

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  $\beta$ -дикетонами, обладающими высокими молярными коэффициентами поглощения [5, 6]. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны аддукты замещённых трис( $\beta$ -дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса (замещенным 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 дает 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( $\beta$ -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 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]:  $Q_p=(Q_{\text{э}} \cdot n^2 \cdot A_{\text{э}} \cdot E)/(n_{\text{э}}^2 \cdot A \cdot E_{\text{э}})$ , где  $n$  - показатель преломления растворителя;  $A$  - поглощение при длине волны возбуждения;  $E$  - площадь под кривой излучения. Индекс «э» 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,  $Q_{\text{э}}=0.98$  [14]). За показатели преломления  $n$  и  $n_{\text{э}}$  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(CPDk3-3)3Vpy17-1; II - Eu(CPDk3-7)3Phen; III - Eu(Dk12-14)3Vpy1-1; IV - Eu(CPDk3-PhCH3)3Phen; V - Eu(CPDk5-Tio)3Vpy17-17 Рис. 4 - Кривые затухания люминесцентного свечения комплексов Eu(III): I - Eu(CPDk3-3)3Vpy17-1; II - Eu(CPDk3-7)3Phen; III - Eu(Dk12-14)3Vpy1-1; IV - Eu(CPDk3-PhCH3)3Phen; V - Eu(CPDk5-Tio)3Vpy17-17 Рис. 5 - Спектры поглощения комплексов Eu(III): I - Eu(CPDk3-3)3Vpy17-1; II - Eu(CPDk3-7)3Phen; III - Eu(Dk12-14)3Vpy1-1; IV - Eu(CPDk3-PhCH3)3Phen; V - Eu(CPDk5-Tio)3Vpy17-17 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(CPDk3-3)3Vpy17-1 18.1 0.207 II Eu(CPDk3-7)3Phen 30.3 0.561 III Eu(Dk12-14)3Vpy1-1 20.0

0.238 IV Eu(CPDk3-PhCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Phen 27.4 0.447 V Eu(CPDk5-Tio)<sub>3</sub>Bpy<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(CPDk3-7)<sub>3</sub>Phen (табл. 1). Комплекс Eu(CPDk3-PhCH<sub>3</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 CPDk3-PhCH<sub>3</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 5D<sub>2</sub> (2.667 эВ) и 5D<sub>3</sub> (3.024 эВ) уровнями иона Eu(III). Следовательно, в отличие от лигандов, которые в большей части случаев переносят энергию на 5D<sub>1</sub> уровень Eu(III), при локализации возбуждения на 2,2'-бипиридине энергия может перейти только на 5D<sub>2</sub> уровень, что приводит к дополнительным стадиям переноса энергии либо между лигандами, либо между различными мультиплетными состояниями 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 5D<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(β-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 β-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.