

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

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОГЕННОГО АДДУКТА ТРИС(β-ДИКЕТОНАТА) ЕВРОПИЯ(III) С 4,7-ДИФЕНИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Ключевые слова: мезогенный комплекс европия, люминесценция.

Получен новый не описанный ранее в литературе мезогенный комплекс Eu (III). Проведены исследования люминесцентных свойств и механизма переноса энергии.

Keywords: mesogen europium complex, luminescence.

New mesogenic complex of Eu (III) is not described previously in the literature has been obtained. The investigation of luminescent properties and surface topography of films obtained by spin-coating method has done.

Введение

Неослабевающий интерес к лантаноидам (Ln) и их соединениям вызван разнообразием их свойств и расширением сферы их практического использования в науке, медицине [1] и технике [2,3], включая получение оптических светодиодов, новых источников света и функциональных материалов различного назначения.

Координационные соединения лантанидов (Ln) привлекают большое внимание исследователей вследствие специфического механизма люминесценции и теоретически возможной 100% внутренней квантовой эффективности 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 дисплеев на основе координационных соединений лантанидов (Ln) отличается высокой четкостью.

Перспективными люминесцентными материалами для создания устройств молекулярной электроники 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, которые способствуют 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 [9-11]. Наличие в структуре комплексов длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию [12, 13], дает возможность варьировать соотношение компонентов в

полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

Экспериментальная часть

СНН элементный микроанализ был проведен на элементном анализаторе CE Instruments EA-1110, рентгенофлуоресцентный анализ – на приборе СУР-02 «Реном ФВ». 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 бензоле с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектр люминесценции был снят на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian в растворе в бензоле с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для установления потенциалов ионизации комплекса европия была проведена циклическая вольтамперометрия тонких пленок комплекса на платиновых электродах в 0,1 молярном растворе тетрабутиламмония гексофторофосфата на РА4 полярографическом анализаторе.

1-фенил-3-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион был получен по методике описанной в [14].

Трис[1-фенил-3-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дионо]-[4,7-дифенил-1,10-фенантролин]европия. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0.104 г (0.3 ммоль) β-дикетона (1-фенил-3-(4-(4-пентилциклогексил) фенил)пропан-1,3-дионо), 0.033 г (0.1 ммоль) 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 0.017 г (0.3 ммоль) КОН при перемешивании медленно прикапали спиртовой 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 0.099 г (69 %), т.пл. 104°C. $\text{C}_{96}\text{H}_{97}\text{EuN}_2\text{O}_6$. Найдено, %: С, 75.07; Н, 6.81; N, 1.88; Eu, 10.08. Вычислено, %: С, 75.52; Н, 6.40; N, 1.83; Eu, 9.95.

Результаты и обсуждение

Получен новый мезогенный аддукт трис(β-дикетоната) европия (III) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (рис. 1). Синтез проводили по методике описанной в [15-17]. Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного,

рентгенофлуоресцентного анализов и спектрами люминесценции.

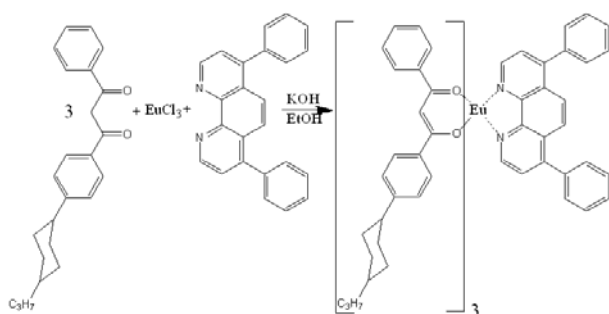


Рис. 1 – Схема получения комплекса трис(β-дикетоната) европия с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином

UV/VIS спектр поглощения раствора комплекса Eu (III) в бензоле ($c = 1 \times 10^{-5}$ моль /дм³) показан на рисунке 2. Максимумы в спектре поглощения комплекса качественно идентичны тем, что наблюдаются для свободных лигандов. Это в очередной раз показывает, что на возбужденные состояния лигандов существенно не влияет их комплексообразование с ионом Eu (III). Пик с максимумом на 355 нм соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу β-дикетона [18], в то время как пик на 287 нм соответствуют поглощению 4,7-дифенил-1,10-фенантролину [19]. Тем не менее, спектр комплекса Eu (III) bathochromно сдвинут и это связано с возмущением, вызванного координированием металла.

