

УДК 541(14+64+49)

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТО-БИС-ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА Eu(III)

© 2006 г. Н. В. Петроченкова\*, А. Г. Мирочник\*, М. В. Петухова\*\*, В. Е. Карасев\*

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

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

Поступила в редакцию 10.10.2005 г.

Принята в печать 27.03.2006 г.

Исследовано фотохимическое поведение мономерных и полимерных комплексов Eu<sup>3+</sup> на основе дифенилбензоилметана и акриловой кислоты. Обнаружено, что эти комплексы отличаются по своим свойствам от низкомолекулярных аналогов: в процессе фотолиза интенсивность люминесценции исследуемых комплексов Eu<sup>3+</sup> увеличивается в 1.3–2.5 раза. Обсужден механизм влияния состава полимерной композиции на скорость фотодеструкции.

Одной из задач, возникающих при практическом использовании лантанидсодержащих светотрансформирующих полимерных материалов, является повышение их фотоустойчивости. Фотохимическое поведение низкомолекулярных комплексных соединений лантаноидов в полимерных матрицах рассмотрено в работах [1–4]. Перспективный путь повышения фотостабильности полимерных материалов состоит в химическом связывании лантанид-иона с макромолекулярным лигандом [5–7].

Проведено сравнительное исследование фотохимического поведения полимерных композиций, полученных при диспергировании мономера Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr (DbM – дифенилбензоилметанат-ион, Acr – акрилат-ион) в полимерных матрицах: ПММА – Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr/ПММА (I) и ПС – Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr/ПС (II) и пленок, полученных из сополимеров Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr-ко-ММА (III) и Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr-ко-стирол (IV). Для сравнения также изучено фотохимическое поведение в полимерных матрицах (ПММА и ПС) соединений Eu(Acr)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Eu(DbM)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O и Eu(DbM)<sub>2</sub>Prop (Prop – пропионат-ион) – аналога мономерного комплекса Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr.

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

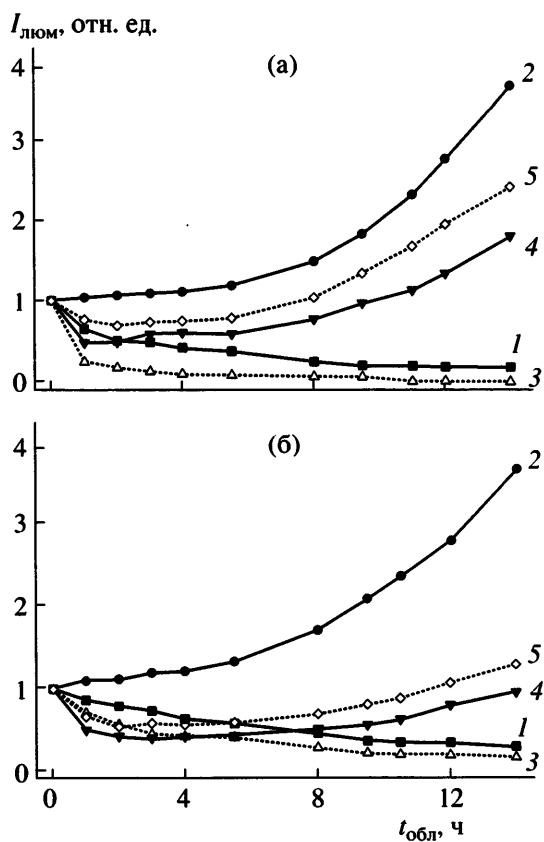
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радикальную полимеризацию Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr с соответствующим мономером проводили по методике [8] в специальных ампулах при исходном соотношении Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr : сомономер = 1 : 30. В качестве инициатора полимеризации использовали ДАК в количестве 1% от массы мономеров. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию карбоксильных групп акриловой кислоты и металла в навеске полимера. Содержание карбоксильных групп в сополимерах III и IV составляло 5.0 и 5.1 мол. %, а содержание Eu<sup>3+</sup> – 4.7 и 4.5 мас. % соответственно.

