

В.П. Смагин, А.А. Бирюков

Исследование люминесценции европия (III) в органических матрицах различного состава

V.P. Smagin, A.A. Birykov

The Study on Luminescence of Europium (III) in Organic Matrices of Different Composition

Приведены результаты исследования люминесценции европия (III) в органических матрицах на основе (поли)метилметакрилата. Высказаны предположения о влиянии состава и состояния матрицы на координационное окружение европия (III). Выявлены факторы, определяющие интенсивность люминесценции полимерных образцов. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования комплексообразования европия (III) в малополярных органических средах.

Ключевые слова: функциональные полимерные материалы, металлсодержащие полимеры, полиметилметакрилат, лантаноиды, европий (III), люминесценция.

Лантаноиды характеризуются уникальными спектрально-люминесцентными свойствами. Они входят в состав многих функциональных материалов, которые находят применение в устройствах отображения и передачи информации, оптических усилителях, источниках света и т.д. Европий, кроме прочего, применяется для люминесцентного зондирования структуры различных природных и синтетических объектов. Исследование его спектрально-люминесцентных характеристик оказывается весьма полезным при изучении функциональных возможностей материалов, в том числе материалов на полимерной основе. В полимерной матрице европий (III) может находиться в различном координационном окружении, которое при выборе соответствующего способа синтеза материала [1] формируется в исходном жидком растворе и во многом зависит от его состава. После перевода раствора в твердое состояние часть из исходных веществ входит в состав комплексных соединений. Остальные вещества образуют среду, в которой формируются комплексы, занимая свободное пространство в полимерной матрице. Все компоненты в различной степени влияют на спектрально-люминесцентные свойства конечного продукта. Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации европия (III), состава и физического состояния матрицы на спектрально-люминесцентные характеристики европийсодержащих материалов на основе полиметилме-

The article describes the results of researching luminescence of europium (III) in organic matrices based on (poly) methylmethacrylate. It is assumed that the state and composition of the matrix have an influence on the coordination environment of europium (III). The authors reveal factors defining the intensity of polymer samples' luminescence. The obtained data are compared with results of studies on complex of europium (III) in polar organic media.

Key words: functional polymeric materials, metal-containing polymers, polymethylmethacrylate, lanthanides, europium (III), luminescence.

такрилата. Выбор в качестве основного компонента матрицы полиметилметакрилата (ПММА) обусловлен функциональностью металлсодержащих полимерных материалов на его основе [2–4].

Для проведения исследования синтезированы вещества и приготовлены образцы материалов:

1. $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллический;
2. $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$, кристаллический;
3. $\text{MMA}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$, раствор в ММА, $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy} = 15:1$, $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
4. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $C_{\text{Eu(III)}} = 0,010$ моль/л и $0,050$ моль/л;
5. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$; $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy} = 1:1$; $C = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М;
6. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$; $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy} = 1:1$; $C = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М;
7. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$; $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy} = 1:1$; $C = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М;
8. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}$; $\text{Eu(III)}:2,2'\text{-Dipy} = 15:1$; $C_{2,2'\text{-Dipy}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М;
9. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}:\text{АН}:\text{ДМФА}$, $C_{\text{Eu(III)}} = C_{2,2'\text{-Dipy}} = 0,010$ моль/л, $C_{\text{АН}} = 0,3$ моль/л, $C_{\text{ДМФА}} = 0,5$ моль/л;
10. $\text{ПММА}:\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 2,2'\text{-Dipy}:\text{ЭА}:\text{ДМФА}$, $C_{\text{Eu(III)}} = C_{2,2'\text{-Dipy}} = 0,010$ моль/л, $C_{\text{ЭА}} = 1,0$ моль/л, $C_{\text{ДМФА}} = 0,3$ моль/л;

11. ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy:ЭА:АН:ДМФА,
C_{Eu(III)} = C_{2,2'-Dipy} = 0,010 моль/л, C_{ЭА} = 0,5 моль/л,
C_{АН} = 0,3 моль/л, C_{ДМФА} = 0,3 моль/л;

12. ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy:ЭА:АН:ДМФА,
C_{Eu(III)} = C_{2,2'-Dipy} = 0,010 моль/л, C_{ЭА} = 1,0 моль/л,
C_{АН} = 0,3 моль/л, C_{ДМФА} = 0,3 моль/л;

13. ПММА:Eu(CF₃COO)₃:1,10-Phen:АН:ДМФА,
C_{Eu(III)} = C_{1,10-Phen} = 0,010 моль/л, C_{АН} = 0,3 моль/л,
C_{ДМФА} = 0,5 моль/л, где 2,2'-Dipy – 2,2'-дипиридил,
1,10-Phen – 1,10-фенантролин, ММА – метилметакрилат,
АН – ацетонитрил, ДМФА – диметилформамид,
ЭА – этилацетат.

Трифторацетат европия трехводный синтезирован взаимодействием оксида европия с трифторуксусной кислотой в водной среде, дипиридиловый комплекс состава Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy – взаимодействием тригидрата трифторацетата европия с 2,2'-Dipy в среде этилацетата [5, с. 47]. Образцы на основе ПММА приготовлены по методике [1]. Концентрационные соотношения компонентов, длины волн селективного возбуждения люминесценции и состав дополнительных компонентов (АН, ДМФА, ЭА) выбраны исходя из результатов, полученных при исследовании комплексообразования лантаноидов [6, с. 213; 7, с. 1543; 8, с. 7]. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции зарегистрированы на спектрофлуори-

метре Shimadzu RF-5301 PC в идентичных условиях, соответственно, в интервале длин волн 280–900 нм при селективном возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 282 нм и 310 нм и в интервале длин волн 220–500 нм при регистрации люминесценции на длине волны 616 нм.

При фотовозбуждении образцов наблюдалось характерное для европия (III) красное свечение. Интенсивность свечения изменялась в зависимости от состава образцов. Примеры спектров люминесценции приведены на рисунке 1 (а–г). В спектрах присутствуют характерные для европия (III) полосы люминесценции, три из которых являются наиболее интенсивными. Эти полосы соответствуют ⁵D₀→⁷F₁ (~594 нм), ⁵D₀→⁷F₂ (~616 нм) и ⁵D₀→⁷F₄ (~702 нм) электронным переходам европия (III). Наибольшую интенсивность во всех спектрах имеет полоса ⁵D₀→⁷F₂ электронного перехода. Наблюдающиеся в спектрах различия преимущественно касаются интенсивности полос люминесценции. Положение максимумов полос изменяется незначительно. Полосы люминесценции уширены, их структура выражена слабо. Особенно это касается спектров растворов (рис. 1 в–г). Последние обстоятельства определяются аморфным состоянием матриц, неоднородностью координационных центров и условиями регистрации спектров.

