

УДК 541.64:535.371

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ Eu^{3+} И Tb^{3+} И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 1999 г. А. Г. Мирочник, Н. В. Петроченкова, В. Е. Карасев

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

Поступила в редакцию 12.01.99 г.

Принята в печать 02.03.99 г.

Изучены флуоресцентные свойства солей непредельных карбоновых кислот Eu^{3+} и Tb^{3+} (акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой) и полимеров на их основе при 300 и 77 К. Обнаружено, что интенсивность флуоресценции исследуемых соединений при повышении температуры от 77 к 300 К не уменьшается, а заметно возрастает. Предложен механизм интенсификации $^5D_0 - ^7F_J$ -переходов Eu^{3+} через состояние переноса заряда лиганд–металл.

В последние годы проводятся интенсивные исследования флуоресцентных свойств макромолекулярных комплексов, содержащих ионы лантаноидов [1, 2]. В работах [3–5] установлено, что полимерная природа лиганда обуславливает в макромолекулярных комплексах Eu^{3+} и Tb^{3+} с сополимерами акриловой кислоты наличие интересных люминесцентных и фотохимических свойств, отличных от свойств низкомолекулярных аналогов. С другой стороны, возможность гомо- и сополимеризации соответствующих металлоксодержащих мономеров позволяет получить светотрансформирующие полимеры с заданными свойствами.

Интенсивность флуоресценции лантанидных ионов в макромолекулярных комплексах, как правило, низка из-за слабого поглощения Ln^{3+} ($\epsilon \leq 1$) и отсутствия эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на уровень Ln^{3+} . В связи с этим изучение путей миграции энергии в лантанидных металлоксодержащих мономерах и макромолекулярных комплексах и поиск способов сенсибилизации флуоресценции Ln^{3+} является актуальной задачей.

В продолжение работ по исследованию влияния состава и строения макромолекулярного лиганда на флуоресцентные свойства комплексов лантаноидов [6, 7] в настоящей работе изучено

влияние температуры на флуоресцентные свойства Eu^{3+} - и Tb^{3+} -содержащих солей непредельных карбоновых кислот – акриловой (НAcrl), метакриловой (HMacrl), малеиновой (H₂Mal), фумаровой (H₂Fum) и соответствующих полимеров на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли непредельных кислот получали растворением свежеприготовленных гидроксидов Ln^{3+} в концентрированных растворах кислот с последующим упариванием полученных растворов на водяной бане. Выпавшие осадки отфильтровывали, промывали этанолом и горячим ацетоном и сушили в вакууме при 40°C в течение 24 ч. Данные элементного анализа приведены в табл. 1. Радикальную полимеризацию акрилатов и метакрилатов Ln^{3+} (Ln–ПАК и Ln–ПМАК соответственно) проводили в этаноле в присутствии ДАК по методике [8]. Синтез вели при интенсивном перемешивании в течение 3 ч при 60–70°C. Образующийся полимер отделяли фильтрованием, промывали и сушили в вакууме при 40–50°C. По данным элементного анализа, содержание металла в Eu–ПАК составляет 41 мас. %, в Eu–ПМАК – 47 мас. %, в Tb–ПАК – 45 мас. %.

Элементный анализ полученных комплексов на содержание углерода, водорода, металла осуществляли по известной методике. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1000 в интервале 20–700°C, скорость

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-0332472a).

нагревания 10 град/мин. ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) снимали на спектрофотометре "Specord IR-75". Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Электронные спектры поглощения растворов соединений измеряли на спектрофотометре "Shimadzu UV-1201". Спектры люминесценции образцов регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Измерения проводили при 300 и 77 К. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на установке, собранной на основе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МДР-23. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа "Tungsram" мощностью 2500 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные акрилаты и метакрилаты редкоземельных металлов представляют собой кристаллические порошки белого цвета, растворимые в воде и полярных органических растворителях, малеинаты и фумараты не растворимы в воде и в органических растворителях.

