

А. С. Крупин, Р.Д. Шамсутдинова, Е. Ю. Молостова,
А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов

МЕЗОГЕННЫЙ КОМПЛЕКС ТРИС(β-ДИКЕТОНАТА) САМАРИЯ(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Ключевые слова: мезогенный комплекс самария, люминесценция.

Получен новый не описанный ранее в литературе мезогенный комплекс $Sm(III)$. По диаграмме Яблонского было подобрано наиболее подходящее по энергетике окружение иону Sm^{3+} . Проведено доказательство состава и строения, а также исследования люминесцентных свойств комплекса.

Keywords: mesogen samarium complex, luminescence.

The new mesogenic Samarium (III) complex is not described previously in the literature has been obtained. According to Jablonski diagram the best ligand environment to Sm^{3+} ion was chosen. The speciation and structure of the complex was proofed and the luminescence properties were researched.

Введение

Лантаноиды характеризуются уникальными спектрально-люминесцентными свойствами. В настоящее время соединения на их основе широко применяются в медицине[1], электронике[2] и золь-гель технологии[3,4]. В медицине лантаноиды используются для определения низких концентраций лекарственных препаратов, метаболитов, белков, ферментов и ДНК люминесцентным методом, а также для создания различных зондов[5]. Ион самария, например, используется для определения лекарственных средств типа дифацинона[6], белков цистеинпротеаза 1,3 и 6[7], а также некоторых других белков (метод DELFIA)[8].

Композиты на основе соединений лантаноидов с сопряженными полимерами являются перспективными материалами для создания органических светодиодов, оптических усилителей и плоских световых панелей [9-11]. Существенным ограничением применения таких композитов является неравномерность распределения ионов лантаноидов в матрице полимера и наличие кристаллизации (агломерации) компонентов, которые способствуют самогашению люминесценции. Одним из возможных путей устранения этих недостатков является использование мезогенных соединений лантаноидов [12,13]. В виду их повышенной растворимости в органических растворителях и смешиваемости, за счет определённого структурного подобия (анизотропная форма, наличие алкильных цепей в торцевых частях молекул), с известными проводящими сопряженными полимерами [14,15]. Также наличие в их структуре длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию [16,17], дает возможность варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

Экспериментальная часть

CHN элементный микроанализ был проведен на элементном анализаторе CE Instruments EA-1110. Отсутствие кристаллизации подтверждалось методом поляризационной микроскопии на микроскопе

Olympus BX-51. Спектр поглощения был получен на UV-Vis спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-35 в растворе в толуоле с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектр люминесценции был снят на спектрофлюориметре Cary Eclipse Varian в растворе в толуоле с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

1-тиофенил-3-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион был получен по методике описанной в [18].

Методика синтеза трис[1-тиофенил-3-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]самария. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0.115 г (0.3 ммоль) β-дикетона (1-тиофенил-3-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дионо), 0.018 г (0.1 ммоль) 1,10-фенантролина и 0.017 г (0.3 ммоль) КОН при перемешивании медленно прикапали спиртовый раствор 0.037 г $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.1 ммоль). Выпавший осадок желтого цвета отфильтровали при перемешивании в горячем виде, промыли спиртом, высушили в вакууме. Выход 0.104 г (69 %), $t_{пл.}$ 267°C. $C_{84}H_{95}N_2O_6S_3Sm$. Найдено, %: C, 67.81; H, 7.22; N, 1.87. Вычислено, %: C, 68.39; H, 6.49; N, 1.90.

Результаты и обсуждение

Получен мезогенный аддукт трис(β-дикетоната) самария (III) с 1,10-фенантролином (рис. 1). Синтез проводили по методике описанной в [19-21]. Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного анализа и спектрами люминесценции.

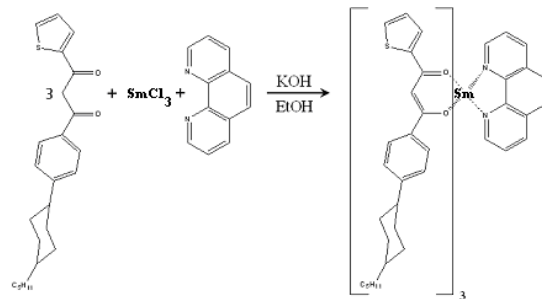


Рис. 1 – Схема получения комплекса трис(β-дикетоната) самария с 1,10-фенантролином

Выбор лигандного окружения определялся с учетом диаграммы Яблонского[22], таким образом, чтобы осуществлялся эффективный перенос энергии с лигандов на ион Sm^{3+} . Диаграмма Яблонского для синтезированного комплекса схематически изображена на рис.2.

