

Н.В.Русакова, Е.К.Трунова, Е.Н.Фадеев, О.В.Снурникова, С.В.Топоров, С.С.Смола

НОВЫЕ ТРИАЛКОКСИСИЛИЛСОДЕРЖАЩИЕ β -ДИКЕТОНАТЫ ЛАНТАНИДОВ И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ *

Впервые проведена модификация триалкоксисилильными заместителями разнолигандных комплексов лантанидов ($L_n = \text{Eu(III)}, \text{Lu(III)}$) с β -дикетонами (ацетилацетоном и бензоилацетоном) и 1,10-фенантролином. Золь-гель методом синтезированы новые люминесцентные органико-неорганические материалы на основе диоксида кремния, содержащие ковалентно закрепленные модифицированные комплексы лантанидов. Проанализированы спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений и композитов во взаимосвязи со строением лигандов, условиями синтеза и составом материалов.

ВВЕДЕНИЕ. Постоянно растущее число исследований β -дикетонатов и их комплексов с лантанидами объясняется интенсивно расширяющимся спектром их практического применения. Ранее эти лиганды использовали в качестве перспективных экстрагентов и хелатирующих реагентов для комплексообразования с катионами металлов, а β -дикетонаты лантанидов — как активные компоненты лазерных оптических материалов и сдвигающих агентов в ЯМР-спектроскопии [1, 2]. В настоящее время исследование β -дикетонатов ионов лантанидов связано с разработкой новых электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED), а также летучих реагентов при химическом осаждении из газовой фазы (CVD) и катализаторов в органических реакциях. Параллельно с технологическим применением непрерывно увеличивается число работ, посвященных исследованиям лантанидсодержащих комплексов β -дикетонатов в биомедицинских исследованиях, в частности в иммунофлуоресцентном анализе [3]. К материалам, применяемым в фотонике, лазерной оптике, в электролюминесцентных устройствах, биомедицинских маркерах, предъявляются определенные требования по стабильности спектрально-люминесцентных характеристик в различных средах, механической прочности, химической инертности, электропроводности и другим характеристикам.

Один из способов решения данной задачи — создание гибридных материалов, в которых активный центр (в данном случае, комплекс лантанида) распределен в среде органической (полимерной) либо неорганической матрицы. Преимуществом аморфного диоксида кремния по сравнению с полимерными материалами является “жесткость” неорганической матрицы, которая приводит к повышению термостабильности и ограничению колебаний связей в молекулах комплексов, и, как следствие, к уменьшению безызлучательных потерь энергии. Кроме того, золь-гель синтез материалов на основе диоксида кремния исключает применение высоких температур, которые необходимы, например, при получении активированных ионами лантанидов кристаллофосфоров, но, в то же время, позволяет получать люминесцентные материалы с высокими квантовыми выходами и интенсивной люминесценцией при использовании длинноволнового УФ-облучения (300–400 нм) [4–6]. С препаративной точки зрения, по сравнению с остальными неорганическими матрицами, существует большой выбор алкилзамещенных триалкоксисиланов, позволяющих направленно синтезировать материалы с различным соотношением органической и неорганической компонент и, таким образом, влиять на многие свойства конечного продукта. В связи с этим задача данного исследования — разработка оптимального способа ко-

* Работа выполнена в соответствии с проектом “Нові типи нанокompозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів” Государственной целевой научно-технической программы “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010—2014 гг.

валентной иммобилизации β -дикетонатов лантанидов в диоксиде кремния и изучение спектрально-люминесцентных свойств полученных материалов во взаимосвязи с их составом и строением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали тетраэтилортосиликат (ТЕОС), триэтоксисилилпропил изоцианат (ТЕСПИЦ), ацетилацетон (АА), бензоилацетон (БА), 1,10-фенантролин (Фен), соляную кислоту, триэтиламин и органические растворители квалификации х.ч. (Aldrich). Хлориды лантанидов ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ln = Eu, Lu) получали из соответствующих оксидов (99.98—99.99 %, Aldrich). Комплексы лантанидов с ацетилацетоном ($\text{Ln}(\text{AA})_3\text{Фен}$) и бензоилацетоном ($\text{Ln}(\text{БА})_3\text{Фен}$) синтезировали согласно методике, описанной в работе [7].

Модификацию β -дикетонатов лантанидов триэтоксисилильными фрагментами осуществляли следующим образом. Непосредственно перед проведением синтеза исходные комплексы $\text{Ln}(\text{AA})_3\text{Фен}$ или $\text{Ln}(\text{БА})_3\text{Фен}$ сушили азеотропной отгонкой с абсолютным бензолом. Комплекс в количестве 0.3 ммоль растворяли в 5 мл абсолютного *o*-ксилола при нагревании и по каплям добавляли 1.8 ммоль ТЕСПИЦ. Полученную смесь перемешивали в атмосфере азота при температуре 115 ± 2 °С в течение 5 и 8 ч в случае ацетилацетоната и бензоилацетоната соответственно. Реакцию контролировали методом ТСХ на пластинках Lucefol в системах этилацетат—гексан (1:1) и ксилол—гексан (1:1). После окончания синтеза добавляли 20 мл гексана. Растворитель декантировали, продукт растворяли в 10 мл диэтилового эфира и осаждали, приливая 20 мл гексана. Выход целевых соединений составил 30—40 %.

