

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НЕОДИМА, ВВЕДЕННОГО В ПОЛИМЕРНЫЕ
МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

© 2019 г. В. С. Каплин^{а,*}, А. С. Копылов^а, Д. С. Ионов^б, Г. А. Юрасик^б, А.Б. Соловьева^а

^а Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, Россия

^б Российская академия наук, Центр фотохимии, 119421 Москва, Россия

* e-mail: piroklas@gmail.com

Поступила в редакцию 10.11.2018 г.

После доработки 10.11.2018 г.

Принята к публикации 12.12.2018 г.

Импregnацией термопластичных полимеров ацетилацетонатом неодима(III) в среде сверхкритического диоксида углерода получены люминофорные полимеры, проявляющие люминесценцию в синей области спектра. Исследованы спектральные характеристики полученных систем, предложена интерпретация наблюдаемого изменения характера люминесценции.

Ключевые слова: люминесценция, ацетилацетонат неодима, сверхкритический диоксид углерода

DOI: 10.1134/S0044453719080120

Создание полимерных фоточувствительных композиций с люминесцентными свойствами позволяет решать ряд задач, стоящих перед технологиями оптических и медицинских материалов, в том числе разрабатывать системы оптоэлектроники для преобразования света в различных участках спектрального диапазона [1–3], создавать концентраторы солнечной энергии [4], светоизлучающие устройства [5], биосенсоры. В частности, разрабатываются полимерные материалы, содержащие люминофоры различного химического состава и преобразующие УФ-излучение в узкополосное люминесцентное излучение видимого диапазона [6]. Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) — одни из наиболее востребованных среди многочисленных органических люминофоров для создания подобных люминесцентных материалов [7]. Люминесценция комплексных соединений РЗЭ, обусловленная переходами между уровнями $f^*–f$ центрального иона, обладает уникальными характеристиками: узкими полосами люминесценции, долгоживущим возбужденным состоянием, участием триплетного уровня лиганда в процессе сенсбилизации. Эти свойства являются определяющими для целого ряда применений [8, 9].

Благодаря уникальному свойству экранирования $4f$ -оболочки (в электронной системе атома) и особенностям ее заселения электронами, редкоземельные элементы схожи по своим физико-хи-

мическим свойствам, но одновременно каждый из них обладает индивидуальными спектральными характеристиками [10]. В составе комплексов редкоземельные элементы обладают не только люминесценцией $f^*–f$ -переходов [11], но и люминесценцией, вызываемой $f–d$ -переходами или взаимодействием электронных оболочек иона РЗЭ и внутрисферных лигандов. В этом случае характер люминесценции определяется природой окружения [12, 13]. Лиганды при этом могут создавать “эффект антенны”, увеличивая сечение поглощения энергии центральным ионом через механизм сенсбилизации лиганда [14]. Благодаря гибкой координационной геометрии и высоким квантовым выходам фотолюминесценции комплексные соединения РЗЭ являются привлекательными легирующими агентами для новых люминофорных полимерных материалов [15]. Наиболее часто в качестве лигандов используют β -дикетонаты, которые могут эффективно поглощать световое излучение, и через собственный возбужденный триплетный уровень передавать энергию излучения на ион металла, что существенно (в несколько раз) может увеличивать квантовый выход люминесценции [16].

Для введения комплексных соединений металлов в полимерные матрицы и получения новых функциональных, в том числе фотоактивных — люминесцентных, фотохромных, фотокаталитических материалов, существует несколько подходов. Для органо-растворимых полимеров (по-

лиметилметакрилат, поликарбонат) можно использовать диспергирование функционально-активного соединения (ФАС) (в случае неорганических соединений) ультразвуковой обработкой в растворе полимера, либо сорастворение полимера и ФАС с последующим отливанием пленки на подходящей поверхности [17, 18]. В случае плохо растворимых термопластов (полиэтилентерефталат, поливинилхлорид) или пространственно-сшитых систем (акрилаты, эпоксины) обычно используют пропитку готовой полимерной пленки раствором функционально-активного соединения или введение раствора ФАС на стадии отверждения (для сшитых систем) [19]. В процессе удаления растворителя введенные ФАС в областях свободного объема полимера формируют разного размера агрегаты. При этом введение органических ФАС, в том числе комплексов РЗЭ, в прозрачную полимерную матрицу ограничено предельной концентрацией растворения ФАС в полимере.

