

А. А. Князев, Ю. А. Урюпина, А. С. Крупин,  
Ю. Г. Галяметдинов

## МЕЗОГЕННЫЙ КОМПЛЕКС ТРИС(β-ДИКЕТОНАТА) Eu(III) С 2,2'-БИПИРИДИНОМ

*Ключевые слова:* мезогенный комплекс европия, люминесценция.

*Получен новый не описанный ранее в литературе мезогенный комплекс Eu (III). Проведены исследования его люминесцентных свойств.*

*Keywords:* mesogenic europium complex, luminescence.

*New mesogenic complex of Eu (III) is not described previously in the literature has been obtained. The investigation of luminescent properties has done.*

### Введение

Возрастающий в последнее время интерес к лантаноидам (Ln) и их соединениям вызван разнообразием их свойств и расширением сферы их практического использования в науке, медицине и технике [1-3], включая получение магнитных материалов, оптических светодиодов, новых источников света и мультифункциональных материалов различного назначения.

В качестве компонентов оптических устройств координационные соединения лантаноидов (Ln) привлекают большое внимание исследователей вследствие их специфического механизма люминесценции и теоретически возможной 100% внутренней квантовой эффективностью люминесценции синглетного и триплетного переходов. Электронные спектры ионов лантанидов обусловлены f-f-переходами в 4f-слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5s- и 5d-оболочками. Последнее обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм, недостижимое для других люминофоров. Поэтому цветопередача различных оптических устройств на основе координационных соединений лантаноидов должна отличаться высокой четкостью.

Перспективными материалами для создания дисплеев считаются композиты на основе комплексов лантаноидов с сопряженными полимерами [4-6]. Однако существенным ограничением применения данных композитов является неравномерность распределения ионов лантаноидов в матрице полимера и наличие кристаллизации (агломерации) компонентов, приводящие к самогашению люминесценции. Возможным путем устранения этих недостатков является использование мезогенных соединений лантаноидов [7,8], 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 [9,10]. Также наличие в их структуре длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию [11,12], дает возможность варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

### Экспериментальная часть

СНН элементный микроанализ был проведен на анализаторе CE Instruments EA-1110, рентгенофлуоресцентный анализ – на приборе СУР-02 «Реном ФВ». Отсутствие кристаллизации подтверждалось методом поляризационной микроскопии на микроскопе Olympus VX-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.

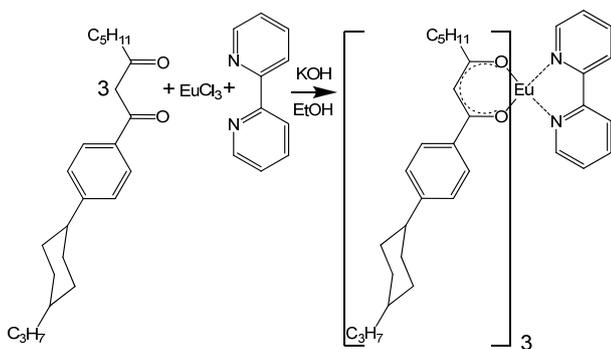
1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион получен по методике, описанной в [13].

Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[2,2'-бипиридин]европия. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0.102 г (0.3 ммоль) β-дикетона (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо), 0.016 г (0.1 ммоль) 2,2'-бипиридина и 0.017 г (0.3 ммоль) КОН при перемешивании медленно прикапали спиртовый раствор 0.037 г  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.1 ммоль). Выпавший осадок желтого цвета отфильтровали при перемешивании в горячем виде, промыли спиртом, высушили в вакууме. Выход 0.103 г (75 %), т.пл. 136°C.  $\text{C}_{79}\text{H}_{107}\text{EuN}_2\text{O}_6$ . Найдено, %: С, 71.37; Н, 8.22; N, 2.08; Eu, 11.20. Вычислено, %: С, 71.20; Н, 8.09; N, 2.10; Eu, 11.40.

### Результаты и обсуждение

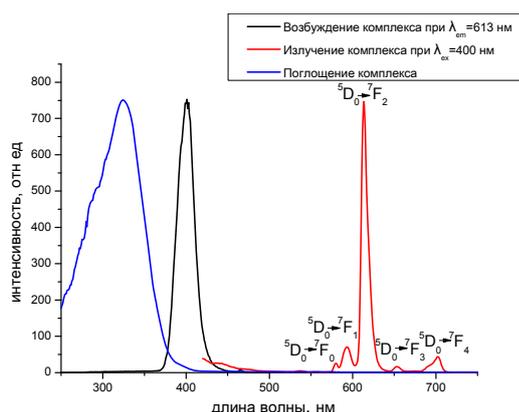
Синтезирован мезогенный аддукт трис(β-дикетонанта) европия (III) с 2,2'-бипиридином (рис. 1). Синтез проводили по методике, описанной в [14-16]. Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного, рентгенофлуоресцентного анализов и спектрами люминесценции. Полученный комплекс при напылении из раствора в толуоле образовывал аморфные пленки, в которых отсутствовала кристаллизация. Для изучения оптических свойств пленок были сняты спектры поглощения, возбуждения и люминесценции.

При исследовании спектра поглощения (рис. 2) обнаружено, что максимуму поглощения соответствует длина волны 324 нм. Из спектра возбуждения (рис. 2) видно, что максимуму люминесценции соответствует длина волны возбуждения 400 нм.



**Рис. 1** – Схема получения комплекса трис(β-дикетоната) европия с 2,2'-бипиридином

При облучении ультрафиолетовым светом на этой длине волны синтезированный комплекс Eu показывает интенсивную красную флуоресценцию (рис. 4), типичную для комплексов европия [17]. В спектре наблюдаются переходы с  $^5D_0$  уровня на подуровни основного мультиплета  $^7F_j$  ( $j = 0 \div 4$ ), характерные для иона европия (III). Максимуму интенсивности люминесценции соответствует длина волны 613 нм. Переходы обладают высоким отношением интенсивностей  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  равным 10,5/1.



**Рис. 2** – Спектры поглощения синтезированного комплекса (---) и возбуждения при  $\lambda_{em}=613$  нм (—)

Вероятно, энергия, поглощенная комплексом на длине волны возбуждения 324 нм, расходуется в большей степени на безызлучательные процессы (колебательную релаксацию, внутреннюю конверсию, интеркомбинационную конверсию), чем на излучение (флуоресценцию), в отличие от поглощения на длине волны 400 нм, где энергия в большей степени расходуется на флуоресценцию.

### Заключение

Полученный комплекс европия обладает высокоэффективной люминесценцией и может быть использован в качестве компонента люминесцент-

ных композиционных материалов с сопряженными полимерами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ гос.контракт № 14.513.11.0129.

### 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. Н. Zhong, Н. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 5, 2423–2427 (2011).
3. P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 50, 14519–14525 (2011).
4. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229–2241 (2007).
5. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 9, 4283–4374 (2009).
6. S.V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189–227 (2010).
7. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, Г.М. Сафиуллин, И.Г. Галяев, В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал структурной химии*, **50**, 4, 809–815 (2009).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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**, 64-67, (2010).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, Ch. Gorller-Walrand, K. Binnemans. *Adv. Mat.*, **20**, 2, 252-257 (2008).
17. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. Наука, Москва, 1980. 350 с.

© А. А. Князев – д-р. хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, knjazev2001@mail.ru; Ю. А. Урюпина – студ. КНИТУ, uyrupina\_93@mail.ru; А. С. Крупин – студ. КНИТУ, krupin\_91@mail.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.