

УДК 541(+49+14)

## “АНТЕННЫЙ ЭФФЕКТ” В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА $\text{Eu}^{3+}$ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХРОМОФОРНЫЕ ГРУППЫ<sup>1</sup>

© 2000 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 11.01.2000 г.

Принята в печать 24.05.2000 г.

Изучены флуоресцентные свойства макромолекулярных комплексов дibenзоилметаната  $\text{Eu}^{3+}$  с полиакриловой кислотой, содержащей привитые *o*-фенантролиновые группы. Анализ спектров люминесценции полимера свидетельствует о наличии эффективного внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с резонансных уровней хромофорных групп на  $\text{Eu}^{3+}$  (антенный эффект). Интенсивность люминесценции комплекса с малым содержанием  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{Eu}^{3+}] = 0.75$  мас. %) и 2% фенантролиновых групп на порядок выше по сравнению с полиакрилатами европия.

Получение и исследование люминесцентных свойств макромолекулярных комплексов (ММК), в которых ион лантаноида связан с полимерной цепью, представляется актуальной задачей [1]. Интенсивность флуоресценции  $\text{Ln}^{3+}$  в ММК, как правило, низка из-за слабого поглощения лантаноидных ионов ( $\epsilon \leq 1$ ) и отсутствия эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на уровень  $\text{Ln}^{3+}$ . Одним из каналов трансформации энергии в лантаноидных ММК и возможным способом сенсибилизации флуоресценции является перенос энергии возбуждения с молекулы хромофора в составе макромолекулы на резонансные уровни  $\text{Ln}^{3+}$  (“антенный эффект”) [2, 3].

В продолжение исследований влияния состава и строения ММК лантаноидов на их флуоресцентные свойства [4, 5] в настоящей работе изучены комплексы дibenзоилметаната  $\text{Eu}^{3+}$  с полиакриловой кислотой (ПАК), содержащей *o*-фенантролиновые группы. Известно, что *o*-фенантролин (ФНТ) и дibenзоилметан (ДБМ) образуют прочные комплексы с металлами. Кроме того, являясь донорами поглощенной энергии ( $\epsilon \sim 10^4$ ), молекулы ДБМ и ФНТ способствуют увеличению ин-

тенсивности люминесценции в комплексных соединениях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПАК и ПАК с привитыми *o*-фенантролиновыми группами (ПАКФ) описан ранее [6]. По данным спектрофотометрии, доля звеньев ПАКФ составляет ~2%. Комплексы  $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3$ –ПАКФ с различным содержанием  $\text{Eu}^{3+}$  получали по методике [6]. ИК-спектры поглощения (400–4000 см<sup>-1</sup>) снимали на спектрофотометре “Specord IR-75”. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры возбуждения флуоресценции образцов (порошки в кварцевых ампулах) при 77 K получали на установке, собранной на базе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МДР-23; источником возбуждения служила ксеноновая лампа “Tungsram” (2500 Вт).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах хелатов на основе  $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3$ –ПАКФ наблюдаются полосы поглощения (1580–1600 см<sup>-1</sup>), характерные для валентных колебаний  $\nu(\text{C=O})$  β-дикетонов, полосы поглощения валентных колебаний колец ДБМ перекрываются валентными колебаниями фенантролиновых колец (1520–1560 см<sup>-1</sup>). В более коротковолновой части спектра (610–630 см<sup>-1</sup>) появляются новые

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-0332472а).

