

А.Н.Гусев, В.Ф.Шульгин

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ (III) С 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

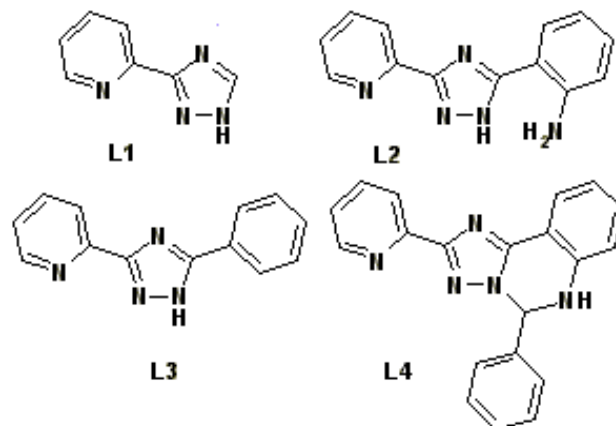
Синтезирована и исследована серия гетеролигандных координационных соединений европия (III) с ацетилацетонат-анионами или дибензоилметанат-анионами как основного лиганда и с 3-(пиридин-2-ил)-1Н-1,2,4-триазолами в качестве дополнительного. Твердые образцы исследуемых комплексов проявляют интенсивную фотолюминесценцию с высоким квантовым выходом. Рассмотрены факторы, определяющие интенсивность фотолюминесценции.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексы лантанидов с органическими лигандами широко применяются при создании новых дисплеев, люминесцентных сенсоров и оптических усилителей [1—4]. Поскольку ионы 4f-металлов имеют низкий коэффициент экстинкции, органические лиганды выполняют роль фотоантенны, которая поглощает энергию возбуждения и передает ее на излучающий уровень катиона металла. В литературе описано несколько параметров, варьирование которых позволяет конструировать люминофоры с высокой светимостью [5—7]. Наиболее важными из них являются оптимальное соотношение энергии триплетного уровня лиганда и Ln^{3+} , обеспечивающее эффективный перенос энергии от лиганда к металлу, а также координационная насыщенность центрального атома, препятствующая внедрению в координационную сферу молекул воды или низкомолекулярного спирта (ОН-осцилляторов) [8, 9].

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает возможность усиления интенсивности излучения комплекса за счет понижения локальной симметрии окружения центрального атома, что приводит к частичному снятию запрета на $f-f$ -переходы. Такой результат достигается за счет использования асимметричных ионогенных лигандов, в первую очередь β -дикетонатов [10].

Недавно нами были описаны координационные соединения лантанидов с дибензоилметанат-анионами и пиридилтриазолами в качестве дополнительных лигандов, которые показывают эффективную фотолюминесценцию, как в растворах, так и в твердом состоянии [11]. В настоящей работе рассмотрены факторы, опреде-

ляющие интенсивность фотолюминесценции аддуктов бензоилметаната европия (III) с пиридилтриазолами и аналогичных комплексов на основе ацетилацетона.



Используемые 3-пиридин-2-ил-1Н-1,2,4-триазолы получены взаимодействием нитрила пиколиновой кислоты с гидразидами соответствующих кислот. Дигидраты ацетилацетоната и дибензоилметаната европия (III) получали по литературным методикам [12], аддукты дибензоилметаната европия (III) с L1-L4 — ранее описанным методом [11].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез аддуктов на основе ацетилацетоната европия (III) осуществлен по следующей методике. К раствору 1 ммоль ацетилацетоната европия (III) в 10 мл метанола добавили 1.05 ммоль соответствующего пиридилтриазола в 10 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. Полученные растворы отфильтровали и оставили для кристаллизации. Образовавшиеся через

24—48 ч бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. Выход продуктов составил 44—74 % от теоретического.

