

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ**Ф. А. Колоколов^{1*}, М. А. Магомадова²,
Х. К. Шапиева², В. Т. Панюшкин¹**

УДК 546.65535.37:546.65

¹ Кубанский государственный университет,

350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Россия; e-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru

² Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

(Поступила 21 мая 2018)

Изучены люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с 4-додecil- и 4-октадецилоксибензойными кислотами. По данным спектров фосфоресценции комплексов Gd(III), измеренных при 77 К, определены энергии возбужденных триплетных состояний анионов используемых кислот (T_1) и на основании механизма люминесценции установлено, что внутримолекулярный перенос энергии с органического лиганда на ион лантаноида эффективен для комплексов Eu(III). Для повышения интенсивности люминесценции комплексных соединений Tb(III) получены соединения состава LnL_3Phen , где Phen — 1,10-фенантролин, и на основании экспериментальных спектров показано увеличение интегральной интенсивности люминесценции иона Tb^{3+} по сравнению с TbL_3 .

Ключевые слова: люминесценция, энергия возбужденного триплетного уровня, алкилоксибензойная кислота, лантаноиды.

The luminescent properties of complex compounds of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) with dodecyl-, 4-octadecyloxybenzoic acids have been studied. According to the phosphorescence spectra of the gadolinium(III) complexes measured at 77 K, the energies of the excited triplet states of the anions of the used acids (T_1) were determined. Based on the luminescence mechanism, it was established that intramolecular energy transfer from the organic ligand to the lanthanide ion is effective for the europium(III) complexes. To increase the luminescence intensity of the terbium(III) complex compounds, compounds of the composition LnL_3Phen were obtained, where Phen is 1,10-phenanthroline. Using experimental spectra, an increase in the integrated luminescence intensity of the Tb^{3+} ion compared to TbL_3 was shown.

Keywords: luminescence, energy of the excited triplet level, alkyloxybenzoic acid, lanthanide.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к люминесцентным комплексным соединениям лантаноидов в связи с их применением в молекулярной электронике, энергосберегающих технологиях, хемо- и биосенсорике [1—3]. При этом к ним предъявляется ряд требований: эффективная люминесценция в видимой или ближней ИК области, высокая растворимость в органических растворителях, способность возгоняться, фото- и термостабильность, электронная или дырочная проводимость, способность образовывать однородные тонкие пленки и др. Для получения таких полифункциональных комплексных соединений обычно используют различные лиганды, каждый из которых несет определенную функцию. Так, если необходимо получить комплексное соединение, обладающее эффективной люминесценцией и проводимостью, синтезируют смешанно-лигандное соединение, где один лиганд выступает в качестве “антенны” для иона лантаноида, а второй обладает проводимостью. Однако данный подход имеет существенный недостаток: такие соединения и материалы (особенно высокочистые) сложны в получении и менее устойчивы, чем бинарные. Нами предложено

LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF EUROPEUM(III), GADOLINIUM(III), AND TERBIUM(III) WITH ALKYLOXYBENZOIC ACIDS**F. A. Kolokolov^{1*}, M. A. Magomadova², Kh. K. Shapieva², V. T. Panyushkin¹** (¹Kuban State University, 149 Stavropolskaya Str., Krasnodar, 350040, Russia; e-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru; ² Chechen State University, Grozny, Russia)

использовать органические лиганды, содержащие различные функциональные группы в составе одной молекулы, придающие комплексному соединению полифункциональность. Данный подход позволяет упростить синтез комплексных соединений и материалов на их основе, а также увеличить их устойчивость.

Ранее [4] были синтезированы и изучены физико-химические свойства комплексных соединений лантаноидов с рядом дифильных алкилоксибензойных кислот, а также показано, что интенсивность люминесценции комплексных соединений Eu(III) на несколько порядков выше, чем соединений Tb(III). Однако детальный анализ спектров люминесценции проведен не был.

Цель настоящей работы — изучение спектров люминесценции и кинетики люминесценции комплексных соединений Eu(III), Gd(III) и Tb(III) с *para*-додецил- и *para*-октадецилоксибензойными кислотами.

Комплексные соединения Eu(III), Gd(III) и Tb(III) с *para*-додецил- и *para*-октадецилоксибензойной кислотами синтезированы по методике [4]. Получены соединения состава LnL_3 ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$; HL = 4-додецил-, 4-октадецилоксибензойные кислоты). Безводные комплексы LnL_3 получены вакуумной сушкой гидратов при температуре не выше 80 °С.

