

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ АТОМА ХЛОРА В АРОМАТИЧЕСКИЙ ФРАГМЕНТ 1,3-ДИКЕТОННОГО ЛИГАНДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНА Eu^{3+}

А. В. Цориева*, Т. А. Поликовский, М. Т. Метлин, В. М. Коршунов, И. В. Тайдаков

УДК 535.37:543.272.4

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-230-238>

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия; e-mail: tsorievaav@gmail.com

(Поступила 6 февраля 2023)

Изучено влияние тяжелого атома хлора, введенного в ароматический фрагмент 1,3-дикетонного лиганда в составе координационных соединений иона Eu^{3+} , на спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений. Данные, полученные из спектров поглощения, оптического возбуждения, флуоресценции и фосфоресценции, а также из кинетических зависимостей интенсивности люминесценции, позволяют оценить эффективность внутримолекулярного переноса энергии. Показано, что замещение водорода хлором повышает энергию первого возбужденного синглетного уровня лигандного окружения от 24500 до 26000 cm^{-1} , при этом не влияет на энергию триплетного уровня. Установлено, что введение хлора приводит к уменьшению константы безызлучательной релаксации от 1290 до 840 s^{-1} и, как следствие, к трехкратному увеличению квантового выхода люминесценции от 23 до 64 %. Разработан новый подход в рациональном конструировании координационных соединений ионов Eu^{3+} с лигандами из класса 1,3-дикетонов, заключающийся в замещении водорода тяжелым атомом хлора в ароматическом фрагменте лиганда.

Ключевые слова: координационное соединение, 1,3-дикетонный лиганд, люминесценция, квантовый выход.

We studied the effect of a heavy chlorine atom added to the aromatic fragment of a 1,3-diketone ligand in Eu^{3+} ion coordination compounds on the spectral and luminescent properties of complex compounds. The data obtained from the absorption, optical excitation, fluorescence and phosphorescence spectra, as well as from the kinetic dependences of the luminescence intensity, allows us to estimate the efficiency of energy transfer processes within the studied compounds. It was found that adding a heavy chlorine atom leads to an increase in the energy of the first excited singlet state from 24500 to 26000 cm^{-1} and does not affect the energy of the triplet level of the ligand. Also, adding chlorine leads to a decrease in the nonradiative relaxation constant (from 1290 to 840 s^{-1}), and consequently increases the luminescence quantum yield up to three times from 23 to 64%. Thereby, a new approach in the rational construction of coordination compounds of Eu^{3+} ions with 1,3-diketones class ligands has been developed, consisting in substitution of hydrogen with heavy chlorine atom in the aromatic fragment of ligand.

Keywords: coordination compound, 1,3-diketones ligand, luminescence, quantum yield.

Введение. В настоящее время существует потребность в создании люминофоров, обладающих высокой степенью монохроматичности излучения и высоким квантовым выходом. К материалам, удовлетворяющим этим требованиям, относятся координационные соединения ионов лантаноидов с органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов. Введение тяжелого атома в ароматический

EFFECT OF THE CHLORINE ATOM ADDING TO 1,3-DIKETONE LIGAND AROMATIC FRAGMENT ON THE LUMINESCENCE EFFICIENCY OF NOVEL Eu^{3+} ION COORDINATION COMPOUNDS

A. V. Tsorieva*, T. A. Polikovskiy, M. T. Metlin, V. M. Korshunov, I. V. Taydakov (P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: tsorievaav@gmail.com)

фрагмент дикетонного лиганда позволяет увеличить константу скорости интеркомбинационной конверсии внутри лигандного окружения, однако полного систематического исследования фотофизических свойств таких координационных соединений в литературе практически не представлено.

Среди всех люминофоров особый интерес представляют координационные соединения (КС) трехвалентных ионов лантаноидов с органическими лигандами [1, 2]. Это обусловлено их уникальными свойствами: узкими ($\text{FWHM} \sim 5$ нм) спектральными линиями эмиссии, высоким теоретическим квантовым выходом люминесценции ($\sim 99\%$) и высокой фото- и химической стабильностью [3]. Люминесценция ионов лантаноидов вызвана электронными переходами внутри частично заполненной f -оболочки. Однако сами по себе ионы лантаноидов проявляют крайне слабую поглощательную способность (коэффициент молярной экстинкции $\varepsilon \sim 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), поскольку переходы внутри одной электронной конфигурации запрещены правилами отбора. Одним из наиболее эффективных методов решения данной проблемы является химическое связывание таких ионов с органическими лигандами [4]. Электростатическое поле органических лигандов, возникающее при таком связывании, частично снимает данный запрет. Кроме того, лигандное окружение может играть роль своеобразной “антенны”, способной поглощать и передавать энергию возбуждения к центральному иону, который затем люминесцирует [5].