Интенсивность флуоресценции ММК Eu<sup>3+</sup> и низкомолекулярных комплексов ( $T = 77$  К)

| Соединение                                  | [Eu <sup>3+</sup> ], мас. % | $I_{\text{фл}}$ , % |
|---|-----------------------------|---------------------|
| Eu(ДБМ) <sub>3</sub> · ФНТ                  | 15.20                       | 80                  |
| Eu(ДБМ) <sub>3</sub> · NH <sub>2</sub> -ФНТ | 14.96                       | 100                 |
| Eu-ПАК                                      | 12.54                       | 3                   |
| Eu-ПАКФ                                     | 2.34                        | 8                   |
| Eu(ДБМ) <sub>3</sub> -ПАКФ                  | 0.75                        | 27                  |
|   | 2.96                        | 29                  |
|   | 3.98                        | 36                  |

полосы поглощения, обусловленные взаимодействием валентных колебаний  $\nu(\text{M}-\text{O})$  и деформационных колебаний хелатного кольца [7]. Происходит более сильное расщепление характеристической

полосы поглощения в области  $740 \text{ cm}^{-1}$  и появление двух слабых полос в области  $830-860 \text{ cm}^{-1}$ , также связываемых с внеплоскостными деформационными колебаниями кольцевых атомов водорода ФНТ [8]. Эти данные указывают, что комплексообразование ПАКФ с Eu(ДБМ)<sub>3</sub> осуществляется преимущественно за счет фенантролиновых групп полимера, хотя не исключается возможность участия в комплексообразовании и карбоксильных групп ПАК, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения  $\nu(\text{C=O})$  в ИК-спектрах комплексов.

При УФ-облучении все синтезированные соединения люминесцируют розовым светом. Для оценки интенсивности люминесценции проводили интегрирование площадей полос  $^5D_0-^7F_2$ -перехода, на который приходится не менее 90% излучения в спектре люминесценции изучаемых соединений ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ ). Интенсивность люминесценции ММК Eu(ДБМ)<sub>3</sub>-ПАКФ с малым содержанием Eu<sup>3+</sup> (около 0.75 мас. %) на порядок выше интенсивности люминесценции ММК Eu-ПАК и в 3 раза выше интенсивности люминесценции ММК Eu-ПАКФ (таблица). На рис. 1 приведены спектры возбуждения люминесценции ММК Eu<sup>3+</sup> с ПАК, ПАКФ, Eu(ДБМ)<sub>3</sub>-ПАКФ и комплекса Eu(ДБМ)<sub>3</sub> · (NH<sub>2</sub>-ФНТ), где NH<sub>2</sub>-ФНТ – 5-амино-*o*-фенантролин. Спектр возбуждения полиакрилата европия представляет собой набор узких дискретных линий, соответствующих штарковским  $f-f$ -переходам Eu<sup>3+</sup>. Наиболее интенсивная полоса отвечает переходу  $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$  (395 nm). В спектрах возбуждения люминесценции ММК Eu<sup>3+</sup> с ПАКФ и Eu(ДБМ)<sub>3</sub>-ПАКФ и низкомолекулярного комплекса помимо дискретных линий, соответствующих  $f-f$ -переходам Eu<sup>3+</sup>, наблюдаются две широкие диффузные полосы в области 350–500 nm, указывающие на наличие переноса энергии возбуждения с уровней ФНТ и ДБМ на резонансные уровни Eu<sup>3+</sup>. Наличием такого внутримолекулярного переноса энергии (антенный эффект), по-видимому, можно объяснить заметное увеличение интенсивности люминесценции Eu<sup>3+</sup> в ММК Eu(ДБМ)<sub>3</sub>-ПАКФ по сравнению с ММК Eu-ПАКФ и Eu-ПАК.