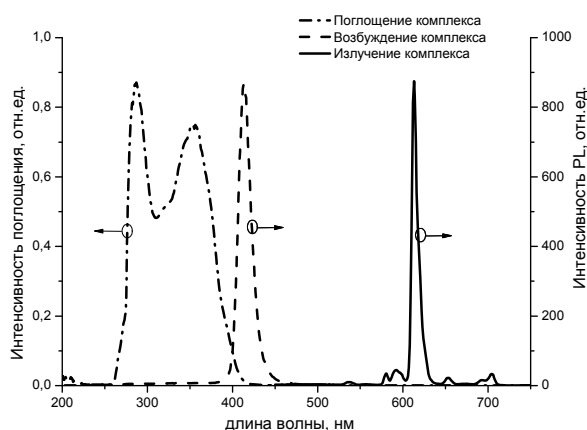


Рис 2 – Спектры поглощения и люминесценции раствора комплекса Eu(III) в бензоле

Спектр возбуждения комплекса при $\lambda_{em}=613$ нм (рис. 2), демонстрирует широкую полосу между 380 и 470 нм, которая относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу координированных лигандов. Примечательно отметить, что возбуждение комплекса смещено в красную область относительно его поглощения. Это свидетельствует о том, что в области поглощения энергия расходуется больше на безызлучательные переходы, чем излучательные.

Спектр излучения комплекса Eu (III), при возбуждении на длине волны 413 нм (рис. 2), показывает характеристические полосы переходов

иона европия в диапазоне 420-750 нм, что согласуется с литературными данными [20]. Наблюдаемые, хорошо разрешенные пики, обусловлены переходами с 5D_0 уровня возбужденного состояния на 7F_J подуровни основного мультиплета. Максимумы при 580, 593, 613, 653 и 702 нм относятся к $J = 0, 1, 2, 3$ и 4 переходам, соответственно. Полосы на 580 и 653 нм очень слабы, так как соответствующие им переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3}$ запрещены правилами отбора вынужденных дипольных переходов. Соотношение интенсивностей электрического дипольного и магнитно - дипольного переходов ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) составляет 19,6. Это указывает на отсутствие симметрии координационного окружения вокруг центрального иона Eu (III). Другими словами, ион Eu (III) координируется в локальном месте без центра инверсии [21]. В спектре излучения комплекса также не наблюдается фосфоресценции лигандов, что говорит о хорошей передаче энергии с лигандов на ион Eu (III).

Эффективные люминесцентные свойства синтезированного комплекса европия (III) объясняются переносом энергии возбуждения на ион лантаноида (III) с помощью координированных с ним органических лигандов («эффект антенны»), которые характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения и, соответственно, излучательными характеристиками [22]. Считается установленным [23-27], что перенос энергии происходит преимущественно из триплетного состояния лигандов. Таким образом, люминесценция ионов лантаноидов (III) в комплексных соединениях определяется взаимным расположением триплетного уровня лигандов и резонансных уровней иона Ln (III).

