

УДК 535.37:544.164

А. А. Князев, Е. Ю. Молостова, К. А. Романова,  
Ю. Г. Галяметдинов

**КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕЗОГЕННЫХ  
АДДУКТОВ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III)**

*Ключевые слова: комплексы европия, люминесценция, квантовый выход, время жизни.*

*Были изучены люминесцентные свойства мезогенных аддуктов трис(β-дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса (1,10-фенантролином и производными 2,2'-бипиридина). Измерен относительный квантовый выход и время жизни люминесценции, получены спектры поглощения и люминесценции комплексов.*

*Key words: europium complexes, luminescence, quantum yield, lifetime.*

*The luminescence properties of mesogenic adducts of europium tris(β-diketonates) with Lewis bases (1,10-phenanthroline and substituted derivatives of 2,2'-bipyridine) were investigated. The relative photoluminescence quantum yields and luminescence lifetimes were measured. The absorption and luminescence spectra were gained.*

**Введение**

Комплексы лантаноидов(III) представляют большой интерес вследствие широкого спектрального диапазона их излучения от УФ к видимому и ближнему инфракрасному излучению (0.3-2.2 мкм) и специфики механизма их люминесценции, позволяющего обеспечить монохроматическое излучение. Они широко применяются в оптических усилителях, лазерах, люминесцентных биозондах, гибридных фосфорах, дисплеях [1-3].

В данных комплексах центральный ион выступает в роле излучателя. Собственное поглощение иона очень слабое, энергия возбуждения передается на него через окружающие его лиганды («эффект антенны») [4] (рис. 1). Лиганды поглощают свет в УФ области, и за счет эффективного внутримолекулярного переноса энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень иона Ln(III), каждый из которых характеризуется собственным набором излучательных уровней, происходит сам процесс излучения.

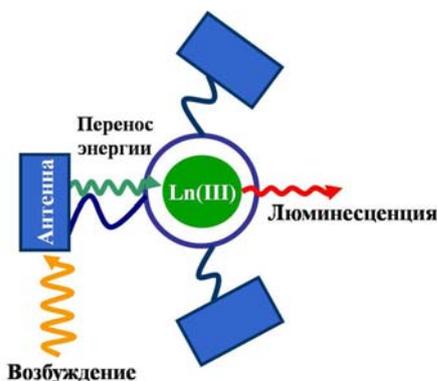


Рис. 1 - Схема переноса энергии в комплексах Ln(III) («эффект антенны»)

Наилучшими излучательными свойствами среди координационных соединений Ln(III) обладают комплексы Eu(III) с β-дикетонами, обладающими высокими молярными коэффициентами поглощения

[5, 6]. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны аддукты замещённых трис(β-дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса (замещённым 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином) (рис. 2), обладающие высокой эффективностью люминесценции, высокой анизотропией магнитной восприимчивости, а также жидкокристаллическими свойствами, вследствие чего, наличие мезофазы у подобных соединений даёт возможность управлять эффективностью их люминесценции [7-11]. Одним из наиболее интересных свойств данных соединений является также возможность ориентации молекул комплекса в различных направлениях и под любым углом под действием магнитного поля, что также способствует стабильности материала.

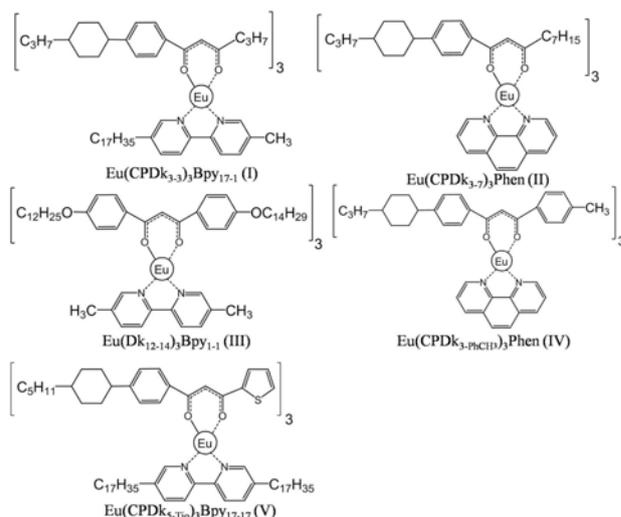


Рис. 2 – Структурные формулы исследованных аддуктов трис(β-дикетонатов) европия(III)

