

УДК: 535.37 +546.661+546.663

О.И.Теслюк, П.Г.Дога, Р.В.Кондратьева, Н.С.Новикова, С.Б.Мешкова

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Tb(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Получены новые комплексные соединения европия и тербия с производными 4-гидроксibenзойной кислоты. Установлены оптимальные условия комплексообразования ионов лантанидов. Оценено влияние кислотности среды, природы растворителя, а также донорно- и поверхностно-активных веществ на интенсивность люминесценции комплексов. Изучен состав и основные спектрально-люминесцентные характеристики полученных соединений.

ВВЕДЕНИЕ. Неослабевающий интерес к соединениям лантанидов обусловлен разнообразием их свойств и расширением сфер практического применения в химической и оптической промышленности, медицине, атомной, полупроводниковой, лазерной и люминофорной технике. Высокие темпы развития современной микроэлектроники и фотоники вызывают потребность создания новых органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ- OLED-organic light-emitting device), используемых для изготовления матриц нового поколения плоских экранов [1]. На данном этапе наибольшее применение нашли ОЭЛУ двух типов: низкомолекулярные, у которых в качестве основы используют хелатные комплексы цинка, алюминия, бериллия с гетероциклическими лигандами, производными гидроксихинолина [2] и на основе полимеров с сопряженными двойными связями в основной цепи. Как правило, в этом случае применяют полифениленвинилен или его производные [3].

Материал эмиссионного слоя устройства с заданными характеристиками должен обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью, низкой стоимостью и простотой синтеза.

Поиск новых эффективных светоизлучающих материалов, а также разработка научных основ их получения являются одними из приоритетных направлений координационной химии и отечественной технологии создания современных источников излучения.

Известны два основных класса комплексных соединений (КС), применяющихся в ОЭЛУ: КС *s*-, *p*-, *d*-элементов, в которых источником эмиссии являются органические лиганды, и КС

лантанидов, люминесценция которых обусловлена переходами между *f-f*-уровнями иона редкоземельного элемента [4, 5]. Представлялось целесообразным исследовать условия получения КС ионов лантанидов с производными 4-гидроксibenзойной кислоты (ОБК) — 4-гексилокси- (ГКОБК) и 4-гептилоксибензойной кислотами (ГПОБК), а также оценить возможность их использования в качестве ОЭЛУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Хлориды редкоземельных элементов (РЗЭ) готовили растворением высокочистых оксидов (99.988 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию РЗЭ устанавливали комплексонометрическим титрованием. Растворы ГКОБК и ГПОБК получали растворением точных навесок веществ в этиловом спирте. Поверхностно-активные вещества очищали перекристаллизацией из этанола, а затем точные навески растворяли в бидистиллированной воде. Раствор 1,10-фенантролина готовили растворением точной навески вещества в бидистиллированной воде с подкислением соляной кислотой до pH 5.

Спектры люминесценции ионов Eu(III) и Tb(III) регистрировали в области 560—650 и 450—650 нм с помощью спектрометра Cary Eclipse Varian (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошного спектра и импульсная лампа).

Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли регистрацией спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при 77 К. Спектры поглощения растворов реагентов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC Shimadzu (Япония). Значения pH

растворов измеряли с помощью рН-метра ОР-211/1 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом и регулировали добавлением уротропина к смеси растворов соли металла и лиганда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Были определены основные спектральные характеристики производных ОБК. Спектры поглощения кислот характеризуются наличием полос в ультрафиолетовой области спектра с максимумами при λ 249 (ГКОБК) и 253 нм (ГПОБК) (рис. 1). Довольно высокие значения молярных коэффициентов поглощения составляют соответственно 31650 и 32200 л·см⁻¹·моль⁻¹. Величина энергии триплетных уровней ГКОБК (20850 см⁻¹) и ГПОБК (20540 см⁻¹) выше энергии уровней возбужденных состояний ионов Eu(III) (17300 см⁻¹) и Tb(III) (20500 см⁻¹) и при комплексообразовании возможен эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда на резонансные уровни этих ионов лантанидов.