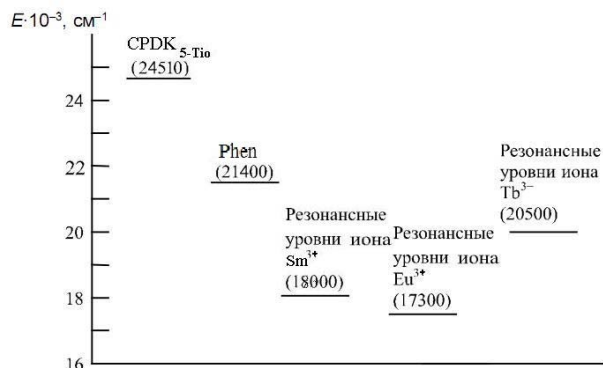


Рис. 2 – Диаграмма Яблонского для комплекса Sm (III)

Как видно из диаграммы уровни энергии лигандов выше чем резонансный уровень иона Sm^{3+} , что должно способствовать переносу энергии с лигандов на ион лантаноида (эффект антенны)[23]. Уровень энергии 1,10-фенантролина был получен из литературных данных[24], уровень энергии β-дикетона был рассчитан исходя из спектра люминесценции комплекса Gd с данным лигандом [25, 26]. Следовательно, синтезированный комплекс трис[1-тиофенил-3-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дионо]-[1,10- фенантролин]самария должен обладать эффективной люминесценцией.

Для изучения оптических свойств полученного комплекса были сняты спектры поглощения, возбуждения и люминесценции. При исследовании спектра поглощения (рис. 3) обнаружено, что максимуму поглощения соответствует длина волны 362 нм. При облучении ультрафиолетовым светом на этой длине волны, синтезированный комплекс Sm не излучает. Однако, из литературных данных известно [27], что ион самария показывает интенсивную люминесценцию на длине волны 648 нм. Исследуя спектр возбуждения (рис. 3) на этой длине волны было обнаружено, что максимуму возбуждения комплекса соответствует длина волны 430 нм. Далее был снят спектр излучения при $\lambda_{\text{ex}}=430$ нм, из спектра видно, что соединение показывает красную фотолюминесценцию (рис. 4), типичную для комплексов самария [28]. В спектре наблюдаются переходы с $^5\text{G}_{7/2}$ уровня на подуровни $^6\text{H}_j$ ($j = 5/2, 7/2, 9/2$ и $11/2$), характерные для иона самария (III). Максимуму интенсивности люминесценции соответствует длина волны 649 нм.

Вероятно, энергия, поглощенная комплексом на длине волны возбуждения 362 нм, расходуется в большей степени на безызлучательные процессы (колебательную релаксацию, внутреннюю конверсию, интеркомбинационную конверсию), чем на

излучение, в отличие от поглощения на длине волны 430 нм, где энергия в большей степени расходуется на флуоресценцию.

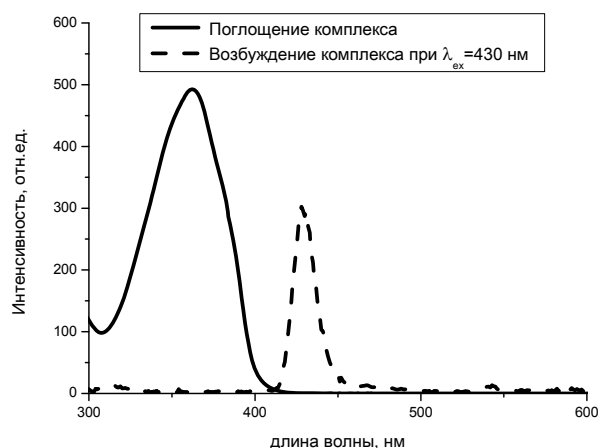


Рис. 3 – Спектры поглощения синтезированного комплекса (—) и возбуждения при $\lambda_{\text{em}}=648$ нм (---)