Спектры люминесценции, кинетика люминесценции и квантовые выходы люминесценции измерены на спектрофлуориметре “Флюорат-02-Панорама”. Исправление спектров люминесценции на чувствительность системы регистрации проводилось автоматически с помощью фотоприемника опорного канала. Спектры высокого разрешения зарегистрированы с использованием дополнительного к спектрофлуориметру “Флюорат-02-Панорама” двойного монохроматора МХД-2 (спектральное разрешение 0.35 нм).

Как известно [5, 6], спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния, зарегистрированные при температуре 77 К, используются для определения энергии возбужденного триплетного состояния (T_1) лигандов, так как для иона Gd^{3+} ближайший возбужденный терм лежит в УФ области и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда с возбужденного триплетного уровня на основной синглетный. По максимуму полосы фосфоресценции комплексов гадолиния с *para*-додецилоксибензойной и *para*-октадецилоксибензойной кислотами определены энергии триплетных уровней 20290 и 20200 cm^{-1} (рис. 1).

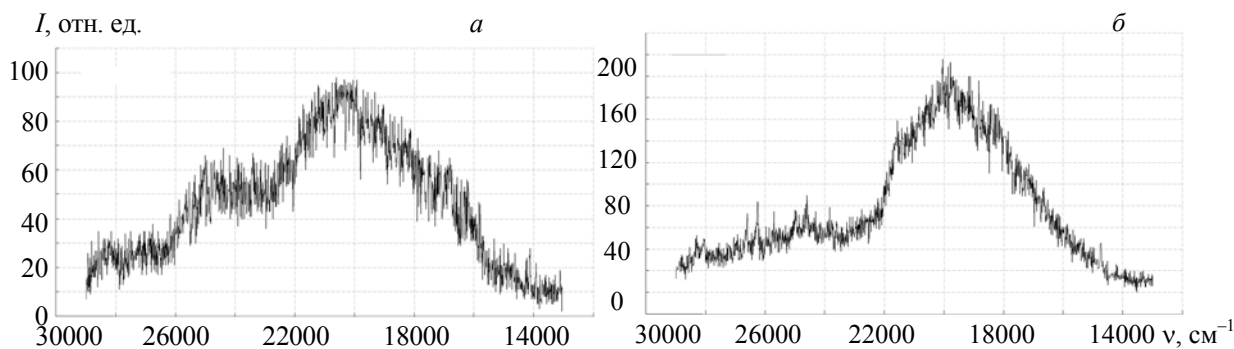


Рис. 1. Спектры люминесценции комплексных соединений гадолиния с *para*-додецилоксибензойной (а) и *para*-октадецилоксибензойной (б) кислотами

Как известно [7], оптимальная энергетическая щель между состояниями T_1 лиганда и терма 5D_4 иона Tb^{3+} (20500 cm^{-1}) 2500—4000 cm^{-1} . В нашем случае это значение для *para*-додецилоксибензоата Tb(III) равно –160 cm^{-1} , а для *para*-октадецилоксибензоата Tb(III) –250 cm^{-1} (рис. 2), что не укладывается в указанный диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов неэффективна.

Для комплексов Eu^{3+} оптимальная энергетическая щель между состояниями T_1 лиганда и терма 5D_0 (17200 cm^{-1}) 2500—3500 cm^{-1} . В нашем случае это значение для *para*-додецилоксибензоата Eu(III) равно 3040 cm^{-1} , а для *para*-октадецилоксибензоата Eu(III) 2950 cm^{-1} , что укладывается в указанный выше диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами (рис. 3).

Как известно, Eu^{3+} из всех трехзарядных ионов обладает наименее сложной структурой термов в видимом диапазоне и используется для определения количества центров люминесценции и их симметрии. Полоса, соответствующая переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, однородно уширена (коэффициенты асиммет-

рии для *para*-додецилоксибензоата Eu(III) 0.24, для *para*-октадецилоксибензоата Eu(III) 0.01). Следовательно, в комплексах имеется один центр люминесценции. Высокая интенсивность полосы перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и расщепление полосы перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ на три компоненты свидетельствуют о низкой симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} [8].