При облучении УФ-светом у соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} наблюдается люминесценция, характерная для данного иона (для европия – розовая, для тербия – зеленая). Спектры люминесценции солей непредельных кислот европия и тербия по характеру расщепления полос и интенсивностей $^5D_0 - ^7F_j$ -переходов существенно не отличаются от спектров люминесценции известных моноядерных соединений. В ряду исследуемых соединений Eu^{3+} наибольшая интенсивность люминесценции у метакрилатов, что объясняется отсутствием молекул воды в координационной сфере иона металла. В то же время наличие метильной группы, обладающей положительным индукционным эффектом, повышает электроотрицательность карбоксильного кислорода, что приводит к дополнительному влиянию неподеленной пары атома кислорода на интенсификацию люминесценции. Это подтверждает анализ спектров возбуждения люминесценции соединений. Спектры возбуждения люминесценции исследуемых мономеров Eu^{3+} и Tb^{3+} представляют собой набор узких дискретных линий (рис. 1 и 2), соответствующих внутриконфигурационным $f-f$ -переходам, что свидетельствует об отсутствии переноса энергии возбуждения с уровней кислоты на резонансные уровни металла. Интересно отметить, что если для солей Eu^{3+} с метакриловой кислотой наиболее интенсивная полоса в спектре возбуждения расположена в синей области спектра (переход $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$), то для солей Eu^{3+} с другими кислотами наиболее интенсивная полоса соответствует переходу $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (395 нм). Таким образом, уве-

Таблица 1. Данные элементного анализа металлокомплексов мономеров

Соединение	Вычислено/Найдено, %		
	C	H	Mt
$\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.78	3.58	36.28
	25.66	3.55	35.93
$\text{Tb}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.35	3.52	37.32
	25.70	3.56	36.69
$\text{Eu}(\text{Macr})_3$	35.38	3.69	37.35
	35.32	3.39	37.31
$\text{Tb}(\text{Macr})_3$	34.78	3.63	38.41
	34.92	3.63	38.79
$\text{Eu}_2(\text{Mal})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20.57	1.71	43.43
	20.97	1.75	43.87
$\text{Tb}_2(\text{Mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18.75	2.34	41.41
	18.76	2.54	41.32
$\text{Eu}_2(\text{Fum})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.99	1.47	44.32
	20.93	1.40	43.18
$\text{Tb}_2(\text{Fum})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.57	1.43	44.86
	20.92	2.06	44.03

личение вероятности заселения 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 уровней Eu^{3+} (близких к метастабильному 5D_0 уровню) одновременно уменьшает возможные безызлучательные потери энергии на верхних возбужденных 5L_6 , 5G_2 , 5G_3 уровнях Eu^{3+} и приводят к увеличению интенсивности флуоресценции в метакриатах европия.

В табл. 2 представлены значения относительных интенсивностей люминесценции исследуемых соединений Eu^{3+} (переход $^5D_0 - ^7F_2$, $\lambda_{\text{люм}} = 612\text{ нм}$) и Tb^{3+} (переход $^5D_4 - ^7F_5$, $\lambda_{\text{люм}} = 545\text{ нм}$) при 300 и 77 К. Интересной особенностью исследуемых мономеров является то, что в отличие от большинства известных комплексов редкоземельных элементов при повышении температуры от 77 К до комнатной интенсивность люминесценции не уменьшается, а заметно возрастает. При этом в спектрах возбуждения люминесценции комплексов европия повышается относительная интенсивность переходов $^5D_j \leftarrow ^7F_0$, т.е. увеличивается