Основным фактором, определяющим интенсивность люминесценции, является квантовый выход - отношение числа излученных квантов к числу поглощенных. Квантовый выход не зависит от мощности источника возбуждения и определяется строением

ем молекулы, а под влиянием безызлучательных процессов дезактивации его значение отклоняется от 100%. В данной статье приведены результаты изучения люминесцентных свойств различных комплексов Eu(III) и установлена взаимосвязь между эффективностью их излучения и лигандным окружением иона в комплексе.

### Экспериментальная часть

Спектры люминесценции комплексов ( $10^{-7}$  моль/л раствор в толуоле) были получены при одинаковых условиях на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры поглощения ( $10^{-5}$  моль/л раствор в толуоле) были получены на спектрофотометре оптического поглощения Perkin Elmer Lambda 950.

Для оценки эффективности излучения комплексов были сняты кривые затухания люминесценции при длине волны излучения 614 нм в растворе ( $10^{-5}$  моль/л раствор в толуоле) и при длине волны возбуждения лигандов, которые хорошо описываются одноэкспоненциальной функцией  $y=A \cdot \exp(-x/\tau)+y_0$ , где  $\tau$  - время жизни люминесцентного свечения.

Относительный квантовый выход люминесценции ( $Q_p$ ) комплексов в растворе ( $10^{-7}$  моль/л раствор в толуоле) рассчитывался по формуле [12, 13]:

$$Q_p = (Q_s \cdot n^2 \cdot A_s \cdot E) / (n_s^2 \cdot A \cdot E_s),$$

где  $n$  - показатель преломления растворителя;  $A$  - поглощение при длине волны возбуждения;  $E$  - площадь под кривой излучения. Индекс «с» обозначает эталон, величины без индекса относятся к искомому образцу. В качестве эталона был использован Родамин 101 фирмы Sigma-Aldrich ( $10^{-7}$  моль/л раствор в этаноле,  $Q_s=0.98$  [14]). За показатели преломления  $n$  и  $n_s$  были приняты соответствующие значения для чистого растворителя: 1.497 для толуола и 1.361 для этанола при комнатной температуре. Точность измерения квантового выхода составляет 10%.

Измерения относительного квантового выхода, спектров поглощения, люминесценции и кривых затухания люминесцентного свечения были проведены при комнатной температуре.

### Обсуждение результатов

Спектры люминесценции комплексов (рис. 3) имеют относительно узкую полосу интенсивности при 614 нм, что весьма характерно для комплексов Eu(III) при лигандном возбуждении [15, 16]. Эта полоса относится к сильному электродипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Более слабые полосы излучения характеризуют переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 3, 4$ ) в ионе. Узкие полосы на спектрах излучения обусловлены электронными переходами между различными уровнями энергии иона, которые не подвержены влиянию лигандного окружения и протекают при четко определенных длинах волн.

Полученные из анализа кривых затухания люминесцентного свечения (рис. 4) значения времени жизни комплексов (табл. 1) изменяются в интервале 0.20-0.60 мс, что достаточно типично для комплексов Eu(III) с  $\beta$ -дикетонами [17, 18]. Проанализировав полученные спектры излучения можно сделать вывод о том, что наибольшими значениями времени жизни обладают комплексы с наибольшей эффективностью

люминесценции. Спектры поглощения комплексов имеют две широкие полосы поглощения с максимумами в интервалах 260-270 нм, относящиеся к основаниям Льюиса, и  $\beta$ -дикетонные при 320-360 нм (рис. 5).