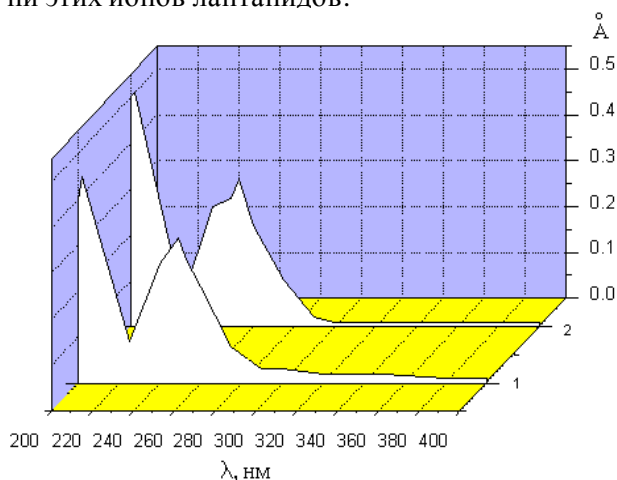


Рис. 1. Спектры поглощения ГПОБК (1) и ГКОБК (2). $C_R=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Установлено, что производные ОБК образуют комплексные соединения с ионами Eu(III) и Tb(III), обладающие интенсивной люминесценцией. Наибольшая интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) отмечена для Tb(III) (рис. 2). Резонансный уровень иона Tb(III) расположен ближе к триплетному уровню лигандов, поэтому в процессе передачи энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида снижается степень безызлучательных потерь.

Комплексообразование тербия с производными ОБК наблюдается в широком интервале

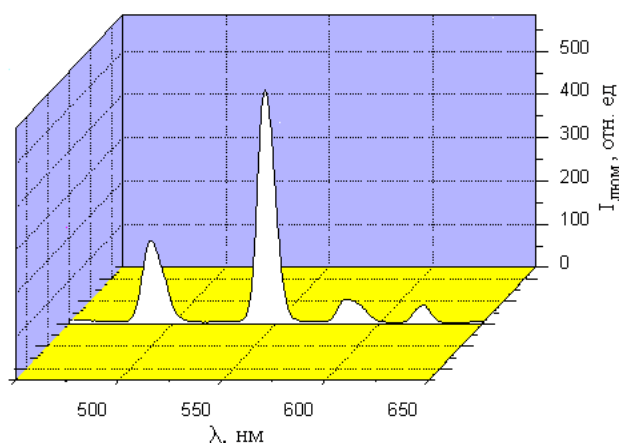


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса Tb(III)—ГПОБК. $\lambda_{\text{возб}}=270$ нм. $C_{\text{Tb}}=1 \cdot 10^{-4}$, $C_R=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

значений рН (4–9) с максимумом люминесценции при рН 5.7–5.9, который достигается в присутствии 4 %-го уротропина. При рН < 4 степень образования комплексов резко снижается, а при рН > 9, вероятно, происходит разрушение комплексов с образованием гидроксидов лантанидов. Установлено, что $I_{\text{люм}}$ исследуемых соединений значительно зависит от природы растворителя. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ достигается при комплексообразовании в водных растворах. Введение органических растворителей (метанола, этанола, изопропанола, ацетонитрила, диметилформаида, диметилсульфоксида) вызывает значительное ослабление люминесценции.

Изучена зависимость $I_{\text{люм}}$ комплексов от концентрации Tb(III) и лигандов. Оптимальное содержание Tb составило $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, лигандов — $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимальная $I_{\text{люм}}$ комплексов наблюдается сразу после сливания компонентов и остается постоянной 72 ч. Методом ограниченного логарифмирования определено молярное соотношение металл—лиганд в комплексах, которое составляет 1:3.

Для оптимизации условий комплексообразования представлялось целесообразным изучить влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) и донорно-активных добавок (ДАД) на $I_{\text{люм}}$ комплексов. Известно, что в комплексных соединениях ПАВ и ДАД могут принимать участие в процессах передачи энергии возбуждения от лиганда к иону Ln(III) [6]. Вследствие этих процессов возможно снижение безызлучательных потерь энергии, а также увеличение интен-

сивности и квантового выхода люминесценции. Было исследовано влияние катионных, анионных, неионогенных ПАВ и ДАД, содержащих в своей структуре донорные атомы азота, кислорода, фосфора и др. Наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ наблюдали при добавлении высокомолекулярных неионогенных ПАВ — Твин 80 и поливинилового спирта (ПВС) (для соединения Tb(III) — ГПОБК в 2 и 3 раза соответственно). Оптимальное содержание ПАВ составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ($1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). В этом случае комплексообразование протекает в мицеллярной среде и образующиеся комплексы фиксированы на мицеллах ПАВ за счет поверхностной сольubilизации. Кроме того, поглощая электромагнитное излучение, ПАВ могут участвовать в процессах передачи энергии и сообщать дополнительную энергию иону лантанида [6]. Величина энергии триплетного уровня Твин 80 составляет 20580 см^{-1} , что выше энергии резонансного уровня иона Tb(III).