Eu(acac)₃L1·2MeOH (1). Найдено, %: С 43.15, Н 5.1, N 8.74. C₂₄H₃₅EuN₄O₈. Вычислено, %: С 43.71, Н 5.34, N 8.49. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3050, 1604, 1570, 1514, 1482, 1394, 1264, 1066, 990, 798, 752, 724.

Eu(acac)₃L2·MeOH (2). Найдено, %: С 47.98, Н 5.19, N 9.57. C₂₉H₃₇EuN₅O₇. Вычислено, %: С 48.40, Н 5.18, N 9.73. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3074, 1598, 1576, 1518, 1485, 1396, 1268, 1060, 996, 758, 715.

Eu(acac)₃L3 (3). Найдено, %: С 49.73, Н 4.55, N 8.41. C₂₉H₃₇EuN₅O₇. Вычислено, %: С 50.00, Н 4.79, N 8.33. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3070, 1598, 1566, 1518, 1476, 1396, 1262, 1061, 990, 744, 729.

Eu(acac)₃L4 (4). Найдено, %: С 54.07, Н 4.79, N 9.38. C₃₅H₃₆EuN₅O₆. Вычислено, %: С 54.26, Н 4.68, N 9.04. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3074, 1596, 1518, 1454, 1398, 1260, 1016, 920, 754.

Eu(dbm)₃L1 (5). Найдено, %: С 64.05; Н 4.23, N 5.71. C₅₂H₃₉EuO₆N₄. Вычислено, %: С 64.53, Н 4.03, N 5.79. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3053, 1596, 1550, 1520, 1474, 1460, 1412, 1311, 1226, 1083, 721, 630, 514.

Eu(dbm)₃L2·MeOH (6). Найдено, %: С 64.48, Н 4.58, N 6.44. C₅₉H₄₈EuO₇N₅. Вычислено, %: С 64.95, Н 4.43, N 6.42. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056, 1596, 1550, 1519, 1478, 1464, 140, 1312, 1278, 1062, 717, 628, 519.

Eu(dbm)₃L3 (7). Найдено, %: С 66.51, Н 4.26, N 5.04. C₅₈H₄₃EuO₆N₄. Вычислено, %: С 66.73, Н 4.12, N 5.37. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1406, 1308, 1286, 1068, 750, 724, 608, 512.

Eu(dbm)₃L4 (8). Найдено, %: С 67.95, Н 4.13, N 6.14. C₆₅H₄₈EuO₆N₅. Вычислено, %: С 68.06, Н 4.19, N 6.11. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3068, 1615, 1595, 1549, 1519, 1478, 1458, 1410, 1387, 1308, 1285, 1069, 753, 721, 608, 516, 504.

Содержание углерода, водорода и азота определяли на анализаторе Perkin-Elmer 240. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000—400 см⁻¹ на спектрофотометре Nicollet Nexus 470, использовали стандартную методику прессования образца с бромидом калия. Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статичес-

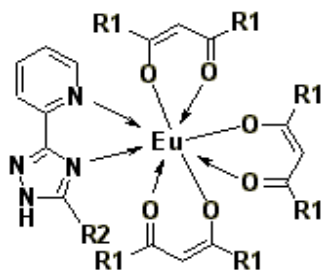
кой воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 °С/мин, навеска вещества — 0.100 г, держатель образца — керамический тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали на приборе Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт). Абсолютный квантовый выход измеряли с помощью модифицированной интеграционной сферы. Время жизни определяли с помощью устройства Horiba Fluorocube, используя LED источник возбуждения с $\lambda = 365$ нм.

Взаимодействие Eu(acac)₃·2H₂O и Eu(dbm)₃·2H₂O с L1–L4 в спиртовом растворе приводит к образованию гетеролигандных комплексов, содержащих одну молекулу координированного пиридилтриазола. Полученные соединения являются бесцветными кристаллическими соединениями, не растворимыми в воде и хорошо растворимыми в горячем метаноле.