Eu(AA—Si)₃Фен. Найдено, %: С 49.80; Н 6.58; N 4.93; Eu 11.24. $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{EuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 49.91; Н 6.76; N 5.11; Eu 11.08. ИК-спектр, см^{-1} : 392 (ν N—Eu), 442 (δ O—Si—O), 656 (ν O—Eu), 845 (ν C=C_{Фен}), 1020—1123 ($\nu_{\text{ас}}$ Si—O—C), 1411, 1445 (ν C=N, δ H—C—H), 1519, 1552, 1601, 1654, 1715 (ν C=O, ν C=C, ν CONH), 2890, 2932, 2974 (ν C—H), 3354 (ν N—H).

Eu(BA—Si)₃Фен. Найдено, %: С 55.68; Н 6.20; N 4.72; Eu 9.90. $\text{C}_{72}\text{H}_{98}\text{EuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 55.51; Н 6.34; N 4.50; Eu 9.76; ИК-спектр, см^{-1} : 394 (ν N—Eu), 440 (δ O—Si—O), 658 (ν O—Eu), 845 (ν C=C_{Фен}), 1028—1104 ($\nu_{\text{ас}}$ Si—O—C), 1411,

1462 (ν C=N, δ H—C—H), 1523, 1569, 1597, 1693 (ν C=O, ν C=C, ν CONH), 2886, 2927, 2974 (ν C—H), 3340 (ν N—H).

Lu(AA—Si)₃Фен. Найдено, %: С 49.23; Н 6.46; N 4.88; Lu 12.69. $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{LuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 49.09; Н 6.65; N 5.02; Lu 12.55. ЯМР ^1H -спектр, δ , м.д. (CDCl_3): 0.62 м (6H, —CH₂—Si), 1.20 с (27H, O—CH₂—CH₃), 1.62 м (6H, —CH₂—CH₂—Si), 1.75 с (18H, —CO—CH₃), 3.19 м (6H, —CH₂—CH₂—Si), 3.80 кв (18H, O—CH₂—CH₃), 7.57 д (2H, Фен), 7.80 д (2H, Фен), 8.25 д (2H, Фен), 9.18 д (2H, Фен). ИК-спектр, см^{-1} : 417 (ν N—Eu), 443 (δ O—Si—O), 652 (ν O—Eu), 845 (ν C=C_{Фен}), 1018—1126 ($\nu_{\text{ас}}$ Si—O—C), 1410, 1444 (ν C=N, δ H—C—H), 1519, 1549, 1603, 1656, 1717 (ν C=O, ν C=C, ν CONH), 2891, 2930, 2973 (ν C—H), 3350 (ν N—H).

Lu(BA—Si)₃Фен. Найдено, %: С 54.61; Н 6.14; N 4.31; Lu 11.27. $\text{C}_{72}\text{H}_{98}\text{LuN}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 54.70; Н 6.25; N 4.43; Lu 11.07; ЯМР ^1H -спектр, δ , м.д. (CDCl_3): 0.63 м (6H, —CH₂—Si), 1.20 с (27H, O—CH₂—CH₃), 1.61 м (6H, —CH₂—CH₂—Si), 2.00 с (9H, —CO—CH₃), 3.18 м (6H, —CH₂—CH₂—Si), 3.82 кв (18H, O—CH₂—CH₃), 7.08—7.34 м (9H, *m*-Ph, *n*-Ph), 7.63 д (2H, Фен), 7.68 д (6H, *o*-Ph), 7.88 д (2H, Фен), 8.21 д (2H, Фен), 9.10 д (2H, Фен). ИК-спектр, см^{-1} : 416 (ν N—Eu), 444 (δ O—Si—O), 656 (ν O—Eu), 845 (ν C=C_{Фен}), 1028—1104 ($\nu_{\text{ас}}$ Si—O—C), 1414, 1458 (ν C=N, δ H—C—H), 1520, 1574, 1601, 1698 (ν C=O, ν C=C, ν CONH), 2880, 2925, 2976 (ν C—H), 3345 (ν O—H).

Органо-неорганические материалы с иммобилизованными комплексами лантанидов получали следующим образом. Комплекс в количестве, необходимом для синтеза материала с определенным составом, растворяли в диметилформамиде и добавляли к смеси, состоящей из ТЕОС, этанола и воды в объемном соотношении 1.12:1.50:0.30 соответственно, которую предварительно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Молярное соотношение ТЕОС : H₂O : комплекс составляло 100:333:*n*, где *n* варьировалось от 0.04 до 2. Полученные золи выдерживали сутки при комнатной температуре и сутки — при 60 ± 5 °С. Образовавшиеся гели сушили на протяжении двух недель, с постепенным повышением температуры от 60 до 100 °С. Образцы — прозрачные монолитные стекла — растирали до порошкообразного состояния для проведения дальнейших исследований.

