

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

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

Ключевые слова: мезогенный комплекс тербия, люминесценция.

Получен новый не описанный ранее в литературе мезогенный комплекс Tb (III). При охлаждении из изотропной расплава полученный комплекс стеклется с образованием прозрачной аморфной пленки. При облучении ультрафиолетовым светом синтезированный комплекс Tb демонстрирует интенсивную зеленую фотолюминесценцию.

Keywords: mesogenic terbium complex, luminescence.

The new mesogenic Terbium (III) complex is not described previously in the literature has been obtained. On cooling from the isotropic liquid synthesized complex forms transparent amorphous film. Under UV-irradiation complex Tb shows intense green photoluminescence.

Введение

Соединения лантаноидов проявляют интенсивное люминесцентное свечение при различных видах возбуждения, что подчеркивает возможность их широкого применения в различных областях науки и техники. В настоящее время соединения лантаноидов 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[1]. Композиты на основе соединений лантаноидов с сопряженными полимерами являются перспективными материалами для создания органических светодиодов, оптических усилителей и плоских световых панелей [5-7]. Ион тербия благодаря своей электронной структуре обладает ярко выраженной зеленой люминесценцией и способен координировать вокруг себя разнообразные лиганды. Поэтому он используется в различных оптоэлектронных устройствах[8], а также для определения многих лекарственных средств типа адреналина[9], допамина, эфедрина[10], норэпинефрина[11] и других, белков иммуноглобулина G[12], а также некоторых других белков (метод DELFIA)[13]. Поэтому получение новых соединений лантаноидов обладающих эффективными оптическими характеристиками является актуальным и представляет научный и практический интерес.

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

спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian в растворе в толуоле с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

1-(4'-пентилби(циклогексан)-4-ил)пентан-1,3-дион был получен по методике описанной в [14]. Методика синтеза трис[1-(4'-пентилби(циклогексан)-4-ил)пентан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]тербия. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0.1 г (0.3 ммоль) β-дикетона (1-(4'-пентилби(циклогексан)-4-ил)пентан-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 0.039 г $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.1 ммоль). Выпавший осадок белого цвета отфильтровали при перемешивании в горячем виде, промыли спиртом, высушили в вакууме. Выход 0.92 г (69 %), $t_{пл}$ 252°C. $C_{78}H_{119}N_2O_6Tb$. Найдено, %: C, 68.81; H, 9.52; N, 1.89. Вычислено, %: C, 69.93; H, 8.95; N, 2.09.

Результаты и обсуждение

Получен новый мезогенный аддукт трис(β-дикетоната) тербия (III) с 1,10-фенантролином (рис. 1). Синтез проводили по методике, описанной в [15-20]. Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного анализа и спектрами люминесценции.

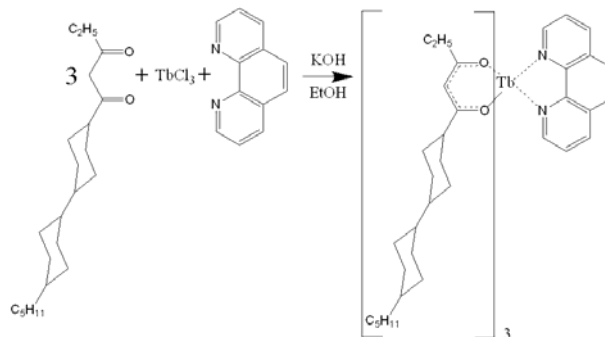


Рис. 1 – Схема получения комплекса трис(β-дикетоната) тербия с 1,10-фенантролином

Выбор лигандного окружения определялся с учетом диаграммы Яблонского[21], таким образом, чтобы осуществлялся эффективный перенос энергии с лигандов на ион Tb^{3+} . Диаграмма Яблонского для

синтезированного комплекса схематически изображена на рис.2.

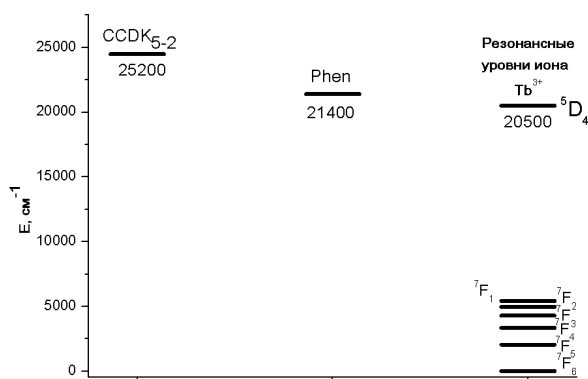


Рис. 2 – Диаграмма Яблонского для комплекса Tb (III)

Как видно из диаграммы уровни энергии лигандов выше чем резонансный уровень иона Tb³⁺, что должно способствовать эффективному переносу энергии с лигандов на ион лантаноида (эффект антенны)[22]. Уровень энергии 1,10-фенантролина был получен из литературных данных[23], уровень энергии β-дикетона был рассчитан исходя из спектра люминесценции комплекса Gd с данным лигандом [24,25].

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 287 нм. При облучении ультрафиолетовым светом на этой длине волны, синтезированный комплекс Tb(III) показывает интенсивную зеленую фотолюминесценцию (рис. 4), типичную для комплексов тербия [26]. В спектре наблюдаются пики соответствующие переходам с ⁵D₄ уровня на подуровни основного мультиплета ⁷F_j (j = 0 ÷ 6), характерные для иона тербия (III). Максимуму интенсивности люминесценции соответствует длина волны 545 нм.