В качестве наиболее популярных “антенных” лигандов могут выступать карбоновые кислоты [6], фенолы [7], пиразолонны [8, 9] и 1,3-дикетоны [10, 11]. Последние привлекают особое внимание, поскольку соединения с ними проявляют достаточную стабильность, а синтез лигандов с широким набором заместителей сравнительно прост. Кроме того, для большинства дикетонов энергия первого возбужденного триплетного состояния T_1 лежит в диапазоне, подходящем для сенсibilизации большинства ионов лантаноидов [12].

Энергия уровня T_1 является важным параметром при рациональном конструировании того или иного КС ионов лантаноидов, поскольку известное эмпирическое правило Латва позволяет по относительной ширине энергетического зазора между уровнем T_1 лигандного окружения и резонансного уровня иона лантаноида качественно оценивать эффективность передачи энергии между донором-лигандом и акцептором-ионом [13]. Кроме того, возможность широкой вариации химической структуры 1,3-дикетонатов [14] делает их уникальными модельными соединениями при исследовании процессов передачи и релаксации энергии электронного возбуждения. Так, увеличение степени фторированности и длины линейного алифатического заместителя, входящего в структуру 1,3-дикетона, приводит к повышению квантового выхода ион-центрированной люминесценции [15, 16]. Другим примером является использование позиционной изомерии органических радикалов для тонкой настройки фотофизических свойств получаемых комплексов. В [17] показано, что замена 1-нафтильного радикала на 2-нафтильный в 1,3-дикетонном лиганде также приводит к повышению квантового выхода ион-центрированной люминесценции. При этом в литературе практически не представлены данные о влиянии замещения водорода галогеном в ароматических фрагментах 1,3-дикетонных лигандов на спектрально-люминесцентные свойства КС ионов лантаноидов [18].

Цель данной работы — установление влияния введения атома Cl в ароматические заместители 1,3-дикетонных лигандов на процессы передачи и релаксации энергии, спектрально-люминесцентные свойства и эффективность люминесценции координационных соединений иона Eu^{3+} .

Эксперимент. Спектры оптического поглощения для всех комплексов и свободных лигандов зарегистрированы с помощью двухлучевого спектрофотометра JASCO V-770, работающего в диапазоне 190—3200 нм. Измерения проводились для растворов исследуемых веществ в тетрагидрофуране (ТНФ). Для всех растворов молярная концентрация $\sim 10^{-6}$ моль/л. Растворы помещались в кварцевые кюветы, изготовленные из стекла КУ-1 с оптической длиной пути 1 см.

Для регистрации спектров фотолюминесценции, оптического возбуждения и квантового выхода в твердой фазе использован спектрофлуориметр Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75-22-C с установленным детектором ФЭУ Hamamatsu R13456. В качестве источника непрерывного оптического возбуждения использована ксеноновая дуговая лампа ArcTune мощностью 75 Вт. Для измерения полного квантового выхода абсолютным методом использована интегрирующая сфера G8 (GMP, Швейцария).

Спектры фосфоресценции в видимой области для КС иона Gd^{3+} с полностью аналогичным лигандным окружением зарегистрированы с помощью той же установки с использованием импульсной ксеноновой лампы в качестве источника с частотой 100 Гц и длительностью импульса 50 мкс. Твердые образцы помещались в кварцевые капилляры и охлаждались до 77 К в кварцевом криостате, заполненном жидким азотом. Кинетики люминесценции регистрировались также на спектрофлуори-

метре Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75-22-C. Элементный CHN анализ выполнен на автоматическом анализаторе Elementar Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия), содержание металла определено титрованием стандартным раствором Трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого после разложения проб азотной кислотой.