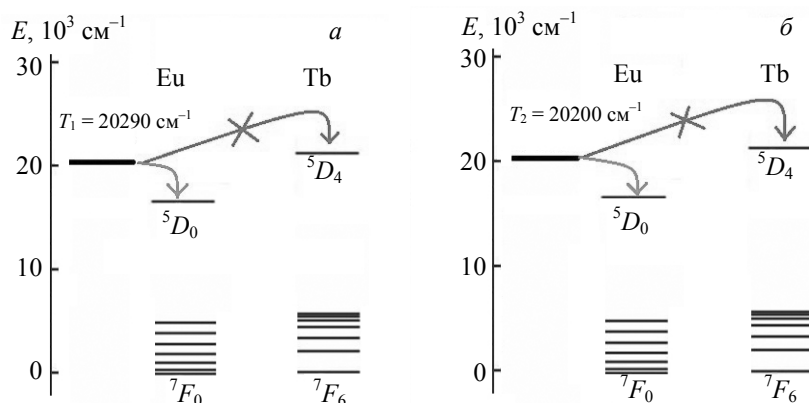


Рис. 2. Энергетические диаграммы триплетных уровней *para*-додецилоксибензойной (а) и *para*-октадецилоксибензойной (б) кислот и резонансных уровней Eu(III) и Tb(III); стрелками указаны процессы переноса энергии, вероятность которых обсуждается в тексте

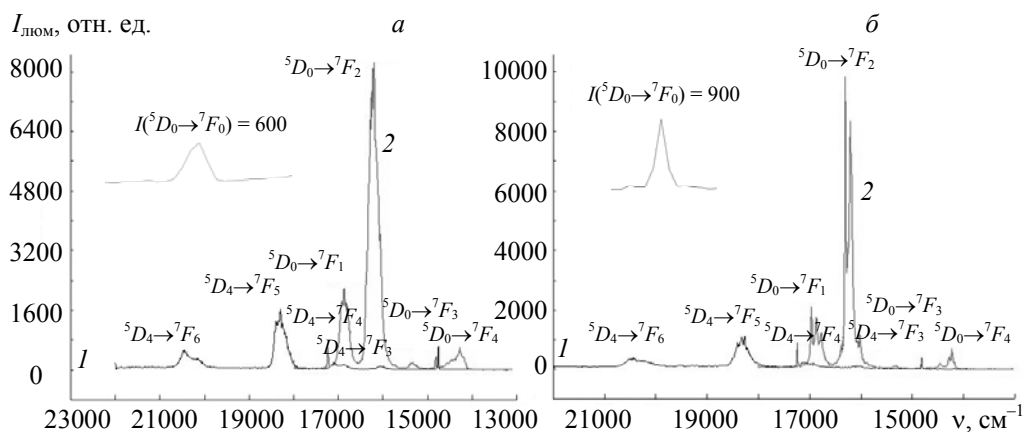


Рис. 3. Спектр люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 276 \text{ нм}$) комплексных соединений Tb(III) (1) и Eu(III) (2) с *para*-додецилоксибензойной (а) и *para*-октадецилоксибензойной (б) кислотами

Для увеличения интенсивности люминесценции комплексных соединений Tb(III) получены смешанно-лигандные соединения с 1,10-фенантролином. На рис. 4 представлены спектры люминесценции комплексных соединений Tb(III) с *para*-додецилоксибензойной и *para*-октадецилоксибензойной кислотами и их смешанно-лигандных комплексов с фенантролином. Интегральная интенсивность люминесценции *para*-додецилоксибензоата Tb(III) при введении фенантролина возрастает в 26.8 раза, а *para*-октадецилоксибензоата в 5 раз. Данное увеличение обусловлено переносом энергии с триплетного уровня лиганда на триплетный уровень фенантролина и далее на 5D_4 -уровень тербия (рис. 5).

Для *para*-додецилоксибензойной и *para*-октадецилоксибензойной кислот энергия уровня T_1 21800 и 21400 см^{-1} , что ниже триплетного уровня 1,10-фенантролина, поэтому люминесценция усиливаться не должна. Исходя из практических результатов увеличение люминесценции обусловлено введением 1,10-фенантролина. Это может быть связано либо с возбуждением люминесценции через молекулу 1,10-фенантролина и переносом энергии на 5D_4 -уровень Tb(III), либо по похожему принципу с переносом энергии с триплетного уровня 1,10-фенантролина на триплетный уровень кислоты и дальнейшим переносом на 5D_4 -уровень Tb(III).