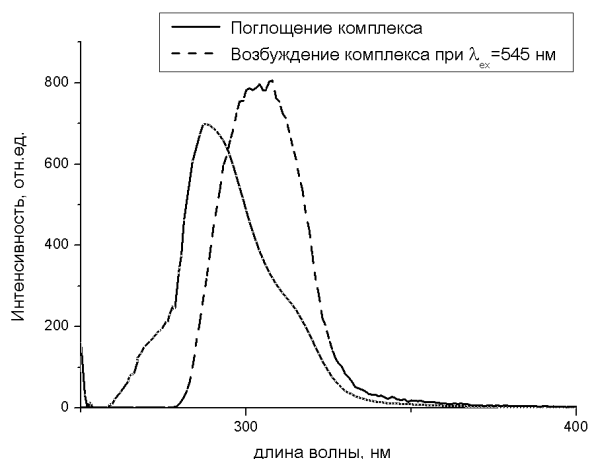


Рис. 3 – Спектры поглощения синтезированного комплекса (—) и возбуждения при λ_{em}=545 нм (---)

При дальнейшем изучении люминесценции синтезированного комплекса был получен спектр возбуждения на длине волны излучения 545 нм (рис. 3), из спектра видно, что максимуму люминесценции соответствует длина волны возбуждения 305 нм.

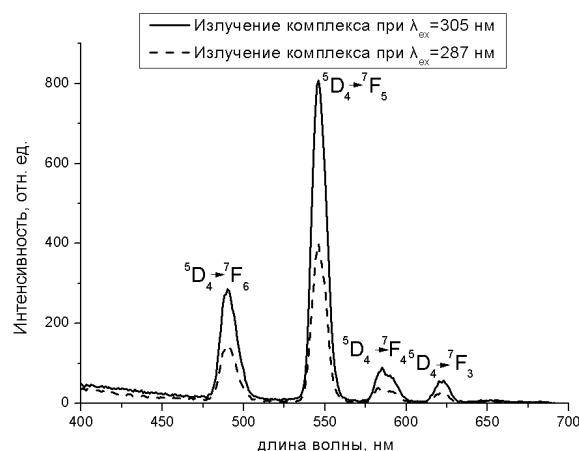


Рис. 4 – Спектры излучения синтезированного комплекса при λ_{ex}=305 нм (—) и λ_{ex}=287 нм (---)

Вероятно, энергия, поглощенная комплексом на длине волны возбуждения 287 нм, расходуется в большей степени на безызлучательные процессы (колебательную релаксацию, внутреннюю конверсию, интеркомбинационную конверсию), чем на излучение, в отличие от поглощения на длине волны 305 нм, где энергия в большей степени расходуется на флуоресценцию.

Особенностью строения синтезированного комплекса Tb(III) является наличие в структуре большого числа гибких алкильных и циклогексановых заместителей. Поэтому при охлаждении из изотропной расплава полученный комплекс стеклется с образованием прозрачной аморфной пленки [27]. Что делает его перспективным для использования в качестве компонентов светотрансформирующих покрытий и прозрачных световых панелей.

Закключение

Синтезированный комплекс тербия при охлаждении из изотропного расплава образует оптически прозрачные пленки, демонстрирующие интенсивную зеленую фотолюминесценцию. Полученный комплекс может быть использован в качестве компонента люминесцентных композиционных материалов.

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. Görrler-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. H. Zhong, H. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 5, 2423–2427 (2011);
6. P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 50, 14519–14525 (2011);
7. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229–2241 (2007);
8. Z. Chen, F. Ding, F. Hao, Z. Bian, B. Ding, Y. Zhu, F. Chen, C. Huang, *Org. elec.*, **10**, 5, 939–947 (2009);
9. Т.Б. Кравченко, С.В. Бельтюкова, Л.И. Кононенко, Н.С. Полуэктов, *Укр. Хим. Журн.*, **48**, 1, 68–76 (1982);
10. R. Zhu, W. Kok, *Anal. Chem.*, **69**, 19, 4010–4016 (1997);
11. M. Fotopoulou, P. Ioannou, *Anal. Chem. Acta*, **462**, 2, 179–185 (2002);
12. A. Canfi, M. P. Bailey and B. F. Rocks, *Analyst*, **114**, 11, 1407–1411 (1989);
13. Y Y Xu, K Pettersson, K Blomberg, I Hemmilä, H Mikola, and T Lövgren, *Clin. Chem.*, **38**, 10, 2038–2043 (1992);
14. K. Binnemans, L. Malykhina, V.S. Mironov, W. Haase, K. Driesen, R.V. Deunl, L. Fluyt, Ch. Görrler-Walrand, Yu.G. Galyametdinov, *ChemPhysChem*, **2**, 11, 680–683 (2001);
15. 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);
16. 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);
17. А.А. Князев, 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);
18. 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);
19. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **13**, 28–30, (2012);
20. N.N. Novikova, S.I. Zheludeva, N.D. Stepina, A.L. Tolstikhina, R.V. Gaynutdinov, W. Haase, A.I. Erko, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov *Spectrochimica Acta Part B* **61** (2006) 1229–1235;
21. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science, New York, 2006, 960 p.;
22. S. Li, W. Zhu, Z. Xu, J. Pan, H. Tian, *Tetrahedron*, **62**, 21, 5035–5048 (2006);
23. 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);
24. 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);
25. 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);
26. В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. Наука, Москва, 1980. 350 с.
27. Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, В.И. Джабаров, Е.Г. Хомяков, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **7**, 64–68 (2010).

© А. А. Князев – канд. хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, knjazev2001@mail.ru; А. С. Крупин – студ. КНИТУ, krupin_91@mail.ru; Р. Д. Шамсутдинова – студ. КНИТУ, Rimmka91@inbox.ru; Е. Ю. Молостова – асс. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, elena_molostova@inbox.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.