Для синтеза комплексов использованы органические лиганды (дибензоилметан (HDBM), 1,10-фенантролин) и гидратированные хлориды европия и гадолиния (99.99 % по основному металлу) (Aldrich, США), 1,3-бис-(4-хлорфенил)пропан-1,3-дион (лиганд ClDBM) синтезирован по методу [19]. Синтез КС европия и гадолиния с дополнительным лигандом (1,10-фенантролином) и без него осуществлен путем взаимодействия гидратированных хлоридов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с соответствующими 1,3-дикетонами и NaOH, взятыми в стехиометрическом молярном отношении 1:3:3 в среде водного этанола при 45 °C [5]. Для получения комплексов с 1,10-фенантролином в реакционную массу дополнительно вводили 1 эквивалент этого лиганда (рис. 1). Для очистки комплексы перекристаллизованы из водного этанола. Состав и чистота полученных соединений подтверждена методом элементного анализа.

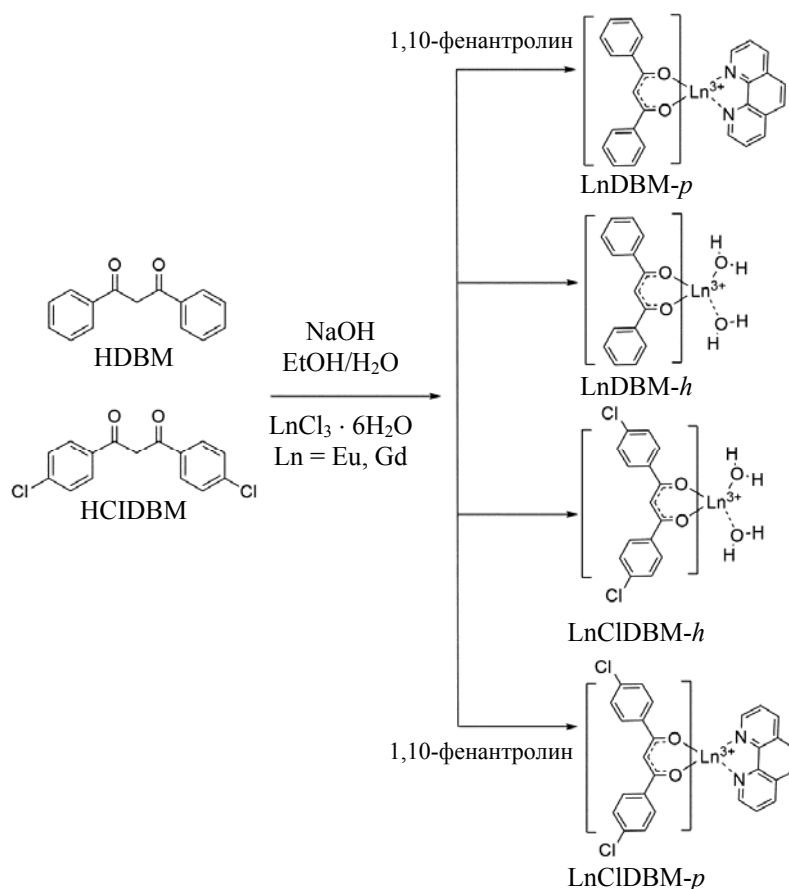


Рис. 1. Схема синтеза координационных соединений Eu^{3+} и Gd^{3+}

Результаты и их обсуждение. Спектры оптического поглощения растворов комплексов EuDBM-h, EuDBM-p, EuClDBM-h, EuClDBM-p и свободных лигандов HDBM и ClDBM в THF представлены на рис. 2. Видны широкая полоса интенсивного поглощения от 300 до 400 нм, а также дополнительное плечо в длинноволновой области. Для всех соединений максимум поглощения связан с электронными $\pi\text{--}\pi^*$ -переходами внутри 1,3-дикетонного фрагмента. Для лиганда HDBM и комплексов EuDBM-h и EuDBM-p максимум поглощения расположен при 345 нм, в то время как у лиганда ClDBM и комплексов EuClDBM-h и EuClDBM-p — при 355 нм. Таким образом, имеет место батохромный сдвиг максимума поглощения при замещении водорода в ароматическом фрагменте лиганда хлором.