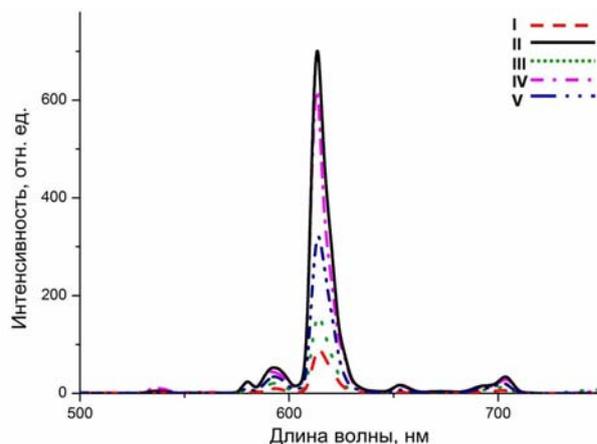


Рис. 3 - Спектры люминесценции комплексов Eu(III): I - Eu(CPDk<sub>3-3</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>17-17</sub>; II - Eu(CPDk<sub>3-7</sub>)<sub>3</sub>Phen; III - Eu(Dk<sub>12-14</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>1-1</sub>; IV - Eu(CPDk<sub>3-PhCH<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Phen; V - Eu(CPDk<sub>5-TiO</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>17-17</sub>

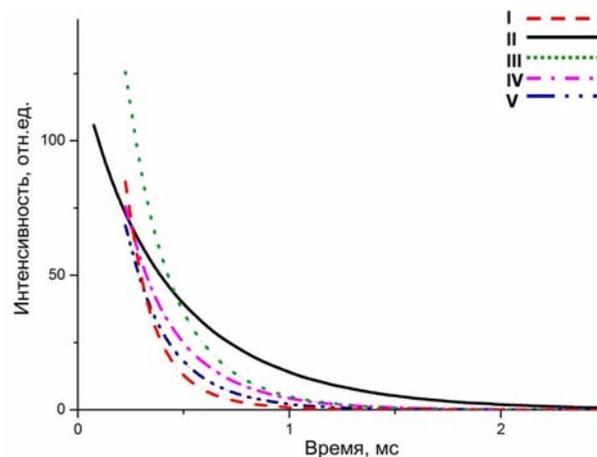


Рис. 4 - Кривые затухания люминесцентного свечения комплексов Eu(III): I - Eu(CPDk<sub>3-3</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>17-17</sub>; II - Eu(CPDk<sub>3-7</sub>)<sub>3</sub>Phen; III - Eu(Dk<sub>12-14</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>1-1</sub>; IV - Eu(CPDk<sub>3-PhCH<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Phen; V - Eu(CPDk<sub>5-TiO</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>17-17</sub>

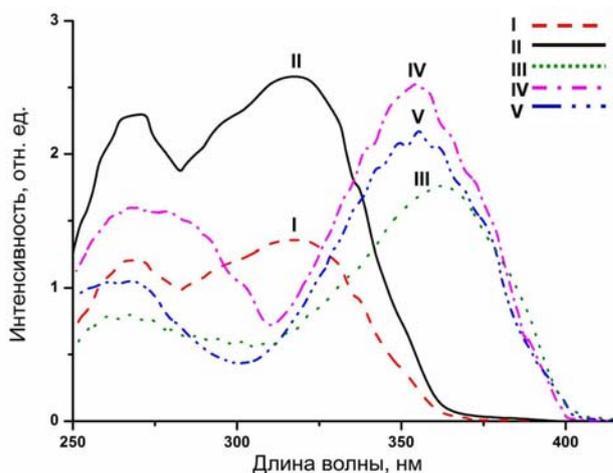


Рис. 5 - Спектры поглощения комплексов Eu(III): I - Eu(CPDk<sub>3-3</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>17-17</sub>; II - Eu(CPDk<sub>3-7</sub>)<sub>3</sub>Phen; III - Eu(Dk<sub>12-14</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>1-1</sub>; IV - Eu(CPDk<sub>3-PhCH<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Phen; V - Eu(CPDk<sub>5-TiO</sub>)<sub>3</sub>Vpy<sub>17-17</sub>

**Таблица 1 - Относительный квантовый выход, измеренный в растворе ( $Q_p$ ) и время жизни люминесцентного свечения ( $\tau$ ) аддуктов трис( $\beta$ -дикетонатов) Eu(III)**