Синтезированные соединения и материалы охарактеризованы методами элементного анализа, ФАВ-масс-спектрометрии, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Элементный анализ проведен на СНН-анализаторе Perkin–Elmer CHN-240. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим титрованием. ФАВ-масс-спектры записывали на масс-спектрометрах Varian MAT CN-112, VG 7070 EQ (матрица — *m*-нитробензиловый спирт). ^1H ЯМР-спектры получены на спектрометре Bruker Avance AV 400 (400 МГц) в CDCl_3 при 25 °С. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin–Elmer Frontier в таблетках KBr. Спектры люминесценции твердых образцов при 298 и 77 К записывали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon) с использованием ксеноновой лампы (450 Вт). Значения времени жизни (τ_{exp}) возбужденного состояния европийсодержащих образцов определяли из кривых затухания 4f-люминесценции при использовании флуориметра FL-1040 Horiba Jobin Yvon с импульсной ксеноновой лампой (частота импульсов — 0.05–25 Гц, ширина импульса при максимуме длины волны — 3 мкс, ширина малоинтенсивного “хвоста” — 30 мкс). Квантовую эффективность (Φ_{tot}) образцов рассчитывали по формуле [8]:

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_{\text{st}} \cdot \frac{1 - R_{\text{st}}}{1 - R_x} \cdot \frac{I_x}{I_{\text{st}}},$$

где Φ_{st} — квантовая эффективность люминесцентного стандарта; R_{st} , R_x , I_{st} , I_x — отражение и интегральная интенсивность люминесценции стандарта и исследуемого образца. В качестве стандарта использовали $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 3 %, для которого $\Phi_{\text{st}} = 85\%$ при $\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм [9]. Отражение, выраженное в долях единицы, устанавливали посредством сканирования монохроматора люминесценции в диапазоне 250–260 нм, в то время как монохроматор возбуждения был фиксирован на значении $\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм [8]. В качестве стандарта отражения использовали MgO ($R = 0.97$), точность определения квантовой эффективности составляла $\pm 10\%$.

Вероятность излучательных (A_r) и безызлучательных (A_{nr}) переходов с возбужденного уровня иона $\text{Eu}(\text{III})$, а также их суммарную вероятность (A_{tot}), значение излучательного времени жизни (τ_r), внутреннего квантового выхода лан-

танида (Φ_{Ln}) и эффективность переноса энергии на ион лантанида (Φ_{ET}) определяли по известным формулам [10, 11]:

$$A_r = A_{MD} \cdot \frac{I_{\text{tot}}}{I_{MD}}; \quad A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}};$$

$$A_{nr} = A_{\text{tot}} - A_r;$$

$$\tau_r = \frac{1}{A_r}; \quad \Phi_{\text{Ln}} = \frac{A_r}{A_{\text{tot}}} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_r}; \quad \Phi_{\text{ET}} = \frac{\Phi_{\text{tot}}}{\Phi_{\text{Ln}}},$$

где A_{MD} — вероятность магнитно-дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, I_{tot} и I_{MD} — интегральная интенсивность всех переходов в спектре люминесценции ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и магнитно-дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ соответственно. A_{MD} практически не зависит от окружения иона металла и рассчитывается по формуле $A_{MD} = 14.65 \cdot n^3$, где n — показатель преломления среды. Согласно данным работы [11], A_{MD} равно 50 с^{-1} ($n = 1.5$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ковалентная иммобилизация комплексных соединений в структуре диоксида кремния подразумевает введение в молекулу лиганда триалкоксисилильного фрагмента, способного к сополиконденсации с кремнийсодержащими прекурсорами в процессе золь-гель синтеза [4–6]. Можно выделить два основных подхода к функционализации β -дикетонных и их комплексов. Первый заключается в электрофильной атаке углеродного атома метиленовой (метиновой) группы, у которой находится “кислый” C–H протон. Второй метод — это функционализация с использованием реакционноспособных заместителей на периферии молекул. Недостатком второго способа является усложнение синтеза, связанное с необходимостью дополнительной модификации β -дикетонных требуемыми группами. Поэтому присоединение через метиленовую группу является более оптимальным.

Известны работы, в которых исходный лиганд подвергался действию триэтоксисилпропил изоцианата (ТЕСПИЦ) либо триэтоксисилпропил хлорида как электрофильных реагентов [12–15]. Гибридные материалы были получены смешиванием продукта реакции с солью лантанида и тетраэтоксисиланом в водно-органической среде. Недостатком данного способа является то, что атаковать данные реагенты могут одновременно как углеродный (C-присоединение), так и кислородный атомы (O-присоедине-

ние). При этом соотношение продуктов реакции зависит от многих факторов, например, от “мягкости”/“жесткости” соответствующих нуклеофильных и электрофильных центров, от используемого основания и т.д. Например, в случае ацетилацетона было показано, что продукты С- и О-присоединения под действием ТЕСПИЦ образуются в соотношении 70:30 % [16]. Взаимодействие ацетилацетона с триэтоксисилилпропилизотиоцианатом показано на схеме:

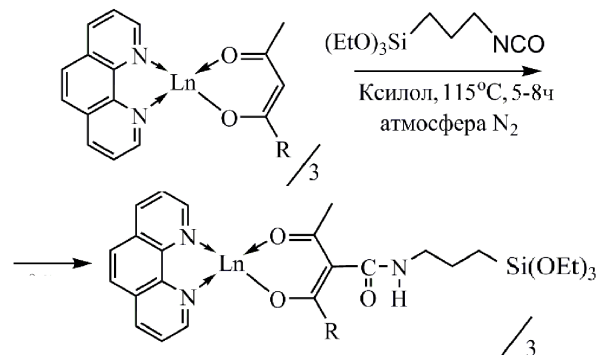


Что касается молекул, содержащих объемные ароматические заместители — бензоилацетон, дибензоилметан и другие, то для них, вероятно, доля продукта О-замещения будет возрастать как из-за стерических препятствий для атаки углеродного атома, так и благодаря пребыванию их преимущественно в енольной форме. Кроме того, получение комплексов “in situ” непосредственно во время золь-гель процесса с использованием кислот в качестве катализаторов позволяет предположить, что в конечном материале может присутствовать смесь комплексов разного состава, а также некоординированные протонированные лиганды. Это, в свою очередь, исключает целенаправленное изучение спектрально-люминесцентных свойств таких материалов в зависимости от их строения.