Наиболее эффективная люминесценция комплексов лантаноидов достигается, когда перенос энергии происходит не непосредственно на излучающий уровень лантаноида, а на уровень или два выше. Это объясняется тем, что при резонансном переносе энергии с лиганда на центральный ион велик вклад обратного переноса энергии (back-transfer) с иона на лиганд. Процесс излучения центрального иона относительно медленный, так как протекает с переворотом спина (например, из 5D в 7F в комплексах Eu^{3+}), и за это время ион успевает отдать избыточную энергию обратно лиганду. При переносе энергии не на излучающий, а на более высокий уровень с обратным переносом эффективно конкурирует процесс безызлучательной релаксации возбужденного иона (с 5D_1 на 5D_0), чему способствуют маленькие щели между подуровнями 5D мультиплета. После такой релаксации резонанс между триплетным уровнем лиганда и центральным ионом оказывается нарушенным, и обратный перенос становится невозможным.

Для понимания механизма межлигандного переноса энергии в комплексе Eu (III) были изучены энергетические уровни лигандного окружения. Для этой цели был использован аналогичный образец β-дикетонатного комплекса неизлучающего иона

Gd^{3+} , первый возбужденный ${}^6P_{7/2}$ -уровень (32000 см^{-1}) которого лежит выше нижнего триплетного уровня известных органических лигандов. Из литературных данных известно, что для большинства β -дикетонатных комплексов $Gd(III)$ наблюдается только фосфоресценция из-за эффективной интеркомбинационной конверсии [28]. Центральный ион металла оказывает незначительное влияние на возбужденные энергетические уровни лигандов. Поскольку атомное число, ионный радиус и парамагнитные характеристики ионов Eu^{3+} и Gd^{3+} несильно отличаются друг от друга, то эффективность интеркомбинационной конверсии в лигандах при замене иона Eu^{3+} ионом Gd^{3+} одинаковая [29].

Анализ спектра люминесценции комплекса $Gd(III)$ (рис. 3) показывает, что триплетный уровень β -дикетона находится на 19193 см^{-1} , что несколько выше 5D_1 уровня иона Eu^{3+} .

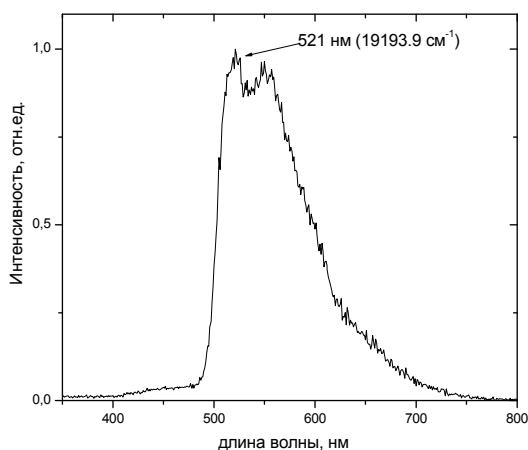


Рис. 3 - Спектры люминесценции пленки комплекса $Gd(III)$ при лазерном УФ-облучении на длине возбуждения 327 нм при 77К

Следовательно, разница между триплетным уровнем энергии β -дикетона и 5D_1 излучающим уровнем иона европия достаточная, что затрудняет обратный перенос энергии (back-transfer) и вследствие чего наблюдается эффективная люминесценция комплекса $Eu(III)$. Триплетный уровень энергии 4,7-дифенил-1,10- фенантролина был найден из литературных источников [19] и составляет 20900 см^{-1} , что тоже выше 5D_1 уровня иона Eu^{3+} . По данным энергетических уровней лигандов и иона европия построена диаграмма энергетических уровней комплекса (рис. 4).

Следовательно, лигандная оболочка данного комплекса энергетически благоприятна для иона $Eu(III)$, что и объясняет его высокоэффективные люминесцентные свойства.

С целью изучения возможности использования полученного комплекса европия в качестве эмиттера оптических устройств были измерены его потенциалы ионизации. С этой целью были сняты кривые вольтамперометрии (рис. 5), анализ кривых показал, что величина НОМО составляет 5.74 eV, LUMO – 2.68 eV, ширина запрещенной зоны соответственно 3.06 эВ.