Таким образом, увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в соединениях с производными ОБК в присутствии неионных поверхностно-активных веществ достигается за счет стабилизации комплекса на мицеллах ПАВ и, как следствие, снижения безызлучательных потерь энергии возбуждения, а также в результате дополнительной передачи энергии возбуждения от молекул ПАВ к иону лантанида.

Комплексообразование иона Eu(III) с производными ОБК протекает в интервале pH от 3 до 10. Максимальную люминесценцию наблюдали при pH 6.6–6.8, что достигается добавлением 40 %-го раствора уротропина. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ комплексов наблюдали при концентрации лигандов $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Методом ограниченного логарифмирования было определено молярное соотношение компонентов в комплексе, равное 1:2.

Поскольку Eu(III) с ОБК образует координационно-ненасыщенные соединения, представлялось целесообразным изучить влияние на $I_{\text{люм}}$ комплексов ПАВ и ДАД, потенциальных вторых лигандов. Установлено, что наибольшее увеличение измеряемого сигнала достигается при добавлении 1,10-фенантролина (Фен) (табл. 1). При образовании разнолигандных (РЛК) комплексов Eu(III)—ГКОбК(ГПОБК)—Фен наблю-

Т а б л и ц а 1

Влияние ДАД и ПАВ на $I_{\text{люм}}$ комплексных соединений Eu(III) с производными ОБК

ДАД (ПАВ)	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.	
	Eu-ГКОбК	Eu-ГПОБК
В отсутствие ДАД (ПАВ)	5	10
1,10-Фенантролин	265	470
2,2'-Дипиридил	20	34
Триоктилфосфиноксид	15	38
Поливиниловый спирт	8	10
Цетилтриметиламмоний хлорид	6	16
Цетилпиридиний хлорид	7	20
Этоний	6	10
Додecilсульфат натрия	4	8
Тетрадецилсульфат натрия	5	7
Твин 80	7	11
Тритон X-100	11	24
Неонол 9-12	10	18

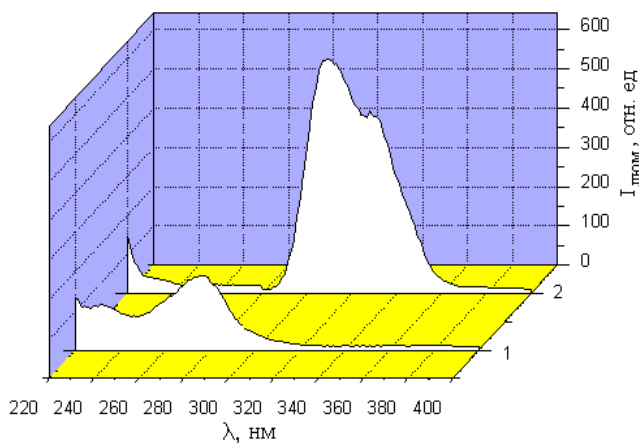


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции комплексов Eu(III)—ГПОБК (1) и Eu(III)—ГПОБК—Фен (2). Здесь и на рис. 4 $C_{\text{Eu}}=1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{R}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

дали изменение характера спектров возбуждения люминесценции (рис. 3). В спектрах возбуждения люминесценции соединений Eu(III) с производными ОБК имеется широкая полоса в области 200—300 нм с максимумами при 230 и 275 нм (для ГПОБК), а также 240 и 290 нм (для ГКОбК). Аналогичный характер спектров наблюдали для комплексных соединений с ионом Tb(III).

В случае разнолигандных комплексов Eu

(III)—ГКОБК(ГПОБК)—Фен полосы в области 200—300 нм не наблюдается, однако появляется полоса в области 290—360 нм с максимумом при $\lambda = 310$ нм и плечом при $\lambda = 328$ нм.

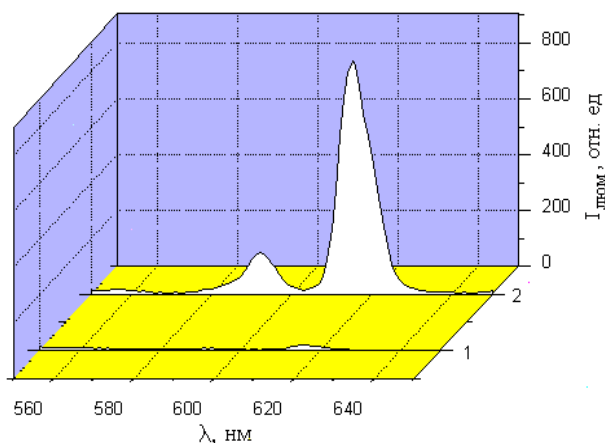


Рис. 4. Спектры люминесценции комплексов Eu(III)—ГПОБК (1), $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм; Eu(III)—ГПОБК—Фен (2), $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм.

