

УДК 541.64:535.37

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТО-бис-ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ЕВРОПИЯ

© 2002 г. М. В. Петухова*, Н. В. Петроченкова**, А. Г. Мирочник**,
В. Е. Карасев**, Е. Ф. Радаев*

*Дальневосточный государственный университет
690600 Владивосток, ул. Суханова, 8

**Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
690022 Владивосток, пр.100 лет Владивостоку, 159

Поступила в редакцию 06.08.2001 г.
Принята в печать 17.12.2001 г.

С целью получения интенсивно люминесцирующих Eu-содержащих полимеров проведена сополимеризация акрилато-бис-дибензоилметаната европия с акрилатными мономерами и стиролом. Полученные полимеры охарактеризованы методами элементного анализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии. Обнаружено, что интенсивность люминесценции полученных сополимеров в несколько раз выше по сравнению с мономерным комплексом.

Интенсивность флуоресценции лантаноидных ионов в большинстве макромолекулярных комплексов низка из-за слабого поглощения Ln^{3+} ($\epsilon < 1$) и отсутствия эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на Ln^{3+} . Возможным каналом трансформации энергии электронного возбуждения в полимерах, содержащих лантанид в качестве излучающего центра, и возможным способом сенсибилизации люминесценции является перенос энергии возбуждения с хромофора в составе макромолекул на резонансные уровни Ln^{3+} (антенный эффект). Одним из путей получения лантанидсодержащих полимеров с разнообразными хромофорными группами служит (ко)полимеризация лантанид-содержащих мономеров [1–3]. Настоящая работа – это продолжение исследований по получению интенсивно люминесцирующих Eu-содержащих полимеров и посвящена полимеризации акрилато-бис-дибензоилметаната европия ($\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ (дибензоилметан (HDbm) – $\text{PhCOCH}_2\text{COPh}$, акриловая кислота (HAc) – $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) с этилакрилатом, метилметакрилатом, бутилметакрилатом и стиролом и изучению состава и спектрально-лю-

минесцентных свойств образующихся сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилато-бис-дибензоилметанат европия получали по методике [4]. Полиакрилат Eu^{3+} (Eu-ПАК) синтезировали по методике [5]. Радикальную полимеризацию $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ проводили в специальных ампулах, в качестве инициатора использовали ДАК в количестве 1% от массы мономеров.

Раствор $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ в безводном диоксане и соответствующее количество сомономера помещали в ампулы, продували инертным газом и запаивали. Сомономерами служили этилакрилат (сополимер I), метилметакрилат (сополимер II), бутилметакрилат (сополимер III) и стирол (сополимер IV). Исходное мольное соотношение $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$: сомономер составляло 1 : 10. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 20 ч. По окончании процесса содержимое ампулы переносили в стакан с двукратным избытком гексана, выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим диоксаном, сушили при 50°C в течение 24 ч.

Состав полученных сополимеров рассчитывали по содержанию акриловой кислоты [6]. Пред-

E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru (Мирочник Анатолий Григорьевич).

Относительная интенсивность люминесценции Eu-содержащих полимеров

Соединение	$I_{\text{люм}}$, отн. ед.		Содержание Eu, мас. %
	77 К	300 К	
Eu(Db _n) ₂ Acr	770	1	22.7
Сополимер I	932	13	10.1
Сополимер II	1000	33	9.1
Сополимер III	765	14	3.6
Сополимер IV	1290	16	8.7
Eu-ПАК	7	5	41.0