Схема синтеза, приводящая к однозначному строению β-дикетонатных комплексов, была предложена в работах [16, 17]. По данной методике действию ТЕСПИЦ подвергали не исходный лиганд, а трис-комплекс лантанида. Известно, что из растворов β-дикетонаты лантанидов выделяются в виде соединений, имеющих состав $\text{LnL}_3(\text{solv})_x$ и содержащих во внутренней сфере несколько молекул растворителя (как правило, воды) [1—3]. Поэтому для предотвращения гидролиза триэтоксисилильных групп авторы предварительно получали безводные β-дике-

тонаты Eu(III), Tb(III) с использованием в качестве исходных солей их безводных изопророксидов. Применение дегидратированных соединений является принципиально важным, поскольку за гидролизом кремнийсодержащих фрагментов следует их поликонденсация с образованием смеси олигомеров и выпадение осадка, который не пригоден для проведения золь-гель процесса.

В данном исследовании разработан метод модификации β-дикетонатов лантанидов, в котором вместо безводных соединений применяются смешанолигандные комплексы с нейтральным основанием — 1,10-фенантролином. Синтез соединений $\text{Ln}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$) и $\text{Ln}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), $\text{Ln} = \text{Eu(III), Lu(III)}$ представлен схемой:



Использование 1,10-фенантролина в качестве “второго” лиганда позволило вытеснить молекулы воды из внутренней координационной сферы лантанида, что привело к исключению процессов гидролиза и значительному возрастанию интенсивности 4f-люминесценции. С другой стороны, конденсированная ароматическая система лиганда является дополнительной “фотоантенной”, способной передавать энергию иону лантанида, усиливая люминесцентный сигнал.

Применение смешанолигандных комплексов требует увеличения соотношения комплекс : изоцианат до 1:6 (по сравнению с [16, 17]) и проведения синтеза при температуре 110—120 °С в ксилоле в течение 5—8 ч. Это, вероятно, связано с возрастанием стерических препятствий при взаимодействии изоцианатной группы с β-дикетонатным фрагментом при введении молекулы фенантролина. Таким образом, продукты реакции представляют собой комплексы, содержащие замещенные триэтоксисилилпропильной гру-

пной β -дикетоны, координирующие ион лантанида и одну молекулу 1,10-фенантролина, аналогично $\text{Ln}(\text{AA})_3\text{Фен}$. Соединения хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, что затрудняет их выделение. Реакционную массу упаривали с последующим осаждением целевых продуктов из смеси гексан—диэтиловый эфир с выходом 30—40 %.

Присоединение трех кремнийсодержащих фрагментов к молекуле комплекса подтверждают соответствующие изменения ^1H ЯМР-спектров соединений $\text{Lu}(\text{III})$. Наблюдается исчезновение сигналов метиновых C–H-протонов, которые в спектрах исходных комплексов находятся при 5.15 и 5.88 м.д. для ацетилацетоната и бензоилацетоната соответственно. Наиболее интенсивными в спектре полученных соединений являются сигналы триэтоксисилильного заместителя: триплет при 1.20—1.22 и квартет при 3.79—3.83 м.д., принадлежащие этоксигруппам, а также серия сигналов при 0.62—0.63, 1.61—1.71, 3.15—3.23 м.д., соответствующих метиленовым группам силилпропильного фрагмента. Протоны 1,10-фенантролина проявляются в виде четырех сигналов в области 7.55—9.85 м.д., которые практически не изменяют своего положения по сравнению со спектрами исходных комплексов, за исключением сигнала от двух протонов в положении 2 и 9, который сдвигается в область сильных полей ($\Delta\delta = 0.42$ — 0.44 м.д.).

Изменения в ИК-спектрах, наряду с данными ЯМР-анализа, свидетельствуют об образовании модифицированных β -дикетонатов лантанидов. В ИК-спектрах кремнийсодержащих соединений появляются полосы при 955—958 и 1028—1123 см^{-1} , которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si–O соответственно, и полоса деформационных колебаний Si–O–Si (449 см^{-1} , рис. 1). В то же время отсутствуют колебания изоцианатной группы при 2271 см^{-1} . Кроме того, в спектре появляется широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{N–H})$ 3353 см^{-1} . Сигналы колебаний метинового C–H-протона при 3060—3092 см^{-1} исчезают, что подтверждает его замещение. Колебания при 1715 и 1552 см^{-1} являются характерными для вторичной амидной группы. Остальные сигналы в области 1600—1700 см^{-1} относятся к дикарбонильным фрагментам.