Существует также механохимический метод смешения полимера и ФАС в расплаве или твердой фазе (экструдирование, высокое давление и сдвиговые деформации) [20]. Однако все указанные методы не обеспечивают достаточно равномерного распределения частиц ФАС в полимерных матрицах; кроме того, общий недостаток, присущий первым двум методам, — склонность комплексов к ионной агрегации и, как следствие, к тушению люминесценции [21]. При этом сольватная оболочка растворителя мешает фиксации вводимых молекул в полимере и препятствует образованию стабильных форм. Возможна и прямая сополимеризация мономеров с органическими лигандами комплекса РЗЭ, но такой синтез сложен и также сопровождается негативным эффектом агрегации ФАС [22, 23].

В последнее время для получения фотолюминесцентных материалов используются сверхкритические среды, в частности, сверхкритический диоксид углерода (ск-СО₂) [24]. Высокая растворяющая способность ск-СО₂ относительно многих органических и неорганических соединений, а также растворимость углекислого газа в полярных и неполярных полимерных матрицах позволяют эффективно импрегнировать полимеры ФАС в этих условиях, придавая им целевые функциональные свойства [25]. Ранее импрегнацией в среде ск-СО₂ были получены оптически прозрачные фторполимерные материалы, обладающие ярко-красной фотолюминесценцией за счет внедренных в полимер молекул β-дикетонатов европия [26]. Попытки импрегнации полимеров

другими органическими комплексами РЗЭ в сверхкритической среде авторам неизвестны.

Цель данной работы — получение функциональных полимерных материалов, допированных ацетилацетонатом неодима(III) (Nd(Асac)₃) методом сверхкритической флюидной импрегнации (СКФ) [27]. Указанный комплекс обладает широкой полосой люминесценции в видимой области спектра, что может обеспечить потенциальное увеличение диапазона усиления оптического сигнала в практических устройствах (оптические волноводы, лазеры) [28]. Однако плохая растворимость Nd(Асac)₃ в органических растворителях затрудняет получение полимеров, содержащих этот комплекс. Известно, что среда сверхкритического диоксида углерода при мягких критических условиях ($T_k = 31.1^\circ\text{C}$, $P_k = 73.7$ бар) способна растворять многие низко- и высокомолекулярные соединения, не растворимые в других органических растворителях. Кроме того, в условиях СКФ-импрегнации открывается возможность достижения равномерности распределения функционально-активных соединений в объеме полимера [29], чему способствует отсутствие у вводимых молекул сольватной оболочки, а также возможность контролируемого влияния на растворимость и диффузию допанта варьированием параметров процесса (температура, давление, использование сорастворителей) [30]. Исследуемый комплекс хорошо растворим в ск-СО₂, а полимеры, используемые в качестве матриц для импрегнации, также способны набухать в этой среде. При этом после завершения процесса СО₂ легко удаляется из полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Использовали ацетилацетонат неодима (III) в виде кристаллогидрата (Nd(Асac)₃ · nH₂O) (Aldrich); для дополнительных исследований люминесцентных свойств иона Nd³⁺ и ацетилацетона — хлорид неодима(III) в виде кристаллогидрата (NdCl₃ · nH₂O) (Aldrich) и 2,4-пентандион (НАсac) (Acros Organics 99+%). Использовали диоксид углерода (ООО “НИИ КМ” 99.8% ГОСТ 8050-85).