Полимерные композиции получали путем растворения Eu(Acr)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Eu(DbM)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, Eu(DbM)<sub>2</sub>Acr или Eu(DbM)<sub>2</sub>Prop в соответствующей полимерной матрице в соотношении 1 : 30.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Spectrum-1000" ("Perkin Elmer") в области 400–4000 см<sup>-1</sup>, образцы готовили в виде пленок на стеклах с KBr. Спектры люминесценции образцов в виде пленок на стеклянной подложке регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250 ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм, фильтр УФС-6). Измерения проводили при 300 и 77 К.

Для оценки интенсивности люминесценции осуществляли интегрирование площадей полос перехода  $^5D_0$ – $^7F_2$  иона европия, на который при-



**Рис. 1.** Зависимости интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от времени УФ-облучения при 300 К. За единицу  $I_{\text{lum}}$  принята интенсивность необлученных образцов. а: 1 –  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3/\text{ПММА}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{Acr})_3/\text{ПММА}$ ; 3 –  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Prop}/\text{ПММА}$ , 4 – полимер I, 5 – полимер III; б: 1 –  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3/\text{ПС}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{Acr})_3/\text{ПС}$ , 3 –  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Prop}/\text{ПС}$ , 4 – полимер II; 5 – полимер IV.

ходится не менее 90% излучения в спектре люминесценции.

Фотолиз проводили путем облучения образцов полимерных пленок на стеклянных подложках нефильтрованным светом ртутной лампы ДРТ-250. Расстояние от лампы до образца составляло 20 см.

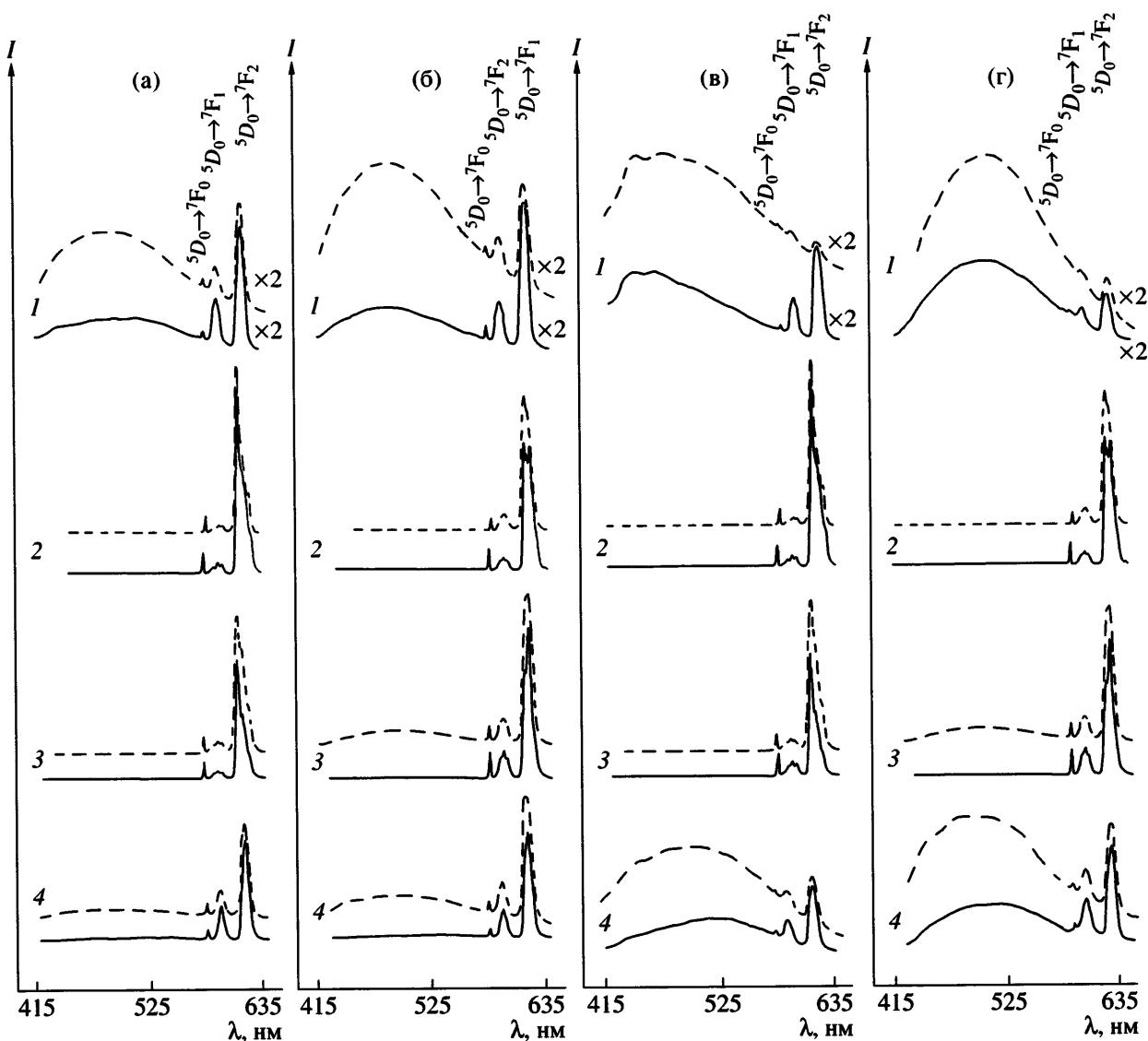
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интересная особенность полученных полимеров состоит в заметном увеличении интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  при переходе от исходного мономера  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  к Eu-содержащему полимеру.