В ИК-спектре ксерогеля диоксида кремния,

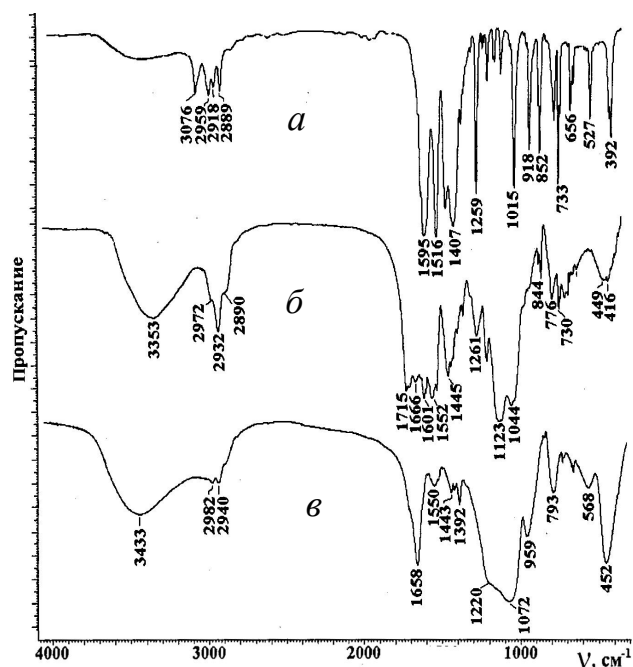


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ (а), $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}$ (б) и $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (в) в таблетках KBr.

который получен по приведенной методике, но без добавления комплекса лантанида, присутствуют следующие полосы: деформационные колебания связей O–Si–O и Si–O–Si проявляются в виде сигналов при 468 и 799 см^{-1} соответственно; симметричные и асимметричные колебания связей Si–O–Si — при 970 и 1088 см^{-1} . Кроме того, оставшиеся в структуре силикагеля гидроксильные группы, которые по стерическим причинам не подверглись дегидратации, приводят к возникновению полосы при 1639 см^{-1} (деформационные колебания Si–OH) и широкой полосы при 3459 см^{-1} (валентные колебания O–H). ИК-спектры готовых материалов содержат сигналы неорганической матрицы и комплекса (рис. 1, в). При этом положение полос β -дикетоната не претерпевает существенных изменений, что означает сохранение строения комплекса в гибридном материале.

Метод ФАВ-масс-спектрометрии не позволил зафиксировать пики молекулярных ионов триэтоксисилилзамещенных комплексов, что, вероятно, связано с их низкой летучестью в условиях проведения эксперимента. В то же время в масс-спектрах не наблюдались пики, соответствующие исходным комплексам, для которых ха-

рактен отрыв одного дикетонат-иона и 1,10-фенантролина с образованием положительно заряженных частиц $\text{LnL}_2\text{Фен}^+$ и LnL_2^+ ($\text{L} = \text{AA}, \text{BA}$). Более того, в спектрах отсутствовали сигналы с расщеплением, характерным для соединений $\text{Eu}(\text{III})$, который существует в виде двух приблизительно равнораспределенных изотопов ^{151}Eu и ^{153}Eu . То есть образующиеся продукты не способны к переходу в газовую фазу под действием бомбардировки быстрыми атомами из среды *m*-нитробензилового спирта, используемого в качестве матрицы.

Методами ЯМР-спектроскопии и тонкослойной хроматографии установлено, что оптимальное соотношение комплекс : изоцианат в синтезе составляет 1:6. Применение избытка кремнийсодержащего прекурсора связано с тем, что изоцианаты способны к образованию димерных, тримерных и олигомерных продуктов, которые менее реакционноспособны, чем исходные молекулы [18]. Высказанное предположение подтверждается данными масс-спектрометрии. В спектрах реакционной смеси как со стехиометрическим содержанием изоцианата, так и с его избытком наблюдались интенсивные сигналы с $m/z = 423, 469, 671, 715$, которые принадлежат димерным ($[\text{M}_2+2\text{H}-\text{CO}-\text{OEt}]^+$, $[\text{M}_2+3\text{H}-\text{CO}]^+$) и тримерным ($[\text{M}_3+2\text{H}-\text{CO}-\text{OEt}]^+$, $[\text{M}_3+3\text{H}-\text{CO}]^+$) частицам соответственно. В то же время пик исходного изоцианата ($m/z=247$) мало интенсивен. Следовательно, по данным масс-спектрометрии большая часть реагента переходит в инертную форму.

Проведенные на примере $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ синтезы показали, что в материалах, полученных как из реакционной среды, так и со стадией выделения комплекса, люминесцентные характеристики совпадают. Поэтому в дальнейшем материалы получали без выделения комплексов в твердом виде.

Для определения энергий синглетных и триплетных уровней в полученных системах были синтезированы лютетийсодержащие комплексы. Установлено, что синглетные и триплетные уровни $\text{Lu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ и $\text{Lu}(\text{BA})_3\text{Фен}$ находятся в области $22900-23300$ и $20400-20650 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Модификация комплексов кремнийсодержащими радикалами приводит к понижению возбужденных уровней на $200-300 \text{ см}^{-1}$, вероятно, вследствие увеличения степени делокализа-

ции электронной плотности в молекуле лиганда. Таким образом, энергетический зазор между триплетными и возбужденными уровнями иона $\text{Eu}(\text{III})$ (17270 (5D_0) и 19020 см^{-1} (5D_1)) составляет приблизительно $2900-3300$ и $1380-1630 \text{ см}^{-1}$, что является оптимальным для эффективного внутримолекулярного переноса энергии.