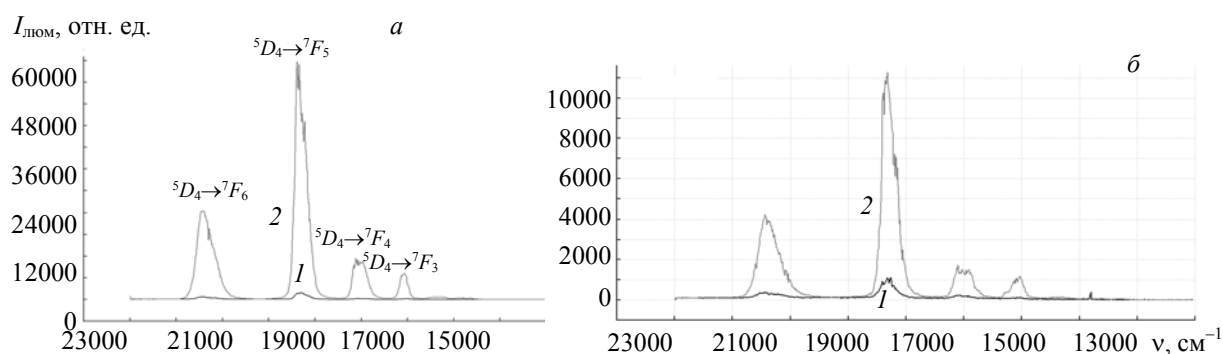


Рис. 4. Спектры люминесценции: *a* — Tb(L¹²)₃ (1) и Tb(L¹²)₃Phen (2),
б — Tb(L¹⁸)₃ (1) и Tb(L¹⁸)₃Phen (2)

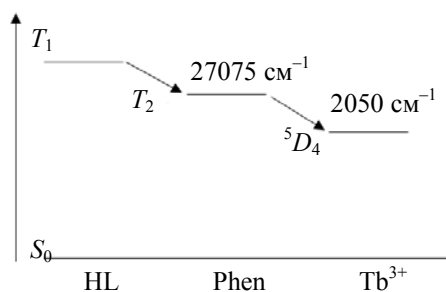


Рис. 5. Перенос энергии в смешанно-лигандном комплексном соединении

По данным кинетики люминесценции в изучаемых комплексных соединениях присутствует один центр люминесценции (или все центры люминесценции эквивалентны), так как кинетика люминесценции в логарифмическом масштабе — прямая линия без уступов и переломов [4]. Время затухания люминесценции 0.62 мс для комплекса тербия и 0.54 мс для комплекса европия. Так как время затухания люминесценции $>10^{-4}$ с (порог для флуоресценции), люминесценцию данных комплексных соединений можно отнести к фосфоресценции, а лимитирующей стадией является перенос энергии возбуждения с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида.

Одна из основных задач при исследовании люминесцентных материалов — определение квантового выхода люминесценции. Квантовые выходы, определенные для комплексов в растворе относительно эталонных образцов комплексных соединений Eu(III) и Tb(III) с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой в водном растворе с концентрацией 10^{-6} моль/л в боратном буфере при pH 9.2 [9], представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные квантовые выходы для комплексов Eu³⁺ и Tb³⁺

Соединение	Квантовый выход	Соединение	Квантовый выход
TbL ¹² ₃	0.04	TbL ¹² ₃ Phen	0.18
EuL ¹² ₃	0.06	TbL ¹⁸ ₃ Phen	0.14
TbL ¹⁸ ₃	0.02		
EuL ¹⁸ ₃	0.08		

Таким образом, установлено, что комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с *пара*-додецилоксибензойной и *пара*-октадецилоксибензойной кислотами содержат эквивалентные центры люминесценции, координационное окружение иона Eu³⁺ низкосимметричное. Внутримолекулярный перенос энергии с лиганда на ион лантаноида более эффективен в случае европия(III). При введении в качестве дополнительного лиганда 1,10-фенантролина интенсивность люминесценции комплексов тербия значительно возрастает.

-
- [1] **J.-C. G. Bünzli.** *Coord. Chem. Rev.*, **293-294** (2015) 19—47
- [2] **G. F. de Sa, O. L. Malta, C de Mello Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva.** *Coord. Chem. Rev.*, **196** (2000) 165—195
- [3] **М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев.** *Успехи химии*, **74**, № 12 (2005) 1193—1215
- [4] **Ф. А. Колоколов, А. Н. Кулясов, М. А. Магомадова, Х. К. Шапиева, И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. Т. Панюшкин.** *Журн. общей химии*, **86**, № 5 (2016) 873—875
- [5] **F. F. Said, D. G. Tuck.** *Canad. J. Chem.*, **59** (1981) 62—64
- [6] **M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, M. M. Lezhnina.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **202** (2009) 10—20
- [7] **M. Latva, H. Takalo, V. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare.** *J. Lumin.*, **75**, N 2 (1997) 149—169
- [8] **K. Binnemans.** *Coord. Chem. Rev.*, **295** (2015) 1—45
- [9] **A.-S. Chauvina, F. Gumya, D. Imberta, J.-C. G. Bünzli.** *Spectrosc. Lett.*, **37** (2004) 517—532