Как известно, в процессе эксплуатации свето-трансформирующих материалов происходит изменение как флуоресцентных характеристик активаторов, так и разрушение полимера. Эти изменения вызваны в основном УФ-частью спектра дневного света. На рис. 1 представлена зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от времени УФ-облучения для полимерных композиций и пленок, полученных из сополимеров на основе  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ .

Как правило, для низкомолекулярных комплексных соединений лантаноидов, помещенных в полимерную матрицу, наблюдается монотонное уменьшение интенсивности люминесценции в процессе УФ-облучения [1, 3, 9]. Такая зависимость проявилась и при облучении полимерной композиции на основе  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Prop}$ . В то же время в процессе фотооблучения полимерных композиций, полученных на основе мономера  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ , зависимость интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  от времени облучения носит немонотонный характер (рис. 1).

Для выяснения характера процессов, происходящих при фотолизе мономерного комплекса  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ , было исследовано фотохимическое поведение полимерных композиций на основе  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Анализ спектров люминесценции  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$  и  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$  показывает, что при внедрении  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3$  в полимерную матрицу сохраняется структура и состав комплекса. Следует отметить, что ширина линий переходов  $^5D_0 - ^7F_j$  в полимерных композициях увеличивается, что свидетельствует о неоднородности ближайшего лигандного окружения иона европия при растворении комплекса в полимерной матрице; кроме того, возрастает интенсивность люминесценции перехода  $^5D_0 - ^7F_0$ . В процессе фотолиза  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит его разрушение. При этом фотохимическое поведение  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  одинаково как в ПС, так и в ПММА. По мере увеличения длительности УФ-облучения наблюдается монотонное уменьшение интенсивности люминесценции полимерных композиций  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$  и  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$  (рис. 1). При УФ-облучении этих полимерных композиций в ИК-спектре полосы поглощения валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  координированного дифензоилметанат-иона изменяются [10]. Так, в ИК-спектре  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$  уменьшаются полосы поглощения при



**Рис. 2.** Спектры люминесценции полимерных композиций:  $t_{\text{обл}} = 0$  (а, в) и 15 ч (б, г),  $T = 77$  (сплошные линии) и 300 К (штриховые),  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм. а, б: 1 –  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$ , 3 – полимер I, 4 – полимер III; в, г: 1 –  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 – полимер II, 4 – полимер IV.