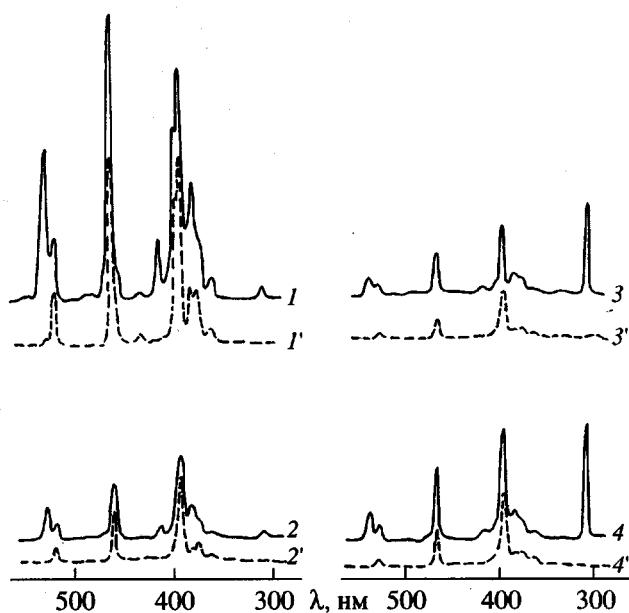


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{Macr})_3$ при 300 (1) и 77 К (1'); $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2, 2'); Еу-ПМАК (3, 3'); Еу-ПАК (4, 4'). $\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм.

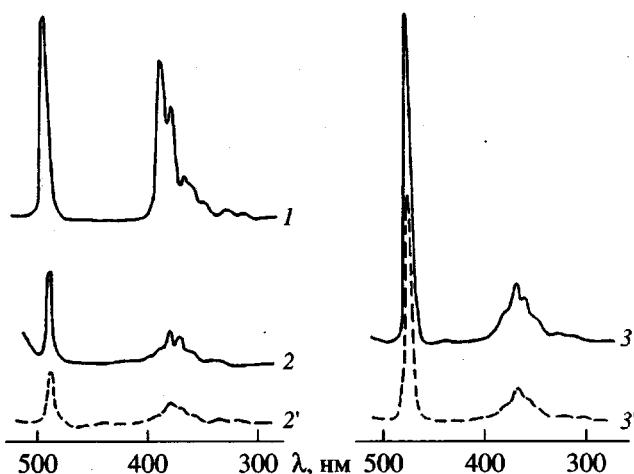


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) при 300 К, Тб-ПАК при 300 (2) и 77 К (2'), а также $\text{Tb}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3, 3'). $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм.

заселенность уровней, близких к люминесцентному 5D_0 уровню Eu^{3+} (рис. 1). Для соединений Tb^{3+} характерно более сложное температурное поведение интенсивности люминесценции в сравнении с комплексами Eu^{3+} (табл. 2). При переходе от 77 к 300 К в спектрах возбуждения люминесценции не наблюдается перераспределения интенсивностей штарковских переходов (рис. 2). При этом максимальной интенсивностью флуо-

ресценции обладает не безводный метакрилат Tb^{3+} , а соединение $\text{Tb}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для исследуемых полимеров, полученных из соответствующих солей, интенсивность люминесценции от температуры практически не зависит.

Дезактивация люминесцентного состояния лантанидных ионов, в частности Eu^{3+} , может идти по нескольким механизмам: релаксация возбуждения в результате многофононных переходов (электронно-колебательный перенос энергии на обертоны высокочастотных колебаний лигандов); термическое возбуждение лежащих выше состояний иона (5D_1 , 5D_2 , 5D_0 , 5L_6 уровни) или триплетного состояния лиганда с последующей потерей энергии; релаксация возбужденного состояния иона на подходящее с точки зрения сохранения энергии состояние переноса заряда.