Один из показателей качества фотолюминесцентных комплексов лантанидов — это их термическая устойчивость. Данное свойство является ключевым при использовании таких соединений в качестве эмиттеров в электролюминесцентных устройствах, поскольку для их создания чаще всего используется метод вакуумного напыления. По данным термогравиметрического анализа комплексы 1, 2 и 6 содержат в своем составе 1—2 молекулы метанола. Удаление последних происходит в интервале температур 50—80 °С и только для комплекса 1 сопровождается небольшим эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 80 °С. Низкая температура десольватации свидетельствует о внешнесферном положении молекул метанола. Комплексы 3–5 и 7–8, а также десольватированные образцы 1, 2 и 6 устойчивы до температуры 210—390 °С. Переход от ацетилацетонатных комплексов к дибензоилметанатным приводит к увеличению термической устойчивости соединений. Для комплексов 1, 5–7 в области температурной стабильности наблюдается эндоэффект с минимумом на кривой ДТА при 220, 200, 240, 235 °С соответственно, не сопровождающийся изменением массы, который соответствует плавлению образца. Дальнейшее увеличение температуры приводит к термоокислительной деструкции органического лиганда, переходящей в выгорание

органической части молекулы.

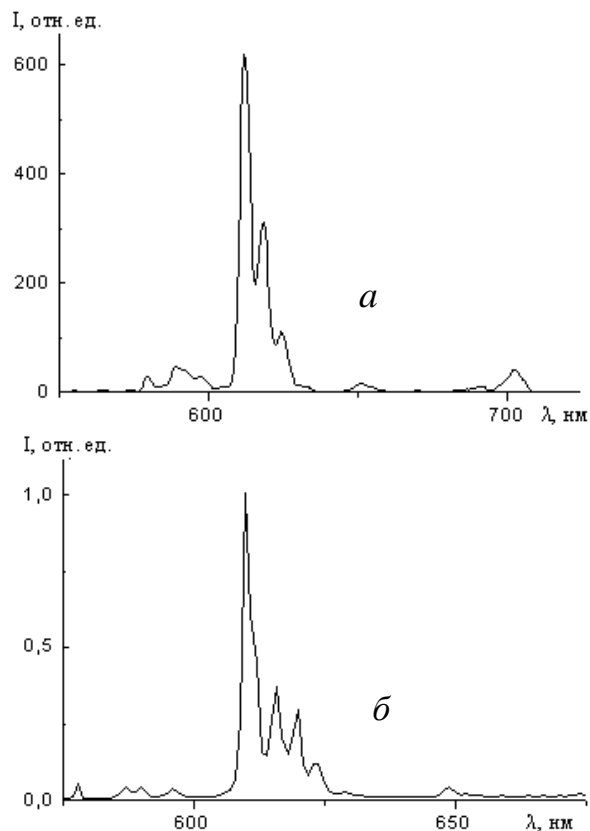
В ИК-спектрах комплексов 1–4 наблюдается серия полос при 1604—1598 см^{-1} , отвечающая колебаниям карбонильной группы ацетилацетонат-аниона. Аналогичные полосы в спектрах соединений 5–8 наблюдаются в интервале 1592—1596 см^{-1} . Очевидно, что коротковолновое смещение полосы колебаний связи C=O, по сравнению со свободными дикетонами, указывает на их координацию в депротонированной енольной форме. Полосы валентных колебаний триазольного кольца (1518—1534 см^{-1}) смещены в коротковолновую область по сравнению со свободными триазолами, что указывает на их координацию через атом азота в четвертом положении.



Следует отметить, что данный способ координации исследуемых лигандов был описан ранее при рентгеноструктурном исследовании комплекса 8 [10].

Спектры диффузного отражения соединений 1–4 содержат широкую полосу с двумя максимумами поглощения при 278—289 и 318—324 нм, отвечающими электронным переходам в ацетилацетонат-анионах и пиридилтриазолах. Максимум полосы электронных переходов *dbm*-анионов соединений 5–8 находится в диапазоне 351—356 нм.