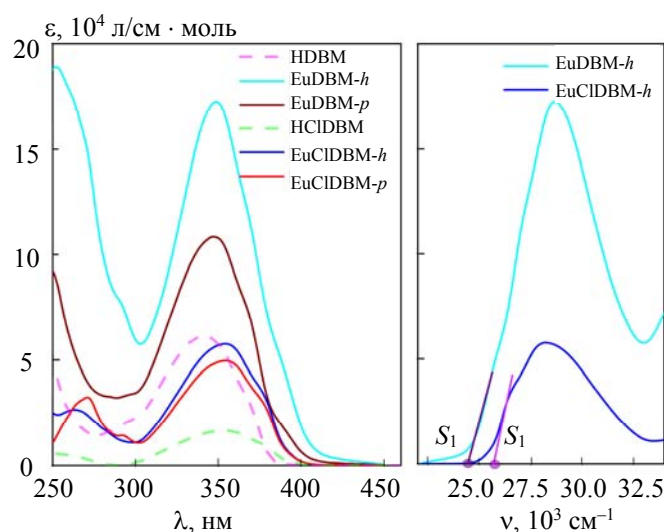


Рис. 2. Спектры оптического поглощения растворов комплексов и свободных лигандов в THF при комнатной температуре

Энергия первого возбужденного синглетного уровня S_1 оценена по длинноволновому краю в спектре оптического поглощения в энергетическом представлении методом касательной [20] (табл. 1). Замена водорода хлором в ароматическом фрагменте 1,3-дикетонного лиганда в составе КС приводит к увеличению энергии уровня S_1 от 24500 до 26000 см^{-1} , однако для свободных лигандов такое поведение не наблюдается.

Т а б л и ц а 1. Энергия уровней S_1 и T_1 для свободных лигандов и комплексов

Соединение	Энергия S_1 , см^{-1}	Энергия T_1 , см^{-1}	ΔE , см^{-1}
HDBM	25500±100	—	—
HClDBM	25500±100	—	—
EuDBM- <i>h</i>	24500±100	20500±100	4000
EuDBM- <i>p</i>	24500±100	20500±100	4000
EuClDBM- <i>h</i>	26000±100	20300±100	5700
EuClDBM- <i>p</i>	26000±100	20300±100	5700

Для определения энергии первого возбужденного триплетного уровня (T_1) лигандов HDBM и HClDBM синтезированы КС иона Gd^{3+} с полностью аналогичным лигандным окружением комплексам EuDBM-*h* и EuClDBM-*h*. Положения триплетных уровней всех лигандов из класса 1,3-дикетонов [21] оказываются ниже резонансного уровня иона Gd^{3+} (~32000 см^{-1}), что препятствует прямой передаче энергии от лиганда к иону Gd^{3+} . Отсутствие такой передачи способствует излучательной релаксации из триплетного состояния в основное синглетное состояние лиганда, т. е. наблюдается фосфоресценция. Однако данный переход запрещен правилами отбора [22], что приводит к низкой интенсивности эмиссии и сравнительно длительным временам жизни возбужденного триплетного состояния. Кроме того, слабая эмиссия конкурирует с безызлучательной релаксацией. Таким образом, зарегистрированы время-разрешенные спектры люминесценции КС иона Gd^{3+} , охлажденных до 77 К. Энергия уровня T_1 оценена по краю высокоэнергетической полосы спектра фосфоресценции методом касательной для комплексов GdDBM-*h* и GdClDBM-*h*, зарегистрированных при 77 К [20]. Полученные результаты представлены в табл. 1. Интересно, что энергии уровня T_1 не изменяются при замещении водорода хлором в ароматическом фрагменте 1,3-дикетонного лиганда в отличие от уровня S_1 .

Спектры оптического возбуждения и люминесценции комплексов EuDBM-*h*, EuDBM-*p*, EuClDBM-*h* и EuClDBM-*p* в твердой фазе представлены на рис. 3. Все исследуемые комплексы проявляют ион-центрированную люминесценцию при возбуждении в широком спектральном диапазоне 280—550 нм. При этом широкие полосы в спектрах возбуждения в диапазоне 300—400 нм связаны

с сенсбилизацией люминесценции через электронные переходы внутри лигандного окружения. В то же время возбуждение в диапазоне 400—500 нм может свидетельствовать о наличии дополнительного канала передачи энергии в виде различных зарядовых состояний (LMCT, LLCT, ILCT) [20, 23], поскольку исследуемые 1,3-дикетонные лиганды и 1,10-фенантролин в данной спектральной области не поглощают излучение (рис. 2). Также в спектрах наблюдаются слабоинтенсивные узкие полосы, соответствующие прямому возбуждению иона Eu^{3+} через переходы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 нм) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (532 нм) [3]. Такое поведение указывает на относительно эффективную сенсбилизацию люминесценции именно через лигандное окружение.