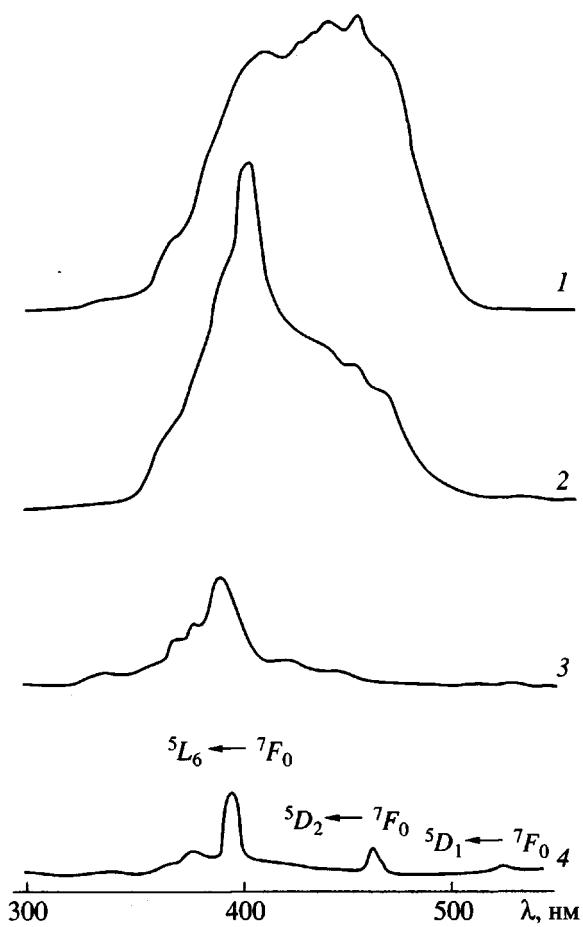


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции комплексов Eu(ДБМ)<sub>3</sub> · NH<sub>2</sub>-ФНТ (1), Eu(ДБМ)<sub>3</sub>-ПАКФ (2), Eu-ПАКФ (3) и Eu-ПАК (4) при 77 К. Eu<sup>3+</sup> = 0.75 (2), 2.34 (3) и 12.49 мас. % (4).  $\lambda_{\text{люм}} = 613 \text{ nm}$ .

С другой стороны, как видно из таблицы, увеличение содержания Eu<sup>3+</sup> в полимере от 0.75 до 4 мас. % незначительно влияет на интенсивность флуоресценции  $I_{\text{фл}}$ . При наличии 2% фенантролиновых групп в полимерной цепи это может свидетельствовать о том, что наибольший вклад в сум-

марную  $I_{\text{фл}}$  ММК вносят те звенья полимерной цепи, в которой ПАКФ координирован к  $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3$  непосредственно фенантролиновыми группами. При этом вклад в  $I_{\text{фл}}$  ММК, образованных с участием карбоксильных групп ПАКФ, незначителен.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lujan-Upton H., Okamoto Y., Walzer A.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 35. P. 393.
2. Sabbatini N., Perathoner S., Balzani V., Alpha B., Lehn J.-M. // Supramolecular Photochemistry / Ed. by Balzani V. Dordrecht: Reidel, 1987.
3. Piguet C., Bunzli J.-C.G., Bernardineli G., Bochet C.G., Froidevaux P. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. V. 1. P. 83.
4. Мирочник А.Г., Петроценкова Н.В., Каравеев В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2253.
5. Мирочник А.Г., Петроценкова Н.В., Каравеев В.Е. Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1642.
6. Петроценкова Н.В., Мирочник А.Г., Каравеев В.Е. // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1567.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
8. Щелоков Р.Н., Болотова Г.Т., Перов В.Н., Евстафьев О.Н. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 867.

## “Antenna Effect” in Macromolecular Complexes of $\text{Eu}^{3+}$ Dibenzoylmethanate with Poly(acrylic acid) Containing Chromophoric Groups

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

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

**Abstract**—Fluorescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  dibenzoylmethanate macromolecular complexes with poly(acrylic acid) containing grafted *o*-phenanthroline groups were studied. Examination of the luminescence spectra of the polymer suggests the existence of the effective intramolecular transfer of excitation energy from the resonance levels of chromophoric groups to  $\text{Eu}^{3+}$  (the “antenna” effect). The intensity of luminescence for the complex with a low content of  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{Eu}^{3+}] = 0.75$  wt %) and a 2% content of phenanthroline groups is higher by a order of magnitude compared to europium poly(acrylates).