1470  $\text{cm}^{-1}$  и появляются полосы валентных колебаний групп C=O свободного дикетона при 1680 и 1711  $\text{cm}^{-1}$ , а в спектре  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$  уменьшается интенсивность полос при 1470 и 1597  $\text{cm}^{-1}$  (в спектре  $\text{Eu}(\text{Dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$ ; последняя маскируется интенсивной полосой валентных колебаний бензольного кольца при 1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Отличительной особенностью спектров люминесценции полимерных композиций, полученных на основе  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , является то, что они состоят как из набора линий штарковских  $5D_0 \rightarrow 7F_j$ -переходов  $\text{Eu}^{3+}$ , так и широкой диффузной полосы, соответствующей люминесценции поли-

мерной матрицы – ПС или ПММА (рис. 2). В ряду исследуемых полимерных композиций на основе  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  обладают наименьшей интенсивностью люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$ , что связано с отсутствием хромофорных групп в составе комплекса акрилата европия. В то же время интенсивность люминесценции полимерной матрицы в  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$  выше, чем у  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$ , что может быть обусловлено наличием большого числа хромофорных групп (бензольных колец) в ПС.

В начале фотооблучения интенсивность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в полимерных композициях,

полученных на основе  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , практически не изменяется, при дальнейшем облучении она начинает резко расти. Одновременно наблюдается повышение интенсивности люминесценции полимерной матрицы (рис. 2). Можно предположить, что при фотолизе полимерной матрицы уменьшается число ионных агрегатов, образованных функциональными группами макромолекулы (ПММА или ПС) [11], и, как следствие ослабления концентрационного тушения, увеличивается интенсивность люминесценции полимерной матрицы. При этом часть энергии возбуждения эффективно передается на  $\text{Eu}^{3+}$ , что способствует усилению люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Сенсибилизации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  может способствовать и уменьшение количества двойных связей в результате фотоинициированной полимеризации акрилата европия. Так, в ИК-спектрах  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{ПС}$  и  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{ПММА}$  при фотолизе наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при  $1640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\nu(\text{C}=\text{C})$  акрилат-иона, а также полос деформационных колебаний групп СН при двойной связи в области  $870\text{--}940 \text{ см}^{-1}$ .

Облучение полимерных композиций на основе акрилато-*бис*-дибензоилметаната  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к тому, что в течение первых трех часов фотолиза интенсивность люминесценции полимеров I и II несколько уменьшается (рис. 1). В ИК-спектрах наблюдается изменение интенсивности полос, соответствующих  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ , в то время как основные полосы поглощения полимерной матрицы остаются практически без изменений. Так, в области  $1545\text{--}1553$  и  $1370 \text{ см}^{-1}$  уменьшается интенсивность валентных колебаний координированной к иону европия карбоксильной группы. Одновременно в ИК-спектре соединения II в области  $1725 \text{ см}^{-1}$  появляются полосы неионизированной карбоксильной группы. Это указывает на изменение способа координации акрилат-иона к иону европия в процессе фотооблучения. В первые три часа фотолиза также уменьшается интенсивность валентных колебаний координированного к иону европия дибензоилметанат-иона при  $1470$  и  $1597 \text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем УФ-облучении в ИК-спектрах соединений I и II не наблюдается значительных изменений основных полос. Можно сделать вывод о том, что в течение первых трех часов облучения происходит частичное разрушение  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  в полимерной матрице. В процессе фотолиза также уменьшается интен-

сивность деформационных колебаний групп СН при двойной связи в области  $870\text{--}940 \text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить, что при  $300 \text{ K}$  до начала облучения полимерных композиций на основе  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  преобладает люминесценция иона  $\text{Eu}^{3+}$ , а в процессе фотолиза в спектрах люминесценции появляется диффузная полоса, соответствующая люминесценции матрицы (рис. 2).

На основании изложенного выше можно предположить, что в процессе фотолиза мономерного комплекса  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ , помещенного в полимерную матрицу, на начальном этапе происходит частичное разложение  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ . Затем фотоблучение инициирует (как и в случае модельного соединения  $\text{Eu}(\text{Acr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) полимеризацию  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  и усиливает эффективность процесса переноса энергии с полимерной матрицы, что приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Полимеризация  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  подтверждается данными люминесцентной спектроскопии (рис. 2). При фотолизе спектр люминесценции  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  становится подобен спектрам люминесценции его сополимеров. При этом интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в ПММА увеличивается быстрее, чем в ПС. Это можно объяснить двумя факторами: во-первых, объемные боковые группы в ПС (бензольные кольца) затрудняют полимеризацию  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ ; во-вторых, наличие большого числа хромофорных групп в ПС приводит к эффекту "внутреннего фильтра" и экранированию  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры люминесценции пленок, полученных на основе сополимеров III и IV, состоят как из полос, соответствующих штарковским  ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$ -переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ , так и широкой диффузной полосы, отвечающей люминесценции сомономера (стирола или ММА).