вариально удаляли металл, обрабатывая навеску полимера 6 М HCl. Содержание звеньев акриловой кислоты в сополимерах I–IV составляет 10.7, 7.6, 5.2 и 6.7 мас. % соответственно. Содержание металла в полученных полимерах определяли гравиметрически (таблица).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре “Spectrum-1000” (“Perkin-Elmer”) в таблетках с KBr в области 400–4000 см⁻¹. Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250), спектры возбуждения люминесценции – при 300 и 77 К на установке, собранной на основе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МРД-23, источник возбуждения – ксеноновая лампа “Tungsram”, мощность 2500 Вт. Для записи спектров люминесценции поликристаллических образцов использовали кварцевые ампулы и общепринятую методику [7]. С целью устранения “эффекта внутреннего фильтра” осуществляли фронтальное возбуждение образца (возбуждение и наблюдение люминесценции проводили в противоположных направлениях). Определяли интегральные интенсивности люминесценции перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона европия, на который приходится максимум интенсивности излучения. Для лучшего воспроизведения эксперимента выполняли не менее четырех независимых измерений каждого образца при неизменной геометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные полимеры представляют собой порошки желтого цвета, не растворимые в воде, полярных и неполярных органических растворителях, что затрудняет определение их ММ.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах Eu-содержащих полимеров сделано с учетом литературных данных [8]. В ИК-спектрах сополимеров I–IV присутствуют полосы поглощения, характерные как для исходных сомономеров, так и для Eu(Db_n)₂Acr. Фрагменты β-дикетонатаакрилата европия характеризуются полосами поглощения 1597–1551 см⁻¹ ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$), валентные колебания сопряженных C=C и C=O-связей Db_n⁻, 1521 см⁻¹ (валентные колебания сопряженных связей бензольного кольца), 1222, 1024 см⁻¹ ($\delta(\text{CH})$), 686, 600, 516 см⁻¹ (деформационные колебания хелатного кольца + валентные колебания связи Eu–O). Для ИК-спектров сополимеров I–III характерны интенсивные полосы 1727–1732 см⁻¹ валентных колебаний C=O сложноэфирной группы. В спектре сополимера IV наблюдаются дополнительные полосы поглощения в области 698–756 см⁻¹, соответствующие неплоским деформационным колебаниям групп CH в бензольном кольце стирола, а также полосы валентных колебаний CH бензольного кольца в области 3027 см⁻¹. В ИК-спектрах всех сополимеров заметно уменьшается интенсивность полос в области 1640 и 990–1000 см⁻¹, относящихся соответственно к $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$ винильной группы.

При облучении УФ-светом у всех полученных соединений наблюдается яркая люминесценция. Спектры люминесценции полимеров обнаруживают диффузность, тогда как спектр люминесценции мономерного хелата достаточно четкий и узкий (рис. 1). Диффузность спектров люминесценции полимеров обусловлена неоднородным уширением (отсутствием строгого подобия окружения иона Eu³⁺). Подобие штарковской структуры расщепления в спектрах сополимеров указывает на сходство ближайшего окружения иона Eu³⁺ в элементарном звене полимеров [9].

В таблице приведены относительные интегральные интенсивности люминесценции $I_{\text{люм}}$ исследуемых соединений Eu³⁺ (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм) при 300 и 77 К. За единицу интенсивности принята $I_{\text{люм}}$ исходного мономерного комплекса Eu(Db_n)₂Acr при 300 К.

При повышении температуры от 77 К до комнатной $I_{\text{люм}}$ полученных сополимеров уменьшается, что характерно для большинства известных соединений редкоземельных элементов. Такую дезактивацию люминесцентного состояния лантаноидных ионов, в частности Eu³⁺, объясняют деградацией энергии электронного возбуждения