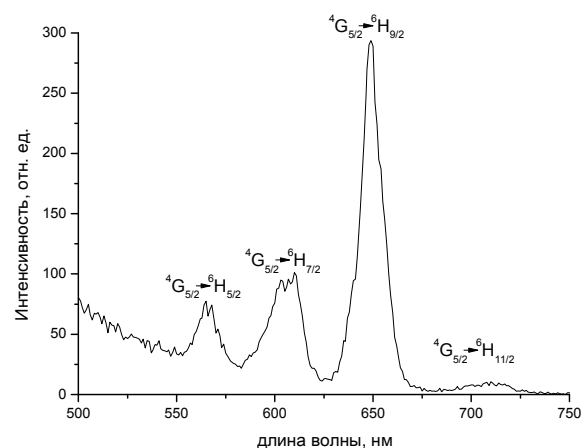


Рис. 4 – Спектры излучения синтезированного комплекса при $\lambda_{\text{ex}}=430$ нм)

Заключение

Полученный комплекс самария обладает высокоэффективной люминесценцией и может быть использован в качестве компонента люминесцентных композиционных материалов с полимерами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-31424-мол_а.

Литература

1. А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец, Д.И. Александрова, В.П. Антонович, *Методы и объекты химического анализа*, **5**, 4, 180-201 (2010);
2. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 9, 4283–4374 (2009);
3. K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görlner-Walrand, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2, 191-195 (2004);
4. A.-C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, *Chem. Mater.*, **12**, 2, 428–435 (2000);
5. А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец, Д.И. Александрова, В.П. Антонович, *Методы и объекты химического анализа*, **5**, 4, 180-201, (2010);

6. S. Pandero, A. Homez-Hens, D. Perez-Bendito, *Anal. Chim. Acta.*, **280**, 1, 163-168 (1993);
7. J. Karvinen, A. Elomaa, M. Makinen H.Hakala, V.Mukkala J. Peuralahti, P. Hurskainen, J. Hovinen, I Hemmila, *Anal. Biochem.*, **325**, 2, 317-325 (2004);
8. K. Petterson, H. Alfhan, U. Stenman, *Clin. Chem.*, **39**, 10, 2084-2089 (1993);
9. H. Zhong, H. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 5, 2423-2427 (2011).
10. P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 50, 14519-14525 (2011).
11. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229-2241 (2007).
12. S.V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189-227 (2010).
13. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, Г.М. Сафиуллин, И.Г. Галявиев, В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал структурной химии*, **50**, 4, 809-815 (2009).
14. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, А.А. Князев, В.И. Джабаров, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Оптика и спектроскопия*, **104**, 6, 948-954 (2008).
15. Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Д.В. Лапаев., А.С. Крупин, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **7**, 97-100, (2012).
16. D.V. Lapaev, G.M. Safiullin, V.S. Lobkov, K.M. Salikhov, A.A. Knyazev, and Yu. G. Galyametdinov, *Russ.J. Phys. Chem*, **79**, 1, 33-39 (2005).
17. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **13**, 28-30, (2012).
18. K. Binnemans, L. Malykhina, V.S. Mironov, W. Haase, K. Driesen, R.V. Deun1, L. Fluyt, Ch. Görrler-Walrand, Yu.G. Galyametdinov, *ChemPhysChem*, **2**, 11, 680-683 (2001).
19. А.А. Князев, В.И. Джабаров, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал общей химии*, **80**, 4, 594-598 (2010).
20. V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov, *Liq. Cryst*, **37**, 3, 285 — 291 (2010).
21. A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov, B. Goderis, K. Driesen, K. Goossens, Ch. Görrler-Walrand, K. Binnemans, Th. Cardinaels, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2008**, 5, 756-761 (2008).
22. Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science, New York, 2006, 960 p.;
23. S. Li, W. Zhu, Z. Xu, J. Pan, H. Tian, *Tetrahedron*, **62**, 21, 5035-5048 (2006)
24. Н.С. Еремина, К.М. Дегтяренко, Р.М. Гадиров, Т.Н. Копылова, Г.В. Маиер, Л.Г. Самсонова, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, *Известия высших учебных заведений Физика*, **53**, 12, 3-8 (2010);
25. E.E.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, O.L. Malta, A.C. Trindade, R. Najjar, W. Strek *Inorganica Chimica Acta*, **357**, 2, 451-460 (2004);
26. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, А.А. Князев, В.И. Джабаров, В.С. Лобков, К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов, **104**, 6, 939-945 (2008);
27. Z. Ahmed, W.I Ahmed Dar, K. Iftikhar, *Inorg. Chim. Acta*, **392**, 446-453 (2012);
28. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. Наука, Москва, 1980. 350 с.

© **А. С. Крупин** – студ. КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **Р. Д. Шамсутдинова** – студ. КНИТУ; **Е. Ю. Молостова** – асс. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, elena_molostova@inbox.ru; **А. А. Князев** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.