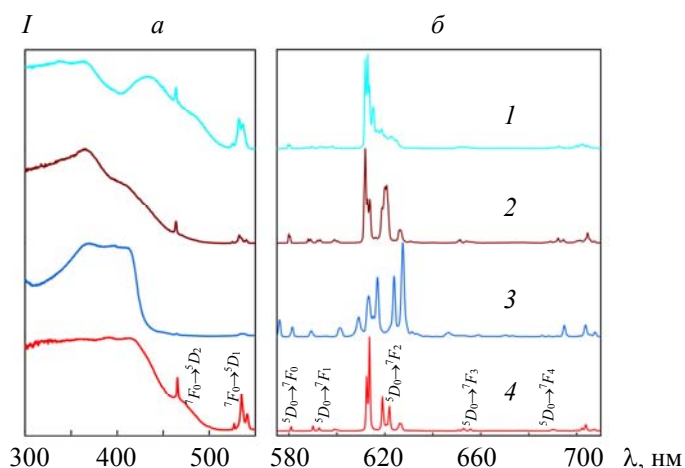


Рис. 3. Спектры оптического возбуждения ($T = 300$ К) (а) и фотолюминесценции ($T = 77$ К) (б) комплексов EuDBM-*h* (1), EuDBM-*p* (2), EuClDBM-*h* (3) и EuClDBM-*p* (4) в кристаллической фазе

В спектрах фотолюминесценции для всех исследуемых комплексов наблюдаются узкие полосы, соответствующие электронным переходам Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (578—582 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (585—600 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (605—630 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (645—660 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700—710 нм). Отнесение отдельных $f^* \rightarrow f$ -переходов спектральным линиям Eu^{3+} проведено на основе данных [3] и представлено в табл. 2. В спектрах всех исследуемых соединений не наблюдается вкладов со стороны флуоресценции и фосфоресценции лигандного окружения, что также косвенно указывает на относительно эффективный перенос энергии возбуждения от донора-лиганда на акцептор-ион.

Полосы ион-центрированной люминесценции Eu^{3+} при комнатной температуре оказываются неоднородно уширенными, что затрудняет анализ штарковской структуры энергетических уровней Eu^{3+} и симметрии координационного окружения комплексов EuDBM-*h*, EuDBM-*p*, EuClDBM-*h* и EuClDBM-*p*. Регистрация эмиссии комплексов при температуре 77 К позволяет разрешить структуру полос ион-центрированной люминесценции. В табл. 2 также представлены энергии штарковских компонент $f^* \rightarrow f$ -переходов Eu^{3+} для исследуемых соединений.

Т а б л и ц а 2. Энергии штарковских компонент $f^* \rightarrow f$ -переходов иона Eu^{3+} в составе исследуемых комплексов

Переход	Энергия, см^{-1}			
	EuDBM- <i>h</i>	EuDBM- <i>p</i>	EuClDBM- <i>h</i>	EuClDBM- <i>p</i>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17247	17241	17362	17212
	17226	17228	17200	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	17023	17005	16965	16946
	16966	16976	16797	16875
	16956	16893	16630	16693
	16867	16862		
	16843	16784		
	16816	16790		
	16797	16779		
	16722	16659		

Продолжение табл. 2

Переход	Энергия, см ⁻¹			
	EuDBM- <i>h</i>	EuDBM- <i>p</i>	EuClDBM- <i>h</i>	EuClDBM- <i>p</i>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16345	16344	16418	16329
	16317	16320	16306	16297
	16298	16292	16257	16154
	16255	16228	16208	16078
	16212	16158	16027	15963
	16166	16127	15937	
	16125	16109	15840	
	16059	15968	15790	
	16000	15863	15684	
	15841	15845	15586	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$		15786		
	15365	15420	15466	15366
	15338	15352	15371	15319
	15292	15290	15335	15249
	15246	15257	15304	
	15206	15230	15175	
	15016	15053	15035	
	14938	14982	14920	
	14866	14920	14856	
	14806	14850	14806	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14773	14764	14731	
	14719	14729		
	14501	14543	14587	14489
	14440	14511	14529	14396
	14288	14471	14457	14284
	14237	14445	14394	14240
	14195	14400	14265	14209
	14132	14283	14210	14137
		14256	14172	
		14194	14130	
		14136		

Таким образом, с одной стороны, замещение водорода хлором в ароматическом фрагменте 1,3-дикетонного лиганда приводит к уменьшению количества штарковских компонент в спектральных полосах, что свидетельствует об уменьшении симметрии координационного полиэдра, с другой стороны, уровень 5D_0 является невырожденным и электрический дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ не подвержен штарковскому расщеплению, поэтому наблюдение более одной полосы люминесценции в области 575—585 нм свидетельствует о наличии нескольких различных излучательных центров. Для соединений EuDBM-*h*, EuDBM-*p* и EuClDBM-*h* в указанной спектральной области два максимума указывают на наличие двух различных излучательных центров.