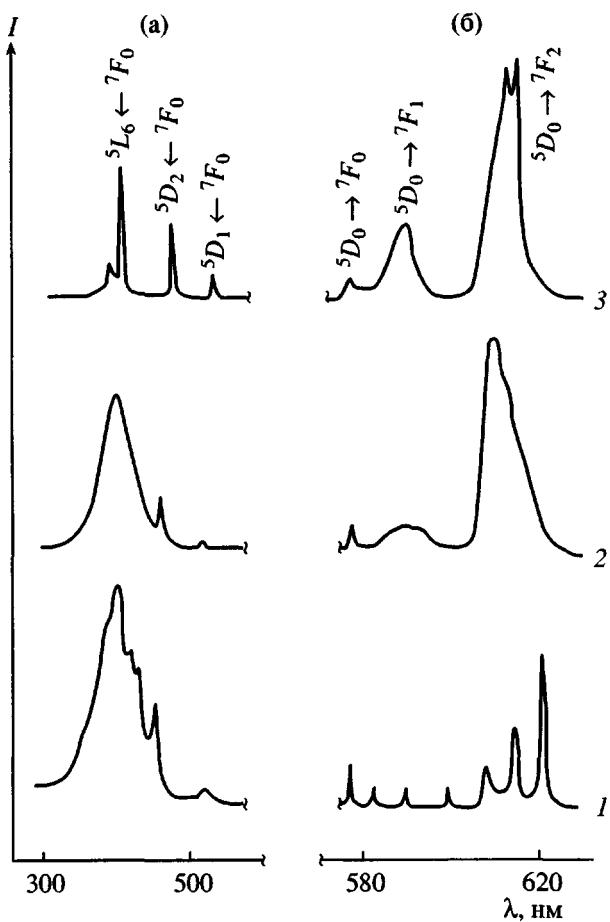


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 612 \text{ нм}, 77 \text{ К}$) (а) и спектры люминесценции (77 К) (б): 1 – Eu(Dbm)₂Acr; 2 – сополимер II; 3 – Eu-ПАК.

на обертоны высокочастотных колебаний, либо термическим возбуждением лежащих выше состояний иона (5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_6 уровни) или триплетного состояния лиганда с последующей потерей энергии [10].

Интересной особенностью полученных Eu-содержащих полимеров является заметное увеличение интенсивности люминесценции при переходе от исходного мономера Eu(Dbm)₂Acr к металло-содержащему полимеру (таблица). Особенно ярко это проявляется при 300 К. Анализ таблицы показывает, что введением хромофорной группы (дibenzoилметанат-иона) в состав полученных сополимеров удается добиться увеличения $I_{\text{люм}}$ по сравнению с Eu-ПАК, в то время как содержание металла в сополимерах уменьшается.

Прямыми свидетельством переноса энергии возбуждения с хромофорных групп на лантанид-ион

служат спектры возбуждения люминесценции. Действительно, в спектрах возбуждения люминесценции полученных металлополимеров в отличие от Eu-ПАК (рис. 1), помимо дискретных линий, соответствующих внутренконфигурационным $f-f$ -переходам Eu³⁺, наблюдаются широкие диффузные полосы в области 350–500 нм, связанные с электронными переходами лигандов. Вовлечение в обменный процесс электронов Dbm⁻ является дополнительным подтверждением факта вхождения дibenзоилметанат-иона в состав полученных полимеров.

Таким образом, введение в полимерную цепь фрагментов, способных усилить вероятность электронного транспорта и заселения метастабильного уровня Eu³⁺ (антенный эффект) позволяет формировать лантанидсодержащие сополимеры с более высоким квантовым выходом люминесценции в сравнении с мономерами островного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петроченкова Н.В., Петухова М.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 5. С. 396.
2. Ling Q., Yang M., Wu Z., Zhang X., Wang L., Zhang W. // Polymer. 2001. V. 42. № 10. P. 4605.
3. Du Ch., Ma L., Xu Y., Zhao Y., Jiang Ch. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 1. P. 23.
4. Петроченкова Н.В., Петухова М.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 9. С. 717.
5. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1570.
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
7. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: МГУ, 1989.
8. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
9. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980.
10. Blasse G. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. by Gschneidner K.A., Eyring L.R., Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1979. V. 4.

Synthesis and Spectral-Luminescent Properties of Eu-containing Polymers Based on Europium Acrylate-*bis*(dibenzoylmethanate)

M. V. Petukhova*, N. V. Petrochenkova**, A. G. Mirochnik**,
V. E. Karasev**, and E. F. Radaev*

*Far East State University,
ul. Sukhanova 8, Vladivostok, 690600 Russia

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

Abstract—Highly luminescent Eu-containing polymers were prepared by copolymerization of europium acrylate-*bis*(dibenzoylmethanate) with acrylate monomers and styrene. The resulting polymers were characterized by elemental analysis and luminescence and IR spectroscopy. The luminescence intensity of the synthesized copolymers was found to be several times higher than that of the monomer complex.