При возбуждении образцов соединений 1–4 излучением с $\lambda = 330$ нм и образцов 5–8 излучением с $\lambda = 365$ нм исследуемые комплексы проявляют интенсивную фотолюминесценцию. В спектрах твердых образцов наблюдаются полосы, отвечающие электронным переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-4$) иона европия (III) (рисунок). Наиболее интенсивной является полоса сверхчувствительного перехода (СЧП) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом 612—615 нм, на долю которой приходится более 80 % интегральной интенсивности. Отличительной чертой полос люминесценции является значительное штарковское расщепление, причем чи-



Спектры фотолюминесценции твердых образцов комплексов 4 (а) и 8 (б).

сло компонентов в ряде случаев достигает предельной величины $2J+1$. Наличие только одного сигнала, отвечающего переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, свидетельствует об отсутствии ионов европия с разным окружением [13]. Полоса молекулярной флуоресценции лигандов в спектрах отсутствует, что свидетельствует об эффективном переносе энергии возбуждения. Время жизни исследуемых комплексов (табл. 1) хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальной кривой и лежит в интервале 466—1015 мкс. Полученные значения типичны для дикетонатных комплексов европия и согласуются с отсутствием ОН-осцилляторов во внутренней координационной сфере [13]. Наибольшее значение квантового выхода люминесценции было получено для соединений 4 и 8 с L4 в качестве дополнительного лиганда (табл. 1).

Известно, что введение хелатирующих азотсодержащих оснований Льюиса (1,10-фенантролин и его аналоги) в трисдикетонатные комплексы лантанидов является эффективным способом

Т а б л и ц а 1

Параметры спектров люминесценции исследуемых комплексов

| Соединение | Q, % | τ | τ _R | Q _{Eu} , % | η _{сeнc} , % | Ω ₂ ·10 ²⁰ | Ω ₄ ·10 ²⁰ |
|--------------------------|------|------|----------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | мкс | | | | | |
| Eu(acac) ₃ L1 | 3.1 | 504 | 1049 | 48.1 | 6.5 | 25.375 | 1.334 |
| Eu(acac) ₃ L2 | 0.8 | 466 | 3018 | 15.5 | 5.2 | 7.9154 | 0.384 |
| Eu(acac) ₃ L3 | 4.5 | 675 | 1115 | 60.6 | 7.5 | 24.179 | 1.408 |
| Eu(acac) ₃ L4 | 44 | 722 | 758 | 95.4 | 46.2 | 38.269 | 2.819 |
| Eu(dbm) ₃ L1 | 4.3 | 636 | 1173 | 54.3 | 8.0 | 23.566 | 1.135 |
| Eu(dbm) ₃ L2 | 1.3 | 453 | 2091 | 21.7 | 6.0 | 11.588 | 0.522 |
| Eu(dbm) ₃ L3 | 6.9 | 744 | 1078 | 69.1 | 10.0 | 26.592 | 1.361 |
| Eu(dbm) ₃ L4 | 54 | 1015 | 1027 | 99.0 | 54.6 | 30.239 | 1.695 |

Т а б л и ц а 2

Значения энергий триплетных уровней E_t исследуемых триазолов, а также эффективные заряды на донорных атомах азота

| Соединение | E _t , см ⁻¹ | Z _{эф} | |
|------------|-----------------------------------|-----------------|--------|
| | | N _{py} | N4 |
| L1 | 26800 | -0.189 | -0.175 |
| L2 | 30400 | -0.188 | -0.187 |
| L3 | 30000 | -0.189 | -0.174 |
| L4 | 24900 | -0.134 | -0.235 |

увеличения интенсивности ионной люминесценции [1, 5]. Использование пиридилтриазолов, являющихся структурными аналогами Phen, в качестве дополнительных лигандов дает в случае с L1 и L3 сопоставимые, а для L4 — превосходящие показатели эффективности фотолюминесценции. И только координация L2 приводит к неудовлетворительным результатам. Очевидно, что объяснить возрастание интенсивности фотолюминесценции исследуемых соединений только вытеснением молекул воды из внутренней сферы нельзя. Согласно литературным данным, гетеролигандное комплексообразование оптимизирует перенос энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида [6, 15]. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, величиной энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона лантанида (III). Теоретически такие процессы переноса энергии описы-