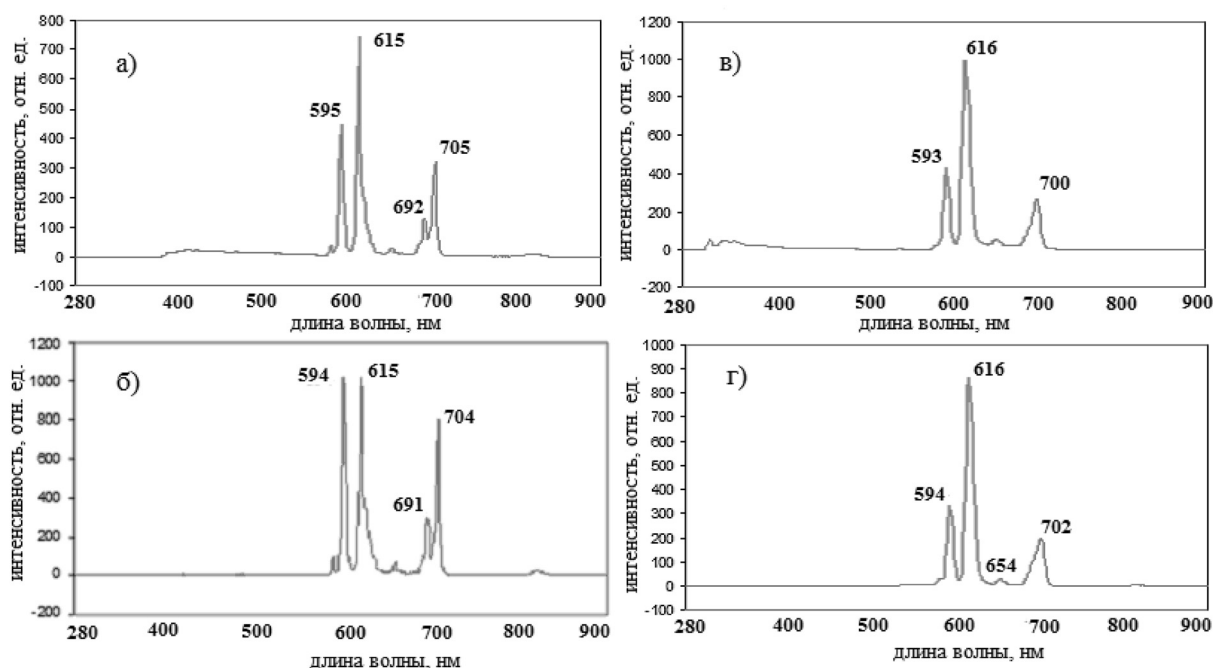


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов: а) Eu(CF₃COO)₃·3H₂O, λ_в = 280 нм, щели 3 нм; б) Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, λ_в = 280 нм, щели 1,5 нм; в) ММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C_{2,2'-Dipy} = 5,0·10⁻⁵ моль/л, λ_в = 310 нм, щели 5 нм; г) ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C_{2,2'-Dipy} = 5,0·10⁻⁵ моль/л, λ_в = 310 нм, щели 5 нм

Данные, приведенные в таблице, позволяют сравнить интенсивности люминесценции и полуширину спектральных полос для образцов различного состава. Введение в составы 2,2'-Dipy приводило к значитель-

ному увеличению интенсивности люминесценции образцов, например Eu(CF₃COO)₃·3H₂O при ширине щели монохроматора 2 нм, и Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy при ширине щели монохроматора 1 нм. Аналогично

наблюдали увеличение интенсивности люминесценции образца ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 1:1, C = 1,0·10⁻³ моль/л относительно образца, содержащего вместо 2,2'-Dipy молекулы воды (ПММА:Eu(CF₃COO)₃·3H₂O, C_{Eu(III)} = 0,050 моль/л) при концентрации европия в первом образце в 50 раз меньше концентрации европия в образце без 2,2'-Dipy. Результат вполне соответствует образованию комплексных соединений в растворах, сопровождающемуся вытеснением молекул воды из координационного окружения европия (III) молекулами 2,2'-Dipy [5, с. 57]. При увеличении концентрации европия (III) и 2,2'-Dipy в ПММА от 5,0·10⁻⁵ до 1,0·10⁻³ моль/л при их эквимольном соотношении интенсивность люминесценции увеличивалась в сотни раз. В спектре люминесценции образца, содержащего минимальное количество комплекса, полосы, соответствующие электронным переходам ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₄, практически не проявились, полоса электронного перехода ⁵D₀→⁷F₂ была мало интенсивна. С увеличением в образцах молярного соотношения Eu(III):2,2'-Dipy от 1:1 до 15:1 интенсивность люминесценции значительно увеличивалась. Избыток комплексообразователя приводил к смещению равновесия в направлении образования комплексных соединений. Значительная величина молярного соотношения Eu(III):2,2'-Dipy определяется небольшой устойчивостью комплексных соединений [5, с. 65]. При переходе от жидкой среды к твердой, содержащей такое же количество европия, интенсивность люминесценции практически не изменялась. Например, интенсивность полос люминесценции, соответствующих ⁵D₀→⁷F₁ и ⁵D₀→⁷F₂ электронным переходам, в образце ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C_{2,2'-Dipy} = 5,0·10⁻⁵ моль/л сравнима по величине с интенсивностью соответствующих полос в образце ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C_{2,2'-Dipy} = 5,0·10⁻⁵ моль/л (см. табл.).