№	Комплекс	$Q_p$ , %	$\tau$ , мс
I	Eu(CPDk <sub>3-3</sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>17-1</sub>	18.1	0.207
II	Eu(CPDk <sub>3-7</sub> ) <sub>3</sub> Phen	30.3	0.561
III	Eu(Dk <sub>12-14</sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>1-1</sub>	20.0	0.238
IV	Eu(CPDk <sub>3-PhCH<sub>3</sub></sub> ) <sub>3</sub> Phen	27.4	0.447
V	Eu(CPDk <sub>5-Ti<sub>0</sub></sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>17-17</sub>	25.5	0.243

Согласно литературным данным, наиболее высокими значениями квантового выхода среди комплексов Eu(III) в твердом виде обладают Eu(TTA)<sub>3</sub>·2DBSO - 85% [19] и Eu(NTA)<sub>3</sub>·2DMSO - 75% [20]. Жидкокристаллические комплексы Ln(III) обладают более слабой люминесценцией, наилучшая эффективность излучения была отмечена у комплекса Eu(III) с 1-додecil-3-метилимидазол хлоридом - 61% [21]. Изученные нами комплексы обладают достаточно высокой эффективностью люминесценции и наибольшее значение квантового выхода составляет 30.3% у комплекса Eu(CPDk<sub>3-7</sub>)<sub>3</sub>Phen (табл. 1). Комплекс Eu(CPDk<sub>3-PhCH<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Phen обладает меньшим значением квантового выхода. Несмотря на то, что обычно увеличение сопряженности системы и введение дополнительных ароматических заместителей, являющиеся хорошими фотоантеннами, усиливает поглощательную способность лигандов и, как следствие, увеличивает квантовый выход, в нашем случае это привело к столь значительному снижению триплетного уровня лиганда CPDk<sub>3-PhCH<sub>3</sub></sub>, отвечающего за эффективность переноса энергии, что увеличило вклад обратного переноса энергии и снизило величину квантовой эффективности.

Как и предполагалось, наибольшей эффективностью люминесценции обладают комплексы с 1,10-фенантролином по сравнению с комплексами, в которых в качестве четвертого лиганда были использованы производные 2,2'-бипиридина [22]. Триплетный уровень 2,2'-бипиридина (2.870 эВ) располагается между <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (2.667 эВ) и <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (3.024 эВ) уровнями иона Eu(III). Следовательно, в отличие от лигандов, которые в большей части случаев переносят энергию на <sup>5</sup>D<sub>1</sub> уровень Eu(III), при локализации возбуждения на 2,2'-бипиридине энергия может перейти только на <sup>5</sup>D<sub>2</sub> уровень, что приводит к дополнительным стадиям переноса энергии либо между лигандами, либо между различными мультиплетными <sup>5</sup>D<sub>J</sub> состояний и, как следствие, к потерям энергии. В случае локализации возбуждения на 1,10-фенантролине (2.684 эВ) перенос энергии видимо в большей степени происходит на <sup>5</sup>D<sub>1</sub> уровень, что препятствует потерям энергии. Кроме того, 1,10-фенантролин обладает более жесткой структурой и большей сопряженностью по сравнению с 2,2'-бипиридином, что также способствует меньшим потерям энергии и увеличивает возможность переноса энергии по механизму лиганд-металл [23-27]. Экспериментальные значения триплетных уровней 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина представлены в работах [28-30].

## Выводы

Таким образом, нами были изучены люминесцентные свойства мезогенных аддуктов трис( $\beta$ -дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса. Были получены данные об относительном квантовом выходе, времени жизни люминесценции, зарегистрированы спектры поглощения и излучения комплексов. Было установлено, что введение сопряженных систем и гетероциклов в структуру  $\beta$ -дикетонатных лигандов, а также замена производных 2,2'-бипиридина на 1,10-фенантролин в составе комплекса, значительно изменяет их спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства. При этом следует заметить, что квантовый выход комплексов, содержащих 1,10-фенантролин, значительно выше, что можно объяснить с точки зрения механизма переноса энергии в комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и АНРТ грант № 12-03-97070, а также государственного контракта Министерства образования и науки РФ № 14.513.11.0089.