Кинетики люминесценции комплексов EuDBM-*h*, EuDBM-*p*, EuClDBM-*h* и EuClDBM-*p* в твердой фазе при оптическом возбуждении через лигандное окружение (360 нм) и при прямом возбуждении иона (464, 532 нм), зарегистрированные в полосе 612 нм (гиперчувствительный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), показаны на рис. 4. Кинетики люминесценции EuDBM-*h*, EuDBM-*p* и EuClDBM-*p* аппроксимированы моноэкспоненциальной функцией, а для комплекса EuClDBM-*h* кинетика описывается биэкспоненциальным законом затухания. Рассчитанные времена жизни возбужденного состояния представлены в табл. 3. Замещение водорода хлором в ароматическом фрагменте 1,3-дикетонного лиганда приводит к увеличению времен жизни от 414 до 499 мкс для соединений, содержащих вспомогательный лиганд 1,10-фенантролин, для гидратированных соединений такого не наблюдается. Использование вспомогательного лиганда 1,10-фенантролина приводит к 10-кратному росту времен жизни, поскольку данный лиганд полностью насыщает координационную сферу и препятствует проникновению в нее молекул воды, которые являются сильными тушителями люминесценции [3, 24—26].

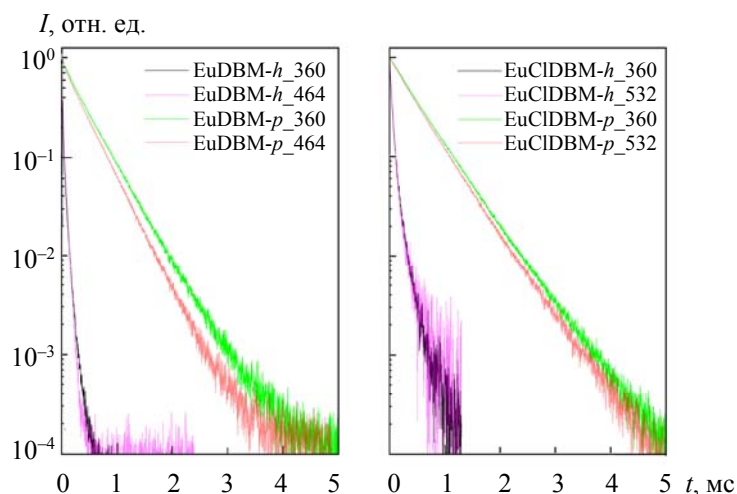


Рис. 4. Кинетики фотолюминесценции кристаллических комплексов EuDBM-*h*, EuDBM-*p*, EuClDBM-*h* и EuClDBM-*p* при комнатной температуре при прямом возбуждении иона (464 нм для EuDBM-*h* и EuDBM-*p*, 532 нм для EuClDBM-*h* и EuClDBM-*p*) и при возбуждении через лигандное окружение (360 нм)

Т а б л и ц а 3. Времена затухания люминесценции кристаллических комплексов при комнатной температуре

Соединение	λ_{ex} , нм	τ_{obs1} , мкс	τ_{obs2} , мкс
EuDBM- <i>h</i>	360	40.9±0.3	—
	464	39.3±0.2	—
EuDBM- <i>p</i>	360	414.2±0.3	—
	464	392.2±0.3	—
EuClDBM- <i>h</i>	360	35.6±0.1	112±1
	532	35.5±0.1	111±1
EuClDBM- <i>p</i>	360	499.7±0.1	—
	532	471.9±0.1	—