$I_{\text{люм}}$ Eu(III) в комплексе с ГКОБК(ГПОБК) в присутствии Фен возрастает в 53 и 47 раз соответственно (рис. 4). Значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ происходит в результате вытеснения молекул воды из внутренней координационной сферы и образования разнолигандных комплексов, что способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения. Методом ограниченного логарифмирования установлено, что во внутреннюю координационную сферу комплексов входит одна молекула Фен и молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах Eu(III)—ГКОБК(ГПОБК)—Фен составляет 1:2:1. Кроме того, в случае образования разнолигандных комплексов Eu(III) с производными ОБК возможен дополнительный эффективный перенос энергии возбуждения от молекул органического основания, величина энергии триплетного уровня которого составляет 20650 см^{-1} , на уровень 5D_1 (19000 см^{-1}) иона Eu(III) с последующей безызлучательной дезактивацией до первого возбужденного состояния 5D_0 (17300 см^{-1}), с которого происходит излучение.

В целом следует отметить, что вхождение молекул органических оснований во внутреннюю координационную сферу комплексов способствует более эффективной трансформации по-

глощенного УФ-излучения в видимое.

Одной из основных характеристик люминесценции является ее длительность, которая определяется временем жизни возбужденного состояния (τ). Была изучена кинетика затухания люминесценции ионов Tb(III) и Eu(III) в комплексах с производными ОБК (табл. 2). Как видно из таблицы, время жизни возбужденного состояния комплекса Eu(III)—ГПОБК составляет 277 мкс. В соединении ГПОБК с ионом тербия оно увеличивается в 3.15 раза. Однако при образовании разнолигандного соединения Eu(III) с ГПОБК и 1,10-фенантролином время жизни возбужденного состояния значительно увеличивается (991 мкс). Для комплексного соединения Eu(III)—ГКОБК в присутствии Фен также наблюдали увеличение времени жизни возбужденного состояния (в 2.3 раза), что является подтверждением эффективной передачи энергии от лигандов к иону лантанида.

Т а б л и ц а 2

Кинетика затухания люминесценции ионов Tb(III) и Eu(III) в комплексных соединениях с производными ОБК

Соединение	τ , мкс	
	Tb(III)	Eu(III)
ГКОБК	849	385
ГКОБК—Фен	854	873
ГКОБК—ПВС	978	388
ГПОБК	871	277
ГПОБК—Фен	875	991
ГПОБК—ПВС	995	280

Для оценки перспективности использования исследуемых комплексов в качестве ОЭЛУ изучена термическая устойчивость соединений. Установлено, что при повышении температуры до 100°C отмечается термическая стабильность комплексов. При дальнейшем повышении температуры до 230°C наблюдается десольватация соединений. После удаления кристаллизационных молекул этанола достигается термическая стабильность комплексов до температуры $330\text{—}350^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры происходит термическая деструкция органической части комплекса.

Таким образом, сочетание хороших люминесцентных характеристик с высокой термической стабильностью позволяет рекомендовать изученные комплексные соединения в качестве ОЭЛУ.

РЕЗЮМЕ. Отримані нові комплексні сполуки з похідними 4-гідроксibenзойної кислоти (ОБК). Встановлено оптимальні умови комплексоутворення іонів лантанідів. Оцінено вплив кислотності середовища, природи розчинника, а також донорно- і поверхнево-активних речовин на інтенсивність люмінесценції комплексів. Вивчено склад і основні спектрально-люмінесцентні характеристики отриманих сполук.

SUMMARY. New complex compounds terbium and europium with 4-hydroxybenzoic acid derivatives was obtained. The optimal complexation conditions of lanthanide ions have been found. The dependence of the luminescence

intensity (I_{lum}) complexes on pH value, on types of solvents and surfactants has been established. Spectral and luminescent characteristics of ligands and formed complexes have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tang C.W., Van-Slyke S.A.* // Appl. Phys. Lett. -1987. -**51**. -P. 913—915.
2. *Каплунов М.Г., Якущенко И.К., Красникова С.С.* // Хим. высок. энергий. -2008. -**42**, № 4. -С. 64—66.
3. *Ванников А.В.* // Рос. хим. журн. -2001. -**XL45V**, № 5—6. -С. 41—51.
4. *Kido J., Okamoto Y.* // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 2357.
5. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Усп. химии. -2005. -**74**, № 12. - С. 1231—1256.
6. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 21.01.2013