Спектры возбуждения $4f$ -люминесценции исходных комплексов европия состоят из широких полос в УФ-области ($250-370 \text{ нм}$), в которой происходит возбуждение как органических лигандов, так и самого иона европия (переходы $^7F_0 \rightarrow ^5L_6, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$) (рис. 2, *a*, кривая 1). В спектрах возбуждения модифицированных комплексов наблюдается снижение интенсивности *f-f*-полос, а

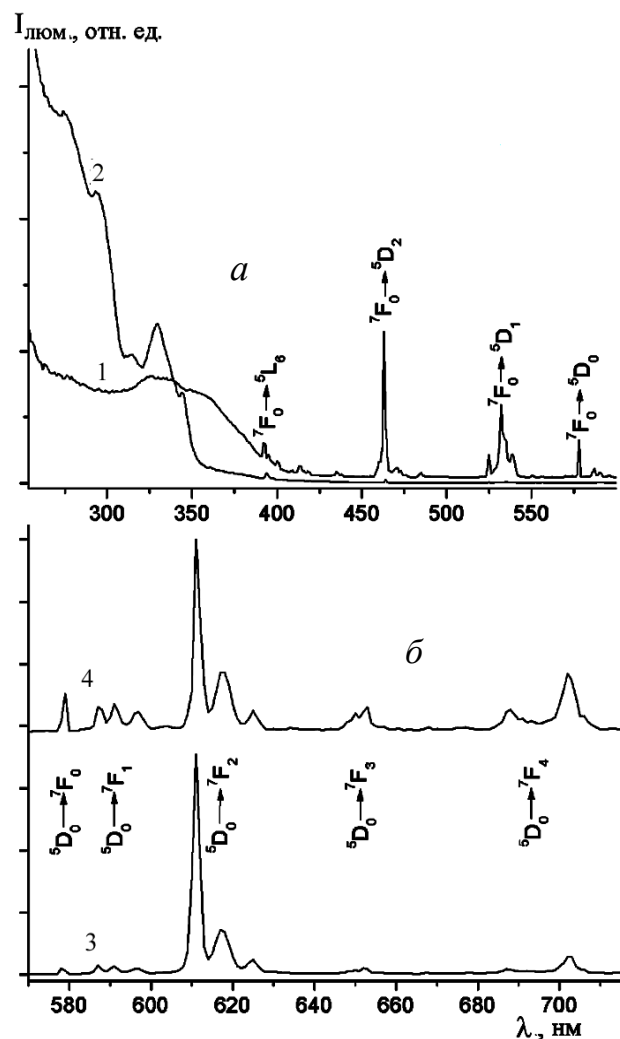


Рис. 2. Спектры возбуждения (*a*) и $4f$ -люминесценции (*b*) $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ (1, 3) и $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ (2, 4) при 298 К.

Спектрально-люминесцентные свойства европийсодержащих комплексов и материалов

Комплекс/материал	$\lambda_{\text{ex}}, \text{нм}$	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$A_r, \text{с}^{-1}$	τ_r	τ_{exp}	A_{tot}	A_{nr}	Φ_{Ln}	Φ_{ET}	Φ_{tot}^{**}	$I_{\text{отн}}$
				мкс		с^{-1}		%			
Eu(AA) ₃ Фен	325	10.07	722	1385	775	1290	568	56	66	37	16
Eu(AA-Si) ₃ Фен	274	8.85	582	1718	1100	909	327	64	63	40	68
Eu(AA) ₃ Фен/SiO ₂ *	271	5.58	440	2273	724	1381	941	32	75	24	87
Eu(AA-Si) ₃ Фен/SiO ₂ *	272	5.99	459	2179	859	1164	705	39	67	26	100
Eu(БА) ₃ Фен	362	12.61	869	1151	703	1422	553	61	77	47	45
Eu(БА-Si) ₃ Фен	363	12.92	1026	974	691	1447	421	71	68	48	41
Eu(БА) ₃ Фен/SiO ₂ *	365	12.16	817	1223	477	2096	1279	39	82	32	31
Eu(БА-Si) ₃ Фен/SiO ₂ *	365	12.89	862	1172	547	1828	966	47	74	35	33

* Значения приведены для материалов с содержанием комплекса 2 % мол.; ** значения квантовой эффективности получены при $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ нм}$.

также гипсохромное смещение и структурирование с появлением компонент при 270—274 и 290—292 нм, относящихся к переходам органической части комплекса, функционализированной триэтоксисилильными фрагментами (рис. 2,а, кривая 2).

В спектрах люминесценции комплексов Eu(AA-Si)₃Фен и Eu(БА-Si)₃Фен наблюдаются характерные полосы с максимумами в области 579, 588—596, 610—625, 650, 687—705 нм, соответствующие переходам с возбужденного уровня ⁵D₀ на подуровни основного мультиплета ⁷F_J (J=0-4) (рис. 2,б). При этом в спектрах исходных и модифицированных комплексов полоса сверхчувствительного перехода (⁵D₀ → ⁷F₂) расщеплена на три компоненты с $\lambda_{\text{макс}} = 611, 616-618 \text{ и } 624 \text{ нм}$. В спектре комплекса Eu(AA-Si)₃Фен (рис. 2,б, кривая 4) по сравнению с исходным происходит уменьшение вклада основного перехода ⁵D₀ → ⁷F₂. Соотношение интенсивностей электро-дипольного и магнитно-дипольного переходов $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ снижается с 10.07 до 8.85 (таблица), что связано с уменьшением вероятности излучательных переходов (A_r). В то же время в случае комплексов с бензоилацетоном наблюдается некоторое повышение соотношения $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ и вероятности A_r при введении кремнийсодержащих заместителей. Возможно, такие отличия объясняются наличием бензольных колец, которые экранируют излучающий центр от воздействия периферийных заместителей.