В виде оптически прозрачных пленок использовали следующие полимеры:

— олигоуретанметакрилат (ОУМ-5, синтезирован в лаборатории № 1623 ИХФ РАН [31], толщина пленки 900 мкм);

— поликарбонат LEXAN 8010 (SABIC Innovative Plastics, толщина пленки 375 мкм);

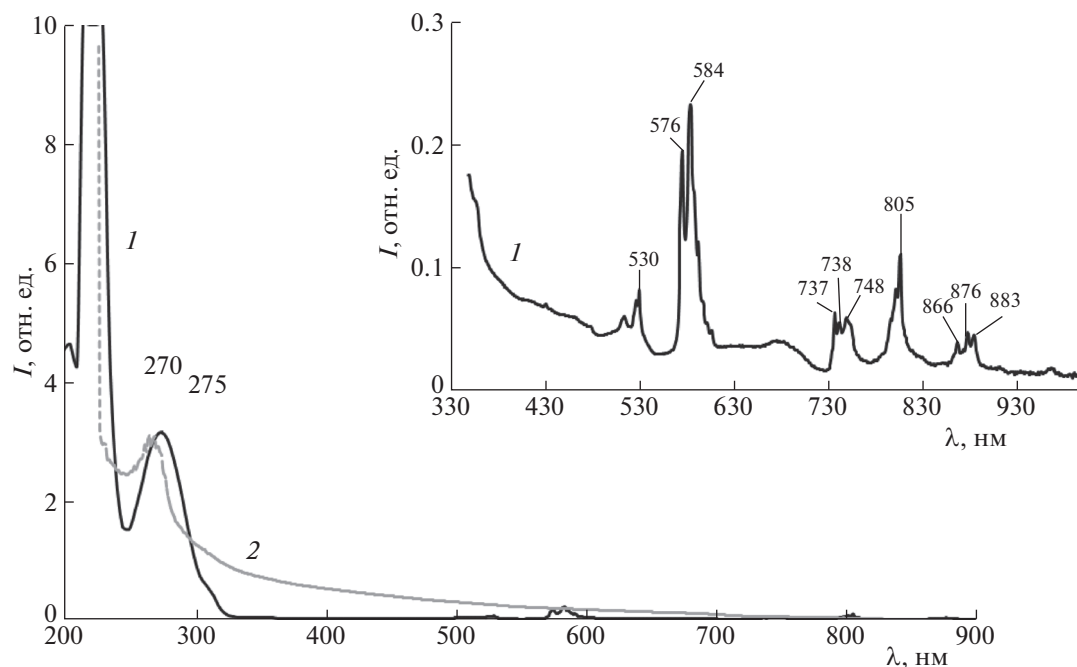


Рис. 1. Нормированные электронные спектры поглощения $\text{Nd}(\text{Asac})_3$: 1 – в хлороформе (0.01 М), 2 – в полимерах ОУМ-5 и Ф-42.

– сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена (2:1), Ф-42 (марка В, ГОСТ 25428-82), (получен испарением раствора в ацетоне на целлофановой подложке, толщина пленки 345–405 мкм).

СКФ-импрегнацию полимеров (ОУМ-5, Ф-42 и ПК) молекулами $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ осуществляли в среде сверхкритического CO_2 в стальном реакторе высокого давления с рабочим объемом 20 мл при давлении 180 бар и температуре 90°C в течение 1 ч. Как было показано ранее, выбор таких условий оптимален для достижения равномерного распределения вводимого соединения в исследуемых образцах [29]. По завершении импрегнации реактор охлаждали до комнатной температуры, а затем в течение 30 мин плавно спускали давление до атмосферного. Навески $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ составляли 500 мг.

Методы исследования

Спектры люминесценции растворов и пленок регистрировали с использованием спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Почти все спектры люминесценции представлены широкими полосами, образованными наложением нескольких более узких полос, поэтому спектры раскладывали на составляющие компоненты в программе

Origin 7.0. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary 50.

Элементный анализ образцов выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией “КВАНТ-2А” фирмы “КОРТЕК”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количество введенного комплекса, определяемое элементным анализом, зависело от природы полимера и составляло 0.39 ± 0.02 , 0.12 ± 0.01 и 0.53 ± 0.005 мас. % для ОУМ-5, Ф-42 и ПК соответственно (определено элементным анализом).