Квантовый выход люминесценции комплекса при прямом возбуждении иона (внутренний квантовый выход люминесценции) Q_{in} может быть определен по формуле:

$$Q_{\text{in}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}},$$

Поскольку константа скорости магнитно-дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ иона Eu^{3+} ($k_{\text{MD}} = 14.65 \text{ c}^{-1}$) не зависит от электрического поля лиганда [27], k_{rad} можно получить с помощью выражения:

$$k_{\text{rad}} = k_{\text{MD}} n^3 I_{\text{tot}} / I_{\text{MD}},$$

где n — показатель преломления среды, $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$ — отношение интегральных интенсивностей всего спектра эмиссии и магнитно-дипольного перехода. Квантовый выход люминесценции комплекса при возбуждении через лигандное окружение (полный квантовый выход люминесценции) Q_{L} зависит от внутреннего квантового выхода:

$$Q_{\text{L}} = \eta Q_{\text{in}},$$

где η — коэффициент сенсibilизации.

Рассчитанные значения внутреннего квантового выхода Q_{in} , полный квантовый выход Q_{L} , измеренный абсолютным методом, а также коэффициенты сенсibilизации η представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Фотофизические параметры исследуемых соединений в твердой фазе

Соединение	<i>n</i>	$I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$	$k_{\text{rad}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{nr}}, \text{с}^{-1}$	$\tau_{\text{obs}}^{-1}, \text{с}^{-1}$	$Q_{\text{in}}, \%$	$Q_{\text{L}}, \%$	η
EuDBM- <i>h</i>	1.5	16.8	833	24807	25640	3.3	0.5	0.15
EuDBM- <i>p</i>		25.5	1262	1288	2550	49.5	23.3	0.47
EuCIBDM- <i>h</i>		30.7	1518	25729	27247	5.6	0.1	0.02
EuCIBDM- <i>p</i>		25.8	1274	844	2118	60.1	64.3	~1

Пр и м е ч а н и е: *n* — коэффициент преломления среды, $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$ — отношение интегральных интенсивностей всего спектра эмиссии и магнитно-дипольного перехода, k_{rad} — константа скорости излучательной релаксации, k_{nr} — константа скорости безызлучательной релаксации, τ_{obs} — время затухания люминесценции, Q_{in} — квантовый выход люминесценции иона при резонансном возбуждении, Q_{L} — квантовый выход при возбуждении через лиганд, η — коэффициент сенсibilизации.

Таким образом, введение атома хлора в ароматический фрагмент лиганда приводит к повышению Q_{in} от 3.3 до 5.6 % для гидратированных соединений EuDBM-*h* и EuCIBDM-*h*, а для соединений, содержащих 1,10-фенантролин EuDBM-*p* и EuCIBDM-*p*, от 49.5 до 60.1 %. При этом Q_{L} для соединений EuDBM-*h* и EuCIBDM-*h* практически не зависит от введения атома хлора, в то время как для соединений EuDBM-*p* и EuCIBDM-*p* полный квантовый выход увеличивается в 3 раза от 23.3 до 64.3 %. Использование вспомогательного лиганда 1,10-фенантролина приводит к уменьшению на порядок константы скорости безызлучательной релаксации и увеличению Q_{L} от 0.5 до 23.3 % для соединений EuDBM-*h* и EuDBM-*p*, от 0.1 до 64.3 % для EuCIBDM-*h* и EuCIBDM-*p*.

З а к л ю ч е н и е. Исследовано влияние замещения атома водорода хлором в ароматическом фрагменте 1,3-дикетонного лиганда в составе координационных соединений иона Eu^{3+} на их спектрально-люминесцентные свойства, а также влияние дополнительного вспомогательного лиганда 1,10-фенантролина. Показано, что введение атома хлора в положение С(4) фенильного фрагмента приводит к увеличению энергии первого возбужденного синглетного уровня S_1 от 24500 до 26000 см^{-1} для исследуемых координационных соединений. Энергия первого возбужденного триплетного уровня T_1 лигандного окружения не зависит от введения атома хлора. Установлено, что введение атома хлора приводит к трехкратному увеличению полного квантового выхода люминесценции от 23.3 % (EuDBM-*p*) до 64.3 % (EuCIBDM-*p*). Введение тяжелого атома хлора в ароматический фрагмент дикетона является новым эффективным подходом к созданию ярких люминофоров монохроматического красного свечения на основе 1,3-дикетонатов иона Eu^{3+} .