Фотохимическое поведение полимеров III и IV также иное, нежели поведение низкомолекулярных комплексных соединений  $\text{Ln}^{3+}$ . В отличие от большинства низкомолекулярных комплексов лантаноидов интенсивность люминесценции пленок, полученных на основе соединений III и IV, при облучении УФ-светом изменяется немонотонно (рис. 1). Так, в начале облучения интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  уменьшается. Затем, как и для  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  в полимерной матрице, после облучения в течение 3 ч, интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  начинает постепенно

расти и увеличивается в 2.5 и в 1.3 раза для полимеров III и IV соответственно по сравнению с необлученным образцом. В процессе фотолиза наряду с увеличением интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах повышается интенсивность диффузной полосы, отвечающей люминесценции сомономера (стирол, ММА). При этом в ИК-спектрах сополимеров не наблюдается сдвига частот основных полос поглощения. Увеличение интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в полимерах III и IV может быть обусловлено тем фактом, что в процессе фотолиза уменьшается число ионных агрегатов, образованных функциональными группами макромолекул, вследствие чего уменьшается взаимодействие между ионами европия. При этом увеличение интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в полимере IV меньше, чем в полимере III. Данный факт можно объяснить тем, что, с одной стороны, большая часть энергии, поглощенной стиролом, рассеивается в фотофизических процессах (например, в результате безызлучательной релаксации) [12, 13], а с другой – большое число хромофорных групп в ПС способствует эффекту экранирования.

Проведенное сравнительное исследование фотохимического поведения мономерного комплекса  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  и сополимеров на его основе показало их повышенную фотостабильность по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Интенсивность люминесценции Eu-содержащих сополимеров и их фотостабильность выше по сравнению с композициями на основе мономера  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  в полимерных матрицах. Таким образом, включение мономерных фрагментов  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  в полимерную цепь при фотолизе, либо при получении исходного Eu-содержащего

сополимера усиливает фотоустойчивость полимерных композиций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li W., Mishima T., Adachi G.-Y., Shiokawa J. // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 21. № 1. P. 97.
2. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Вовна В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 2173.
3. Остахов С.С., Кузнецов С.И., Муринов Ю.И., Леплянин Г.В., Казаков В.П. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 523.
4. Diaz-Garcia M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 2706.
5. Мирочник А.Г., Петроценкова Н.И., Каравасев В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1559.
6. Zhou Y.M., Liu R.Q., Kong D.L., Sun J.T. // Macromol. Symp. 1996. V. 105. P. 223.
7. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. // Spectrosc. Lett. 1998. V. 31. № 6. P. 1167.
8. Петроценкова Н.В., Петухова М.В., Мирочник А.Г., Каравасев В.Е. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 9. С. 717.
9. Петроценкова Н.В., Мирочник А.Г., Каравасев В.Е. // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1567.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
11. Banks E., Okamoto Y., Ueba Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 3. P. 359.
12. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980.
13. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.

## Photochemical Behavior of Polymer Complexes Based on Eu(III) Acrylato(*bis*-dibenzoylmethanate)

N. V. Petrochenkova<sup>a</sup>, A. G. Mirochnik<sup>a</sup>, M. V. Petukhova<sup>b</sup>, and V. E. Karasev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Stoletiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

<sup>b</sup> Far East State University,  
ul. Sukhanova 8, Vladivostok, 690600 Russia

**Abstract**—The photochemical behavior of monomer and polymer complexes of  $\text{Eu}^{3+}$  based on dibenzoylmethane and acrylic acid has been studied. It has been shown that these complexes differ from their low-molecular-mass analogues by properties: in the course of photolysis, the intensity of luminescence of the studied  $\text{Eu}^{3+}$  complexes increases by a factor from 1.3 to 2.5. The mechanism describing the effect of the composition of polymer formulation on the rate of photodegradation is discussed.