Электронные спектры поглощения $\text{Nd}(\text{Asac})_3$

Спектры поглощения $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ в растворе хлороформа (1×10^{-2} М), а также в оптически прозрачных СК-импрегнированных полимерах (для ОУМ-5 и Ф-42 ЭСП одинаковы) представлены интенсивной полосой с максимумом при 270 нм. В поликарбонате эта полоса поглощения перекрывается собственным поглощением обработанного полимера. При этом в ЭСП раствора комплекса в хлороформе присутствуют характерные низкоинтенсивные полосы в области 520–900 нм, отсутствующие, возможно, из-за суще-

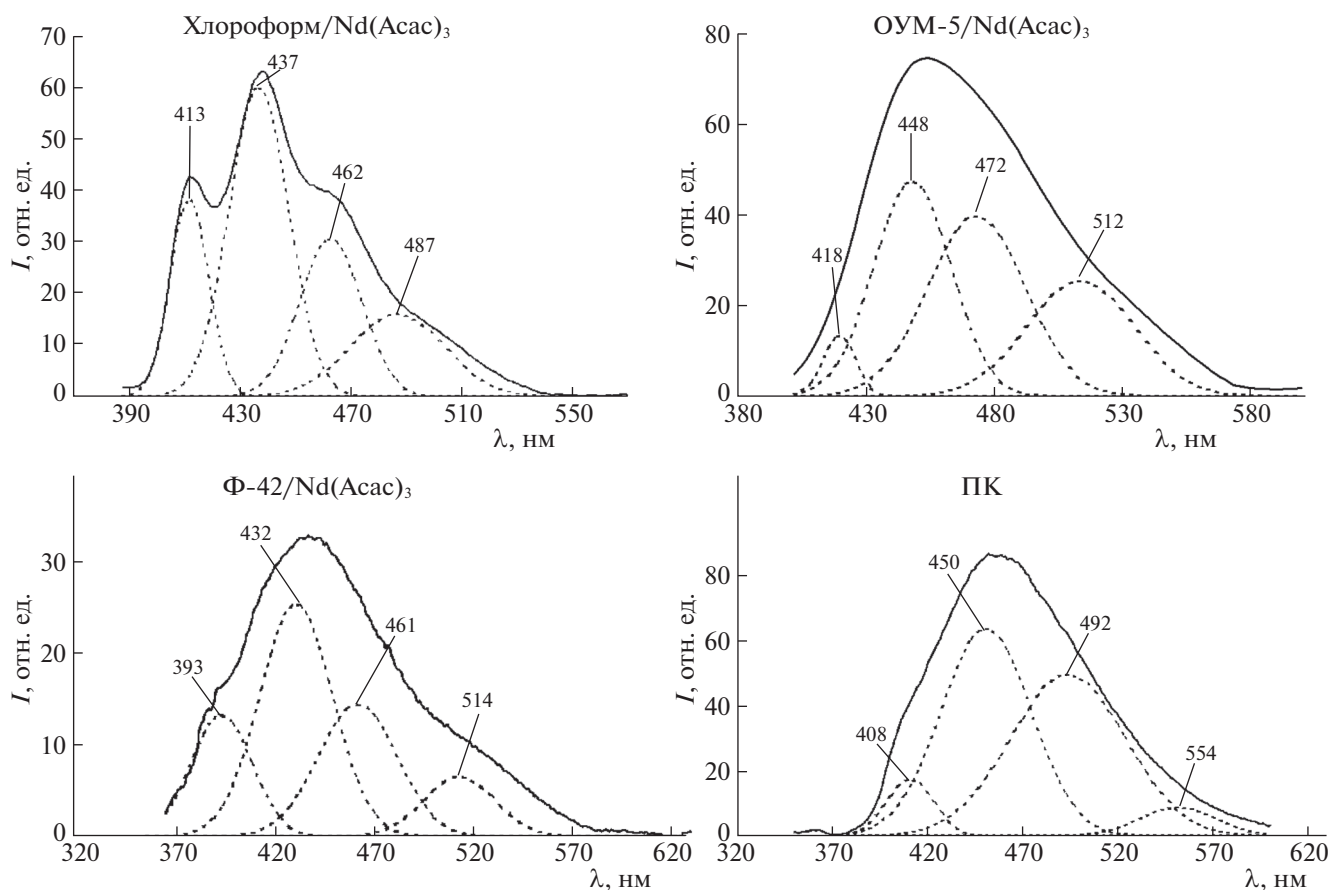


Рис. 2. Спектры люминесценции $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ в хлороформе ($\lambda_{\text{возб.}} = 380$ нм) и полимеров, СК-импрегнированных $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ (для ОУМ-5 и ПК $\lambda_{\text{возб.}} = 380$ нм, для Ф-42 $\lambda_{\text{возб.}} = 355$ нм).