ваются в рамках ферстеровского диполь-дипольного механизма, вследствие преимущественно ионного характера связи и экранирования 4f-орбиталей [16]. Согласно эмпирическому правилу Латва, для осуществления эффективного переноса энергии в комплексах европия (III) разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см⁻¹ [9]. Однако следует отметить, что в последнее время заметно увеличилось число комплексов европия, не подчиняющихся данному правилу.

Энергия триплетных уровней пиридилтриазолов L1–L4, измеренная по спектрам фосфоресценции гадолиниевых комплексов, лежит в диапазоне 24900—30400 см⁻¹ (табл.

2), что намного выше оптимального значения. Для количественной оценки эффективности переноса энергии можно воспользоваться формулой, согласно которой общий квантовый выход люминесценции Q определяется выражением:

$$Q = \eta_{\text{сeнc}} Q_{\text{Eu}},$$

где Q_{Eu} — собственный квантовый выход люминесценции катиона лантанида; η_{сeнc} — параметр, характеризующий эффективность переноса энергии возбуждения [17]. Собственный квантовый выход для иона европия может быть рассчитан по формуле:

$$Q_{\text{Eu}} = \tau / \tau_R,$$

где τ — время жизни люминесценции; τ_R — время излучения.

Последний параметр оценивают, используя уравнение:

$$\frac{1}{\tau_R} = 14.65n^3 \cdot \frac{I(\sum F_J)}{I(F_1)},$$

где n — коэффициент преломления; I(F_J) — интегральная интенсивность перехода ⁵D₀ → ⁷F_J.

Рассчитанные значения τ_R, η_{сeнc}, Q_{Eu} представлены в табл. 1. Как видно из данных таблицы, эффективность переноса энергии невелика и имеет максимальное значение для комплексов с L4, что согласуется с наименьшим значением энергии триплетного уровня. Полученные данные показывают, что общая эффективность фотолюминесценции зависит в основном не от эффективности переноса энергии, а от собственного кван-

тогового выхода люминесценции иона европия. Как известно, данный параметр во многом определяется скоростью дезактивации возбужденного состояния, то есть вероятностью $f-f$ -перехода. Наибольшие значения Q_{Eu} получены для комплексов 4 и 8. Для описания вероятности электронных переходов, как для спектров поглощения, так и для спектров люминесценции используется теория Джадда–Офелта [18]. Согласно последней для описания вынужденных дипольных переходов используются три феноменологических параметра Ω_λ , с помощью которых можно выразить вероятность спонтанного перехода с возбужденного уровня на основной. Известно, что данные параметры чувствительны к локальной симметрии ближайшего окружения иона лантанида, увеличиваясь с ее понижением [19]. Параметры Джадда были рассчитаны из спектров люминесценции по методикам, описанным в работе [20], и представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, параметр Ω_2 , характеризующий вероятность СЧП ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, имеет довольно высокие значения и динамика его изменения коррелирует с Q_{Eu} , что указывает на роль низкой симметрии координационного полиэдра в увеличении вероятности электронного перехода между энергетическими уровнями 4*f*-оболочки иона европия.

Очевидно, что низкая локальная симметрия определяется как структурными особенностями координационных соединений 1–8, так и электронным строением лигандов. Ранее методом РСТА комплекса 8 было установлено, что длины связей иона европия с донорными атомами лигандов варьируются в широких пределах, что позволяет отнести координационный полиэдр к точечной группе C_1 [11]. Косвенным подтверждением низкой симметрии служит также значительное штарковское расщепление, которое наблюдается в спектрах люминесценции всех комплексов (наиболее ярко для комплекса 8).