При замораживании до 77 К происходит ха-

рактерное для разнолигандных β-дикетонатов лантанидов расщепление полос люминесценции, что, согласно литературным данным [19], подтверждает реализацию координационного числа 8 ионом лантанида с образованием координационного полиэдра в виде искаженной квадратной антипризмы для всех исследуемых соединений.

Спектры возбуждения 4f-люминесценции ионов Eu(III) в гибридных материалах аналогичны исходным модифицированным комплексам. Спектры Eu(AA)₃Фен/SiO₂ и Eu(AA-Si)₃Фен/SiO₂ состоят из интенсивных полос в области 250—310 нм и полос при 330 и 345 нм с меньшей интенсивностью (рис. 3,а). В спектрах Eu(БА)₃Фен/SiO₂ и Eu(БА-Si)₃Фен/SiO₂ также присутствуют полосы в области 250—300 нм, но более интенсивной является полоса при 300—380 нм (рис. 3,б). Сравнивая спектры гибридных материалов, допированных ковалентно и нековалентно закрепленными комплексами, можно сказать, что наличие полос при 270—300 нм не зависит от способа иммобилизации в неорганической матрице и их положение практически не изменяется при переходе от АА к БА. Данные полосы присутствуют и в спектрах нековалентно иммобилизованных β-дикетонатов, описанных ранее [20]. Это позволяет предположить, что их возникновение связано с переносом энергии от неорганической матрицы, хотя нельзя исключить возможности возбуждения органических лигандов в данной области, поскольку расположение их энергетических уровней в составе материала может изменяться.

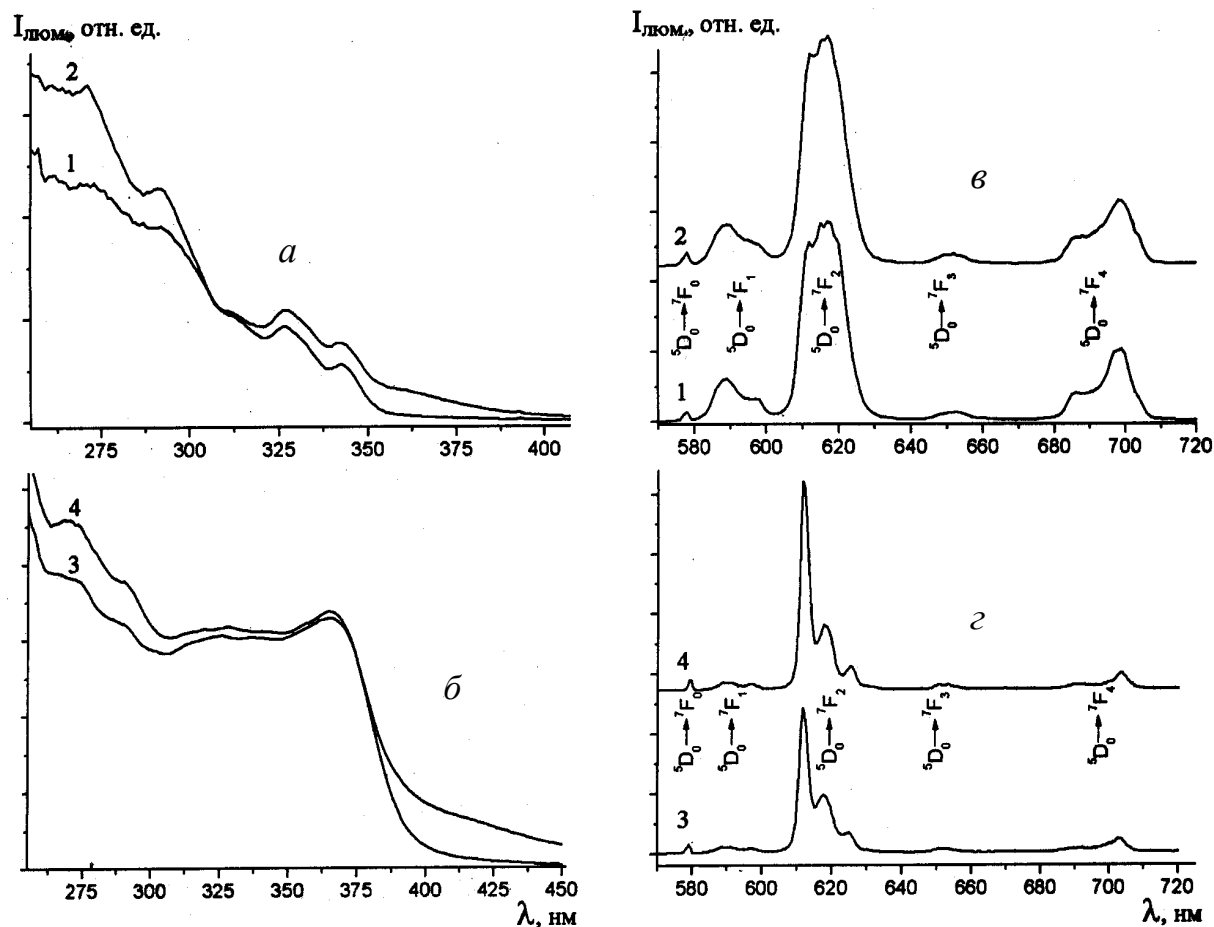


Рис. 3. Спектры возбуждения (*а, б*) и *4f*-люминесценции (*в, з*) $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (*1*), $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (*2*), $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (*3*), $\text{Eu}(\text{BA}-\text{Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ (*4*) при 298 К. Содержание комплексов в материалах — 2 % мол.