ственно меньшей величины молярной экстинкции, в соответствующих спектрах $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ в пленках полимеров (рис. 1) [32].

Особенности люминесценции полимеров, импрегнированных β -дикетонатом неодима(III) в среде сверхкритического CO_2

На рис. 2 представлены спектры люминесценции $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ в растворе в хлороформе (1×10^{-2} М) и в СК-импрегнированных полимерах (ОУМ-5, Ф-42 и ПК) (рис. 2, табл. 1). Спектр люминесценции $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ в растворе содержит четыре полосы в области 413–487 нм. В импрегнированных

полимерах количество полос люминесценции сохраняется и наблюдается уширение спектра по сравнению со спектром люминесценции в растворе (на 40–70 нм), что может указывать на образование связи комплекса с фрагментами полимера [33]. Следует отметить также, что соотношение интенсивностей полос, составляющих спектр люминесценции β -дикетоната неодима, введенного в полимерные матрицы, в незначительной степени зависит от природы полимера, и, как следствие, от лигандного окружения. Это свидетельствует о достаточно слабом, возможно, внешнесферном взаимодействии ацетилацетоната неодима с макромолекулами носителя.

Таблица 1. Характерные максимумы (λ_{max} , нм) полос люминесценции $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ в хлороформе и полимерах, СК-импрегнированных молекулами $\text{Nd}(\text{Asac})_3$

Хлороформ	ОУМ-5	Ф-42	ПК
413, 437, 462, 487	418, 448, 472, 512	393, 432, 461, 514	408, 450, 492, 554

На образование связей $\text{Nd}(\text{Asac})_3$ с макромолекулами носителя указывает также отсутствие вымывания комплекса: полимеры, импрегнированные $\text{Nd}(\text{Asac})_3$, были повторно выдержаны в сверхкритической среде (1 ч, 90°C, 180 бар). Интенсивность полос люминесценции на зарегистрированных спектрах этих образцов осталась неизменной, т.е. введенный комплекс не диф-

фундировал из полимерной матрицы обратно в СК-среду. Это может быть обусловлено возникновением взаимодействия между комплексом и полимерной матрицей.

Природа люминесценции полимеров, СК-импрегнированных молекулами Nd(Асас)₃. Известно, что максимумы полос люминесценции иона Nd³⁺, связанные с *f*^{*}–*f*-переходами, лежат в ИК-области (~900, ~1060 и ~1350 нм) [13]. Как следует из рис. 2 и табл. 1, максимумы спектров люминесценции комплекса Nd(Асас)₃, введенного в среде ск-СО₂ в полимерные матрицы ОУМ-5, Ф-42 и ПК, лежат совсем в иной, синей области спектра. Для выявления причин такого различия и установления возможной природы проявления спектральных зависимостей формируемых люминофоров, нами была предпринята попытка исследовать спектры люминесценции этих же полимеров после импрегнации их в среде ск-СО₂ ацетилацетоном и хлоридом неодима(III).

У СК-импрегнированных НАсас, НАсас и NdCl₃ образцов, как и у жидкого ацетилацетона, спектров люминесценции зарегистрировать не удалось, т.е. координационно не связанные с атомом Nd(III) молекулы НАсас, в том числе стабилизированные в полимерных матрицах, не обладают способностью излучать свет. Также было зафиксировано, что люминесценция кристаллического NdCl₃, как и водного раствора NdCl₃, лежит в УФ-области спектра, при 320–365 и 340–370 нм соответственно и, вероятно, относится к излучательным *5d*–*4f*-переходам иона Nd³⁺ [10]. Поэтому можно полагать, что люминесценция исследуемых полимеров, импрегнированных в среде ск-СО₂ комплексом Nd(Асас)₃, связана не с излучением центрального иона, а является молекулярной люминесценцией всего ацетилацетонатного комплекса Nd(III) [13]. Возможно, в отличие от несвязанных с центральным ионом металла молекул ацетилацетона, не способных к люминесценции, хелатные лиганды Асас[–] в составе комплекса образуют более жесткую структуру. Благодаря этому поглощаемая энергия возбуждения не расходуется на безызлучательные конформационные переходы и колебания в лигандах, а высвобождается в виде флуоресцентных π*–π-переходов циклической π-системы лигандов с ионом Nd(III).