Следует отметить, что если первые два механизма релаксации должны приводить к тушению флуоресценции с повышением температуры [9], то релаксация лежащих выше 5D_j , 5L_6 и других уровней Eu^{3+} через состояние переноса заряда при повышении температуры может приводить как к тушению люминесценции [10], так и к ее разгоранию [11]. Возможный путь "заема" интенсивности $^5D_0 - ^7F_j$ -переходов Eu^{3+} через близлежащее состояние переноса заряда представлен на рис. 3. Такой механизм позволяет объяснить температурное поведение интенсивности флуоресценции европийсодержащих мономеров: с повышением температуры может происходить термическое возбуждение состояния переноса заряда из лежащих выше уровней Eu^{3+} с последующим дополнительным заселением люминесцентного 5D_0 уровня (непосредственно при ступенчатой безызлучательной релаксации энергии возбуждения с лежащих выше уровней 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_6 на metastабильный уровень 5D_0 часть энергии, как правило, теряется вследствие указанных первых двух механизмов релаксации, что приводит к тушению люминесценции Eu^{3+}).

Особенно эффективно описанный ранее "заем" интенсивности из состояния переноса заряда должен проявляться в случае, когда лантанидный ион обладает достаточно большим средством к электрону. Это характерно для ионов Eu^{3+} . Электронная конфигурация этого иона имеет тенденцию к достройке до энергетически выгодной $4f^7$ -конфигурации с одинаково направленными спинами электронов (правило Гунда), составляющей половину $4f$ -оболочки. Отсюда видна и роль координируемого лиганда: максимальному проявлению состояния переноса заряда в комплексах Eu^{3+} должны способствовать лиганды, склонные к окислению. Вследствие этого в спектрах ком-

плексов европия с лигандами, обладающими значительной поляризумостью будут проявляться сравнительно низкочастотные ($25000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$) переходы с переносом заряда.

На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения водных растворов мономеров $\text{Eu}(\text{Macr})_3$ и $\text{Gd}(\text{Macr})_3$. Широкая полоса поглощения в спектре $\text{Eu}(\text{Macr})_3$, начинающаяся при 30000 см^{-1} , связывается нами с полосой состояния переноса заряда. Об этом может свидетельствовать и наличие полосы при 308 nm в спектре возбуждения люминесценции исследуемых кристаллических соединений европия (она отсутствует в спектрах исследуемых комплексов Eu^{3+} , измеренных при 77 K). Для иона Gd^{3+} , имеющего устойчивую $4f^7$ -электронную конфигурацию, состояние переноса заряда в комплексах не характерно. Для иона Tb^{3+} ($4f^8$ -конфигурация) спектроскопические свойства в основном определяются переходами $4f^8 \rightarrow 4f^75d$, лежащими по энергии существенно выше [9]. По-видимому, это обуславливает более сложное температурное поведение интенсивности люминесценции исследуемых соединений Tb^{3+} в сравнении с комплексами Eu^{3+} (табл. 2).

Следует отметить, что максимальной интенсивностью флуоресценции обладает не безводный метакрилат Tb^{3+} , а соединение $\text{Tb}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, интенсивность флуоресценции которого почти на порядок выше, что дополнительно указывает на

Таблица 2. Относительная интенсивность люминесценции соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} при 300 и 77 K

Соединение	Интегральная интенсивность люминесценции, %	
	300 K	77 K
$\text{Eu}(\text{Macr})_3$	100	81
$\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17	12
$\text{Eu}_2(\text{Mal})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	37	13
$\text{Eu}_2(\text{Fum})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52	32
Eu-ПАК	9.6	9.9
Eu-ПМАК	5.4	3.3
$\text{Tb}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	48
$\text{Tb}(\text{Macr})_3$	13	34
$\text{Tb}_2(\text{Mal})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9	3.3
$\text{Tb}_2(\text{Fum})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11	5.3
Tb-ПАК	25	25

непревалирующую роль многофононных переходов в релаксации энергии возбуждения. При переходе от металлоксодержащих мономеров к полимерам значительно (на порядок) уменьшается