Интенсивность люминесценции образцов, содержащих 2,2'-Dipy, значительно увеличивалась при селективном возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 310 нм. В спектрах активного поглощения этих образцов зарегистрирована

интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 310 нм. Эта полоса соответствует поглощению дипиридинового комплексного соединения европия [5, с. 57]. При этом активное поглощение в области, соответствующей полосе поглощения несвязанного в комплексное соединение 2,2'-Dipy (282 нм), практически отсутствовало (рис. 2). Замена 2,2'-Dipy на 1,10-Phen приводила к расширению полосы активного поглощения и смещению ее максимума. Из сравнения спектров активного поглощения образцов, содержащих молекулы воды (рис. 3а), и образцов, содержащих молекулу 2,2'-Dipy (рис. 3б), очевидно увеличение интенсивности и расширение области поглощения спектральной полосы во втором случае.

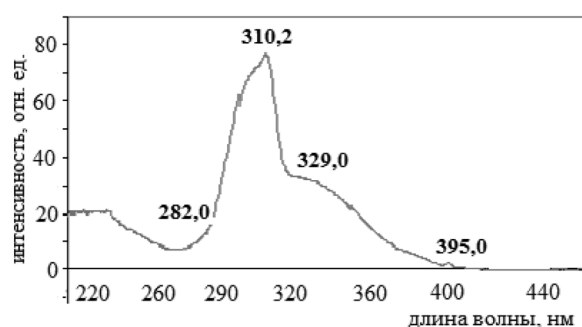


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции образца ПММА:Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, Eu(III):2,2'-Dipy = 15:1, C_{2,2'-Dipy} = 5,0·10⁻⁵ моль/л, λ_λ = 616 нм, щели 15 нм

Полуширина полосы люминесценции, соответствующей ⁵D₀→⁷F₁ – электронному переходу, незначительно увеличивалась при замещении воды в координационной сфере европия (III) 2,2'-дипиридилом и при отверждении образцов полимеризацией метилметакрилата. В последних полуширина этой полосы была близка к полуширине полосы люминесценции в кристаллических образцах. Полуширина полосы, соответствующей переходу ⁵D₀→⁷F₂, во всех образцах была приблизительно одинакова. При введении в растворы ацетонитрила, диметилформамида и этилацетата значительных изменений в спектрах не зарегистрировано.

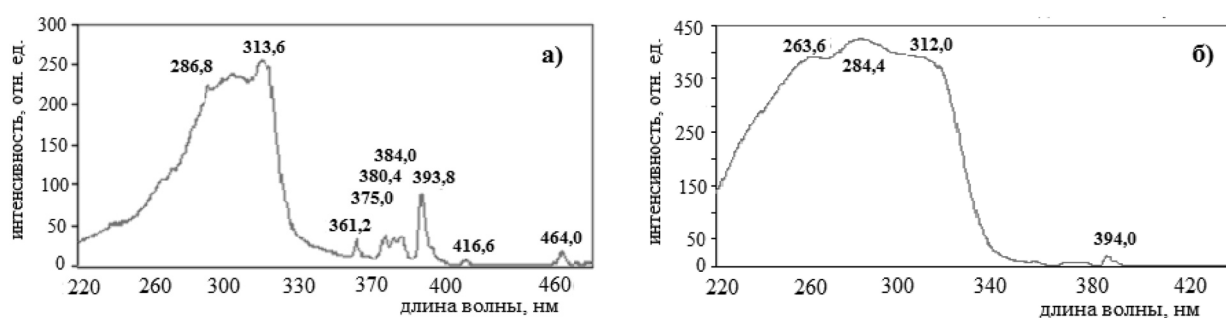


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции образцов: а) Eu(CF₃COO)₃·3H₂O, кристаллический, λ_λ = 616 нм, щели 15 нм; б) Eu(CF₃COO)₃:2,2'-Dipy, кристаллический, λ_λ = 616 нм, щели 3 нм