Одной из движущих сил, определяющих асимметрию координационного полиэдра, может служить разница эффективных зарядов донорных атомов лигандов. Ранее [10] было показано, что при увеличении разницы эффективных зарядов на атомах кислорода дикетонат-анионов происходит увеличение квантового выхода люминесценции комплексов лантанидов. Можно ожидать, что различие природы заместителей в лигандах

L1–L4 должно сказываться на эффективных зарядах атомов азота. Последние рассчитаны полуэмпирическим методом РМЗ, параметризованным для расчета таких свойств. Полученные значения представлены в табл. 2. Обращает на себя внимание, что максимальная разница $Z_{эф}$ наблюдается для L4, в то время как для L2 она имеет минимальное значение, что согласуется с наименьшим квантовым выходом люминесценции для соответствующих комплексов.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что гетеролигандное комплексообразование иона европия (III) с дикетонат-анионами в качестве основного лиганда и пиридилтриазолами в качестве дополнительного, является эффективным синтетическим приемом при создании высокоэффективных люминофоров. Основным фактором, повышающим эффективность излучения, является понижение симметрии координационного полиэдра центрального атома.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано і досліджено серію гетеролігандних координаційних сполук європію(III) з ацетилацетонат-аніонами або дибензоілметанат-аніонами як основного ліганду і 3-(піридин-2-іл)-1*H*-1,2,4-тріазолами в якості додаткового. Тверді зразки комплексів виявляють інтенсивну фотолюмінесценцію з великим квантовим виходом. Розглянуто фактори, що визначають інтенсивність фотолюмінесценції.

SUMMARY. The new heteroleptic Eu(III) coordination compounds with acetylacetonate-anions or dibenzoylmethanate-anion as main ligands and 3-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazoles as a secondary ones were synthesized and investigated. Title complexes demonstrate strong luminescence with high quantum yield. The factors determining luminescence effectiveness are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Вутухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. Artizzu F., Mercuri M.L., Serpe A. et al. // Coord. Chem. Rev. -2011. -**255**, № 21. -22. -P. 2514—2529.
3. Jiang S.D., Wang B.W., Su G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2010. -**49**, № 41. -P. 7448—7451.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.
5. De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C. et al. // Coord. Chem. Rev. -2000. -**196**, № 1. -P. 165—195.
6. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // Журн. неорган. химии. -2006. -**51**, № 1. -С. 80—95.

7. Ma Y., Wang Y. // *Coord. Chem. Rev.* -2010. -**254**, № 9–10. -P. 972–990.
8. Bunzli J.-C.G., Chauvina A.S., Kimb H.K. et al. // *Ibid.* -2010. -**254**, № 21–22. -P. 2623–2633.
9. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al. // *J. Luminescence.* -1997. -**75**, № 2. -P. 149–169.
10. Меукова С.Б. Дисс. ... докт. хим. наук. -Одесса, 2001.
11. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* -2012. -**387**, № 1. -P. 321–326.
12. Wang Q.M., Yan B. // *J. Mater. Chem.* -2004. -**14**, № 15. -P. 2450–2454.
13. Binnemans K. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* -2005. -**35**, № 1. -P. 107–242.
14. Yan B., Zhang H., Wang S., Ni J. // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry.* -1998. -**116**, № 3. -P. 209–214.
15. D'Aleo A., Pointillart F., Ouahabb L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* -2012. -**256**, № 15–16. -P. 1604–1620.
16. Forster T. // *Discuss. Faraday Soc.* -1959. -**27**, № 1. -P. 7–14.
17. Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2002. -**4**, № 9. -P. 1542–1555.
18. Peacock R.D. // *Struct. Bond.* -1975. -**22**, № 1. -P. 83–122.
19. Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B. // *Mol. Phys.* -1975. -**30**, № 6. -P. 1829–1842.
20. Van Deun R., Binnemans K., Gorller-Walrandy C. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* -1998. -**10**, № 32. -P. 7231–7241.

Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь

Поступила 21.01.2014