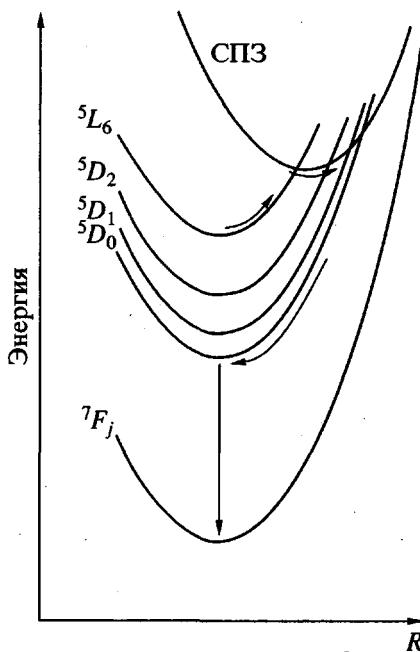


Рис. 3. Схема возбуждения люминесценции Eu^{3+} через состояние переноса заряда (СПЗ) в комплексах европия.

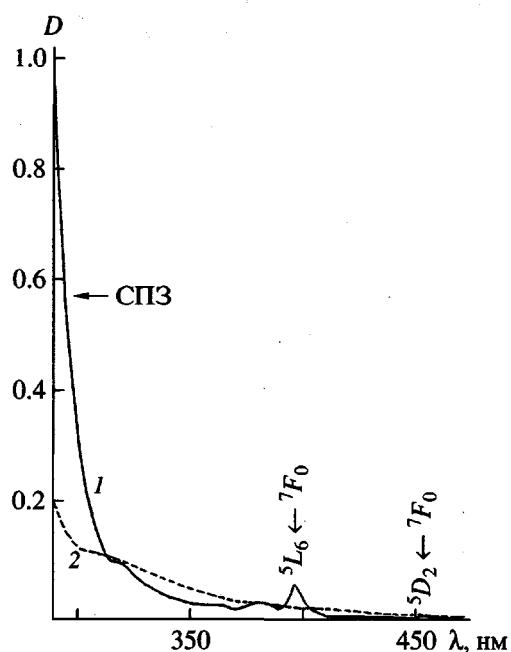


Рис. 4. Электронные спектры поглощения водных растворов солей $\text{Eu}(\text{Macr})_3$ (1) и $\text{Gd}(\text{Macr})_3$ (2). $c = 5 \times 10^{-2}$ моль/л.

интенсивность флуоресценции Eu³⁺ и в 4 раза – Tb³⁺ (табл. 2). Наблюдающееся ослабление люминесценции связывается с наличием эффективного концентрационного тушения, обусловленного высоким содержанием (до 50 мас. %) металла в соединениях. Увеличение эффективности миграции энергии возбуждения, по-видимому, обуславливает независимость интенсивности люминесценции в исследуемых полимерных макромолекулярных комплексах от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lujan-Upton H., Okamoto Y., Walzer A.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 3. P. 393.
2. Zhang Q. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 1. P. 101.
3. Okamoto Y. // J. Macromol. Sci., Chem. 1987. V. 24. № 3/4. P. 455.
4. Kido J., Okamoto Y., Yoshioka N., Nishide H., Tsuchida E. // Polymer. 1992. V. 30. P. 2273.
5. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. // Spectr. Lett. 1995. V. 28. № 5. P. 653.
6. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карапасев В.Е. // Координат. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1567.
7. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карапасев В.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 331.
8. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.И., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
9. Blasse G. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. V. 4 / Ed. by Gschneidner K.A., Eyring L.R. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1979.
10. Berry M.T., May P.S., Xu H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 22. P. 9216.
11. Struck C.W., Fonger W.H. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 4. P. 1784.

Temperature Effect on the Fluorescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ Salts of Unsaturated Acids and Related Polymers

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 Eu³⁺ and Tb³⁺ salts of unsaturated carboxylic acids (acrylic, methacrylic, maleic, and fumaric) and the related polymers were studied at 300 and 77 K. As the temperature rises from 77 to 300 K, the fluorescence intensity of the compounds under study does not decrease, but rather significantly increases. It is suggested that the $^5D_0 - ^7F_j$ transitions in Eu³⁺ are enhanced through a ligand–metal charge transfer state.