- [1] D. A. Kordeyro-Magrino, V. M. Korshunov, K. A. Lyssenko, V. E. Gontcharenko, Yu. A. Belousov, C. Pettinari, I. V. Taydakov. Inorg. Chim. Acta, **510** (2020) 119764
- [2] J.-C. G. Bünzli. Coord. Chem. Rev., **293** (2015) 19—47
- [3] K. Binnemans. Coord. Chem. Rev., **295** (2015) 1—45
- [4] S. I. Weissman. J. Chem. Phys., **10**, N 4 (1942) 214—217
- [5] V. M. Korshunov, A. V. Tsorieva, V. E. Gontcharenko, S. R. Zanizdra, M. T. Metlin, T. A. Polikovskiy, I. V. Taydakov. Inorganics, **11**, N 1 (2023) 15
- [6] F.-F. Chen, Z.-Q. Chen, Z.-Q. Bian, C.-H. Huang. Coord. Chem. Rev., **254**, N 9-10 (2010) 991—1010
- [7] A. R. Willauer, I. Douair, A.-S. Chauvin, F. Fadaei-Tirani, J.-C. G. Bünzli, L. Maron, M. Mazzanti. Chem. Sci., **13**, N 3 (2022) 681—691
- [8] F. Marchetti, R. Pettinari, C. Pettinari. Coord. Chem. Rev., **303** (2015) 1—31
- [9] F. Marchetti, C. Pettinari, C. Di Nicola, A. Tombesi, R. Pettinari. Coord. Chem. Rev., **401** (2019) 213069
- [10] E. A. Varaksina, M. A. Kiskin, K. A. Lyssenko, L. N. Puntus, V. M. Korshunov, G. S. Silva, R. O. Freire, I. V. Taydakov. Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, N 45 (2021) 25748—25760
- [11] H. Xu, L.-H. Wang, X.-H. Zhu, K. Yin, G.-Y. Zhong, X.-Y. Hou, W. Huang. J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 3023—3029
- [12] K. Binnemans. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Katholieke Universiteit Leuven, Department of Chemistry 200F, B-3001 Leuven Belgium, Elsevier BV (2005) 107—272
- [13] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare. J. Lumin., **75**, N 2 (1997) 149—169

- [14] **I. V. Taydakov, B. E. Zaitsev, S. S. Krasnoselskiy, Z. A. Starikova.** *J. Rare Earths*, **29** (2011) 719—722
- [15] **D. Singh, S. Bhagwan, A. Dalal, K. Nehra, R. Kumar Saini, K. Singh, S. Kumar, I. Singh.** *J. Lumin.*, **223** (2020) 117255
- [16] **E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, S. A. Ambrozevich, A. S. Selyukov, K. A. Lyssenko, L. T. Jesus, R. O. Freire.** *J. Lumin.*, **196** (2018) 161—168
- [17] **M. T. Metlin, D. O. Goryachii, D. F. Aminev, N. P. Datskevich, V.M. Korshunov, D. A. Metlina, A. A. Pavlov, L. V. Mikhalechenko, M. A. Kiskin, V. V. Garaeva, I. V. Taydakov.** *Dyes and Pigments*, **195** (2021) 109701
- [18] **V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y.-T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P.-T. Chou, I. O. Koshevoy.** *Angew. Chemie*, **127**, N 47 (2015) 14263—14266
- [19] **W. Franek.** *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **127** (1996) 895—907
- [20] **P. Hänninen, H. Härmä.** *Lanthanide luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, University of Turku, Department of Cell Biology and Anatomy, 20520 Turku, Finland, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011) 264—273
- [21] **H.-F. Li, G.-M. Li, P. Chen, W.-B. Sun, P.-F. Yan.** *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr.*, **97** (2012) 197—201
- [22] **J.-C. G. Bünzli.** *Eur. J. Inorg. Chem.*, **44** (2017) 5058—5063
- [23] **L. N. Puntus, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli.** *Eur. J. Inorg. Chem.*, **16** (2007) 2315—2326
- [24] **A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams, M. Woods.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** (1999) 493—503
- [25] **M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Rul, J. W. Hofstra, F. A. J. Geurts, D. N. Reinhoudt.** *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, N 1 (1997) 138—144
- [26] **K. M. F. Shahil, A. A. Balandin.** *Nano Lett.*, **2** (2012) 861—867
- [27] **M. Kasperczyk, S. Person, D. Ananias, L. D. Carlos, L. Novotny.** *Phys. Rev. Lett.*, **114** (2015) 163903