученных ранее лантанидных ММК с алкилметакрилатами несмотря на наличие в структуре областей с высокой локальной концентрацией ионов, не характерно заметного разгорания фотolumинесценции  $\text{Eu}^{3+}$  при длительном УФ-облучении, что обусловлено сравнимой устойчивостью сополимера стирол-МАК к фотолизу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto Y. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3/4. P. 455.

2. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. // Spectr. Lett. 1995. V. 25. № 5. P. 653.
3. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карапев В.Е. // Координац. химия. 1993. Т. 19. № 2. С. 166.
4. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карапев В.Е. // Изв. АН РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1559.
5. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карапев В.Е. / Изв. АН РАН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2007.
6. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
7. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976.
8. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.: Мир, 1988.
9. Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Тайбагарова К.С., Козловский Т.Д. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 22.

## Fluorescent and Photochemical Properties of Eu<sup>3+</sup> Complexes with Copolymers Based on Methacrylic Acid

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

*Institute of Chemistry, Far-East Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia*

**Abstract**—Fluorescent and photochemical properties of the Eu<sup>3+</sup> complexes involving copolymers of (meth)acrylic acid with styrene and methyl methacrylate were studied. Experimental data revealed the presence of high local concentrations of functional groups of ligands and metal ions in the structure of polychelates. It was established that, in contrast to the previously studied lanthanide polychelates with alkyl methacrylates, the rise of photoluminescence in the course of UV irradiation is not typical for the Eu<sup>3+</sup> complexes with copolymers of styrene and methacrylic acid, which is due to the relatively high stability of the copolymers with respect to photolysis.