## Литература

1. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chemical Society Reviews*, **39**, 189-227 (2010).
2. J.-C.G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H.K. Kim, E. Deiters, S.V. Eliseeva, *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 2623-2633 (2010).
3. J.-C.G. Bünzli, *Chemistry Letters*, **38**, 104-109 (2009).
4. G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *The Journal of Chemical Physics*, **3**, 743-748 (1961).
5. O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Goncalves e Silva, C. de Mello Donega, S. Alves Jr., *Chemical Physics Letters*, **282**, 3-4, 233-238 (1998).
6. J.A. Fernandes, R.A.S. Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I.S. Goncalves, *Journal of Luminescence*, **113**, 50-63 (2005).
7. Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, *Advanced Materials*, **20**, 252-257 (2008).
8. Y.G. Galyametdinov, L.V. Malykhina, W. Haase, K. Driesen, K. Binnemans, *Liquid Crystals*, **29**, 12, 1581-1584 (2002).
9. V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid Crystals*, **37**, 3, 285-291 (2010).
10. A.A. Knyazev, E.Yu. Molostova, A.S. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid Crystals*, **40**, 7, 857-863 (2013).
11. A.A. Князев, В.И. Джабаров, Е.Ю. Молостова, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал физической химии*, **85**, 7, 1377-1380 (2011).
12. M. Shi, F. Li, T. Yi, D. Zhang, H. Hu, C. Huang, *Inorganic Chemistry*, **44**, 24, 8929-8936 (2005).
13. A.T.R. Williams, S.A. Winfield, J.N. Miller, *Analyst*, **108**, 1067-1071 (1983).
14. T. Karstens, K. Kobs, *The journal of physical chemistry*, **84**, 14, 1871-1872 (1980).
15. G.F. Sa, O.L. Malta, C.M. Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. Silva Jr., *Coordination Chemistry Reviews*, **196**, 165-195 (2000).
16. J.L. Yuan, G.L. Wang, K. Majima, K. Matsumoto, *Analytical Chemistry*, **73**, 1869-1876 (2001).
17. K. Binnemans, K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **35**, 107-272 (2005).

18. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, А.А. Князев, В.И. Джабаров, В.С. Лобков, К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов, *Оптика и спектроскопия*, **104**, 6, 939-945 (2008).
19. O.L. Malta, H. F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Goncalves e Silva, C. de Mello Donega, S. Alves Jr., *Chemical Physics Letters*, **282**, 233-238 (1998).
20. J.A. Fernandes, R.A.S. Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I.S. Goncalves, *Journal of Luminescence*, **113**, 50-63 (2005).
21. E. Terazzi, S. Suarez, S. Torelli, H. Nozary, D. Imbert, O. Mamula, J.-P. Rivera, E. Guillet, J.-M. Bénech, G. Bernardinelli, R. Scopelliti, B. Donnio, D. Guillon, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Advanced Functional Materials*, **16**, 157-168 (2006).
22. А.Я. Фрейдзон, А.В. Шербинин, А.А. Багатурьянц, М.В. Алфимов, *The journal of physical chemistry A*, **115**, 4565-4573 (2011).
23. J. Yuan, K. Matsumoto, *Analytical sciences*, **12**, 1, 31-36 (2006).
24. К.А. Романова, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 10-12 (2012).
25. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 28-30 (2012).
26. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 18, 19-22 (2012).
27. 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, 802-808 (2009).
28. Y. Bing, Z. Hongjie, W. Shubin, N. Jianzuan, *Spectroscopy Letters*, **31**, 3, 603-613 (1998).
29. L.N. Puntus, *Helvetica Chimica Acta*, **92**, 2552-2564 (2009).
30. W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, A.M. Simas, G.F.J. de Sa, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 2510-2516 (2006).

---

© **А. А. Князев** – д-р хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **Е. Ю. Молостова** – канд. хим. наук, асс. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **К. А. Романова** - асп. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, ksenuya@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.