Результаты люминесцентного исследования образцов*

Переход	Eu(CF ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O, порошок, λ _в = 310 нм			Eu(CF ₃ COO) ₃ ·2,2'-Dipy, порошок, λ _в = 310 нм *			ПММА:Eu(CF ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O, C _{Eu} = 0,050 моль/л, λ _в = 310 нм			ПММА:Eu(CF ₃ COO) ₃ ·2,2'-Dipy, Eu:2,2'-Dipy = 1:1, C = 1,0·10 ⁻³ моль/л, λ _в = 310 нм		
	1			2			3			4		
	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	595	94,2	7	594	74,8	7	592	2,29	8	594	88,6	7
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	616	173,9	6	615	109,1	6	616	6,75	6	616	197,7	6

Переход	ПММА : Eu(CF ₃ COO) ₃ : 2,2'-Dipy, Eu:2,2'-Dipy = 1:1, C = 1,0·10 ⁻⁴ M, λ _в = 310 нм			ПММА:Eu(CF ₃ COO) ₃ : 2,2'-Dipy, Eu:2,2'-Dipy = 1:1, C = 5,0·10 ⁻⁵ M, λ _в = 310 нм			ПММА:Eu(CF ₃ COO) ₃ : 2,2'-Dipy, Eu:2,2'-Dipy = 15:1, C _{2,2'-Dipy} = 5,0·10 ⁻⁵ M, λ _в = 310 нм			ПММА:Eu(CF ₃ COO) ₃ : 2,2'-Dipy, Eu:2,2'-Dipy = 15:1, раствор, C _{2,2'-Dipy} = 5,0·10 ⁻⁵ M, λ _в = 310 нм		
	5			6			7			8		
	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм	λ, нм	I, отн.ед.	V _{1/2} , нм
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	594	17,8	8	—	—	—	594	39,2	8	594	0,49	—
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	616	39,6	6	616	0,93	—	616	105,6	6	616	1,37	6

Примечание. * измерения проведены на спектральном комплексе КСВУ-23

Исходя из полученных результатов можно предположить, что координационное окружение европия (III) существенно не изменялось при переходе от кристаллических комплексных соединений европия (III) в однотипные комплексные соединения, находящиеся в среде метилметакрилата, а затем в среде ПММА и в среде ПММА в присутствии сольватирующих агентов. Определяющими факторами, обеспечивающими значительное увеличение интенсивности люминесценции европия (III) в полиметилметакрилате, являлись, во-первых, образование комплексных соединений с сенситизаторами люминесценции (2,2'-Dipy и 1,10-Phen)

и возбуждение люминесценции излучением с длиной волны, соответствующей области поглощения комплексных соединений; во-вторых, удаление молекул воды из координационной сферы европия (III). Последнее стало весьма сложной задачей и, как показали результаты исследования, было реализовано при применении смешанных растворителей, один из которых был основным компонентом – мономером, а другой (или другие) характеризовались выраженными донорными свойствами, благодаря которым, наряду с действием концентрационного фактора, оказалось возможным вытеснение молекул воды за пределы сферы влияния лантаноида.

Библиографический список

1. Майер Р.А., Смагин В.П., Мокроусов Г.М. и др. Полимеризуемый состав для получения люминесцирующих прозрачных полимерных материалов: патент №2034896 C1 RU, 1995 - Б.И. №13.
2. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. – М., 1988.
3. Карасев В.Е., Петроченкова Н.В. Лантанидсодержащие полимеры. – Владивосток, 2005.
4. Бирюков А.А. Одностадийный синтез дисперсий и нанокомпозитов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010.
5. Юдина Е.В. Физико-химические характеристики взаимодействия редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем

и 1,10-фенантролином в малополярных органических средах : дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2005.

6. Смагин В.П., Юдина Е.В. Исследование комплексообразования редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридилем // Журнал неорганической химии. – 2005. – №2 (50).

7. Смагин В.П., Варнавская О.А., Юдина Е.В. Комплексообразование редкоземельных элементов с 1,10-фенантролином // Журнал неорганической химии. – 2006. – №9 (51).

8. Варнавская О.А. Физико-химические характеристики комплексообразования неодима (III) и европия (III) с 2,2'-дипиридилем в органических средах различной полярности : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010.