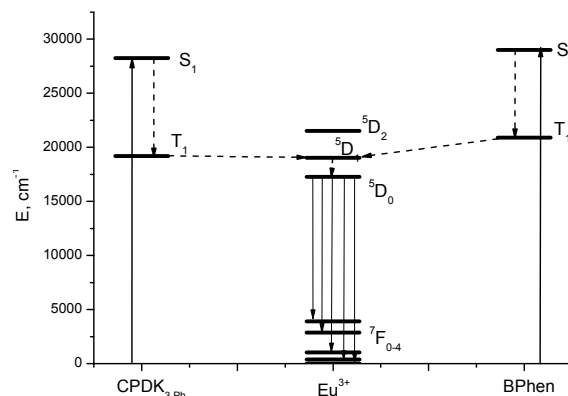


Рис. 4 – Диаграмма энергетических уровней комплекса $Eu(III)$, линиями показаны излучательные переходы, пунктиром – безизлучательные

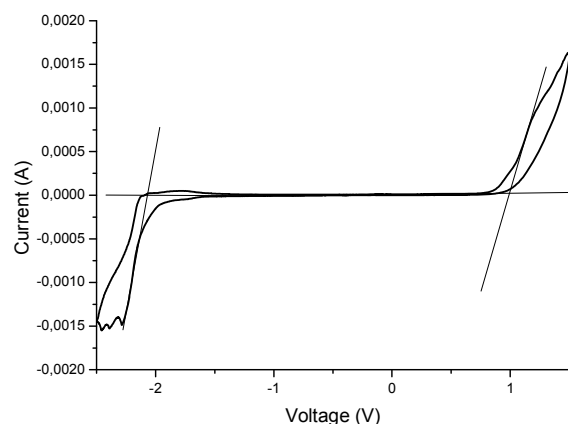


Рис. 5 – Кривая вольтамперометрии комплекса $Eu(III)$

Заключение

Синтезированный новый комплекс европия обладает высокоэффективной люминесценцией и может быть использован в качестве компонента эмиттеров устройств органической электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-03-97070-р_поволжье_a.

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. H. Zhong, H. 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. Галявиев, 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. А.С. Крупин, Р.Д. Шамсутдинова, Е.Ю. Молостова, И.Р. Низамеев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 108-110, (2012)
11. 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)
12. А.А. Князев, В.И. Джабаров, Е.Ю. Молостова, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов *Журнал физической химии*, **7**, 1377 – 1380 (2011)
13. 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)
14. 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).
15. A.A. Knyazev, E.Yu. Molostova, A.S. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov *Liq. Cryst*, **40**, 7, 857-863 (2013).
16. 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**, 1229–1235 (2006).
17. А.А. Князев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов *Известия РАН, серия химическая*, **4**, 904 – 905 (2004)
18. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, А.А. Князев, В.И. Джабаров, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **2**, 20, 92 – 100 (2007).
19. Q. Ma, Y. Zheng, N. Armaroli, M. Bolognesi, G. Accorsi *J Inorg. Chim. Acta* **362**, 3181–3186 (2009).
20. E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond *J. Accounts of Chem. Res.* **42**, 4, 542-552 (2009).
21. J. Graffion, X. Cattoën, M.W.C. Man, V.R. Fernades, P.S. André, R.A. Ferreira, L.D.Carlos, *J. Chem. Mater.* **23**, 4773–4782 (2011).
22. G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire *J. Chem. Phys.*, **3**, 743-748 (1961).
23. S. Sato, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1955-1962 (1970).
24. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.*, **75**, 149-169 (1997).
25. R. E. Whan, G. A. Crosby *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 315-327 (1962).
26. G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2493-2499 (1962).
27. W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, A.M. Simas, G.F.J. de Sa, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2510-2516 (2006).
28. H. H. Caspers, S. A. Miller, H. E. Rast, J. L. Fry, *J. Phys. Rev.*, **180**, (1969).
29. M. A. Tobita, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2697-2702 (1984).

© А. А. Князев – д-р хим. наук, проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; А. С. Крупин – асп. той же кафедры; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.