Таким образом, в условиях сверхкритической импрегнации полимеров различной природы (олигоуретанметакрилат (ОУМ-5), фторопласт (Ф-42), поликарбонат) комплексом Nd(Асас)₃ можно получать люминофорные материалы, обладающие широким спектром люминесценции в синей области.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на вы-

полнение государственного задания, тема 0082-2014-0006 “Разработка научных основ экологически безопасных технологий получения химических веществ и материалов, в том числе, наноматериалов, с использованием нетрадиционных способов воздействия на вещество (твердофазные процессы, фотохимия, сверхкритические флюиды) и быстрых химических и физических процессов в турбулентных потоках”, № 46.14, АААА-А17-117-117032750202-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuriki K., Koike Y., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2347.
2. Liang H., Zhang Q., Zheng Z. et al. // Opt. Lett. 2004. V. 29. № 5. P. 477.
3. Zubia J., Arrue J. // Opt. Fiber Techn. 2001. V. 7. P. 101.
4. Lian S., Rong C., Yin D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 6298.
5. Zucchi G., Mauri O., Thuery P. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 10398.
6. Воробьев В.А., Синельников Б.М., Креславский В.Д. и др. Патент РФ № 2007108564/04, 27.12.2010.
7. Shuvaev S., Utochnikova V., Marciniak L. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3121.
8. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4424.
9. Fausto A.-M., Maria J.V.-G., Marta E.D.-G. // Analyst. 1998. V. 123. P. 151.
10. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшкина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
11. Huang C. Rare Earth Coordination Chemistry. John Wiley & Sons, 2010.
12. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Springer Ser. Fluoresc. 2011. V. 7. P. 1–46.
13. Тайдаков И.В. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,3-дикетонатами пиразольного ряда – синтез и физико-химические свойства: Дис. ... докт. хим. наук. М.: Рос. университет дружбы народов, 2015. 465 с.
14. Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C. et al. // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 344. P. 294.
15. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 39. № 1. P. 1.
16. De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 196. P. 165.
17. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
18. Liu H.-G., Xiao F., Zhang W.-S. et al. // J. Lumines. 2005. V. 114. P. 187.
19. Маревцев В.С., Кольцова Л.С., Любимов А.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2259.
20. Роговина С.З., Соловьева А.Б., Аксенова Н.А. и др. // ВМС. Серия А. 2004. Т. 46. № 3. С. 421.
21. De Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. 2007. P. 2229.

22. *Du C., Ma L., Xu Y. et al.* // European Polymer Journal. 1998. V. 34. № 1. P. 23.
23. *Wang D., Zhang J., Lin Q. et al.* // J. Mat. Chem. 2003. V. 13. P. 2279.
24. *Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О. и др.* // СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 2. С. 56.
25. *Tomasko D. L., Li H., Liu D. et al.* // Industrial & Engineering Chem. Res. 2003. V. 42. P. 6431.
26. *Поляков М., Баграташвили В.Н.* // Росс. хим. журн. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1999. Т. 43. № 2. С. 93.
27. *Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Котова А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 985.
28. *Winkless L., Tan R.H.C., Zheng Y. et al.* // App. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 111115.
29. *Копылов А.С., Юсупов В.И., Черкасова А.В. и др.* // СКФ-ТП. 2018. № 2. С. 56.
30. *Гумеров Ф.М., Сабиразнов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000. 320 с.
31. *Котова А.В., Глаголев Н.Н., Матвеева И.А. и др.* // ВМС. Серия А. 2010. Т. 52. С. 805.
32. *Ansari A.A., Ilmi R., Iftikhar K.* // J. Luminescence. 2012. V. 132. P. 51.
33. *Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Шашкова В.Т. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1759.