В спектрах *4f*-люминесценции силикагелей, содержащих ковалентно и нековалентно иммобилизованные β -дикетонаты европия, происходит значительное уширение линий по сравнению с исходными соединениями (рис. 3, *в, з*). Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с различным окружением молекул комплекса, а именно, расположением в пространстве функциональных групп неорганической матрицы — силоксановых и силанольных, размерами сформированной полости, которую занимает комплекс, и количеством адсорбированных молекул растворителей, находящихся внутри данных полостей. Такие изменения силоксановой матрицы во время сушки геля могут приводить к некоторой деформации координирующих лигандов [4–6], и, соответственно, его донорных атомов. Уширение полос в спектрах *4f*-люминесценции орга-

но-неорганических материалов по сравнению с исходными комплексами, наблюдаемое вследствие смещения донорных атомов, является неоднородным. Замораживание образцов силикагелей до 77 К не позволило получить более разрешенные спектры, что подтверждает существование неоднородного уширения. Однако, несмотря на возможное неравноценное положение излучающих центров в материалах, во всех случаях были получены кривые затухания люминесценции, которые описываются одноэкспоненциальной зависимостью (таблица). Таким образом, указанные различия в локальном окружении затрагивают внешнюю координационную сферу, однако координационный узел β -дикетонатов европия сохраняется при переходе от комплексов к материалам.

Следует отметить, что в спектрах люминесценции силикагелей на основе ацетилацетона-

тов Eu(III) (рис. 3,в) наблюдается более существенное уширение полос по сравнению с бензоилацетонатами (рис. 3,з). При этом для первых соотношении сигналов $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ уменьшается практически в два раза по сравнению с соответствующими значениями для исходных комплексов — до 5.58–5.99 (таблица). Для бензоилацетонатов данное соотношение практически не изменяется по сравнению с исходными комплексами и составляет 12.13–12.89. Более существенные изменения спектральных характеристик в случае ацетилацетонатных комплексов по сравнению с бензоилацетоном подтверждает высказанное ранее допущение об экранировании координационного центра бензольными заместителями, что, вероятно, приводит к снижению влияния деформации силоксановой матрицей координационного полиэдра лантанида.

Чтобы установить влияние концентрации излучающих комплексов на люминесцентные характеристики материалов, были синтезированы и исследованы композиты с различным содержанием комплексов $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ и $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ (рис. 4). Область линейной зависимости интенсивности люминесценции от молярной доли комплекса в материале наблюдается в интервале концентраций от 0 до 0.25 % мол. (рис. 4, вставка). При дальнейшем повышении концентрации (0.5–1.5 % мол.) заметного изменения интенсивности люминесценции в обеих сериях обнаружено не было. Повышение концентрации до 2 % мол. приводит к тому, что в случае материалов, содержащих нековалентно закрепленный комплекс $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$, наблюдается концентрационное тушение. Вероятно, при возрастании содержания комплексов происходит образование ассоциатов комплексных частиц, взаимодействие между которыми может привести к безызлучательной дезактивации возбужденного состояния иона европия. В случае модифицированных комплексов интенсивность люминесценции практически не изменяется в широком диапазоне концентраций (до 2 % мол.). Можно предположить, что это связано с более равномерным распределением $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ в полученных материалах за счет наличия кремнийсодержащего заместителя, который, согласно литературным данным, участвует в процессах гидролиза и сополиконденсации с тетраэтилортосиликатом и впослед-

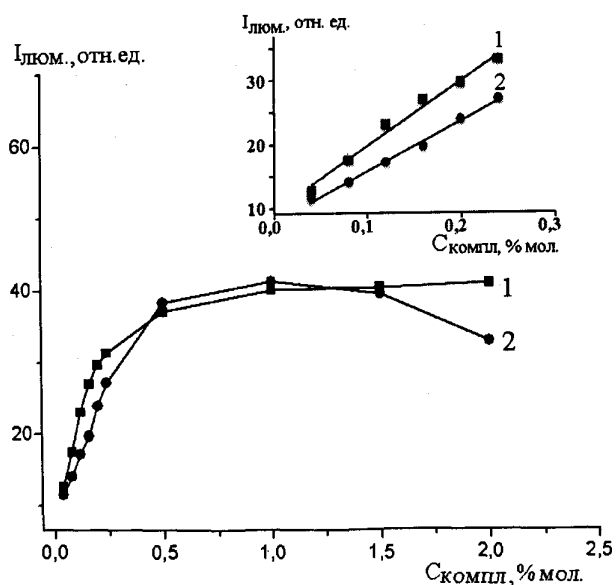


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции материалов от содержания комплексов $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ (1) и $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ (2): 1 — $y = 10237x + 945.4$, $R^2 = 0.985$; 2 — $y = 7854.3x + 784.4$, $R^2 = 0.9938$.

ствии встраивается в неорганическую матрицу.

Благодаря полученным значениям времен жизни и интегрированию спектров люминесценции были рассчитаны вероятности излучательных (A_r) и безызлучательных (A_{nr}) переходов с возбужденного уровня 5D_0 иона Eu(III), а также значения внутренних квантовых выходов, которые не учитывают процессы возбуждения и переноса энергии (таблица). Модифицированные комплексы $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ и $\text{Eu}(\text{BA}-\text{Si})_3\text{Фен}$ характеризуются пониженными значениями безызлучательных переходов по сравнению с исходными комплексами в 1.3–1.7 раза. Снижение A_{nr} , в частности, может быть следствием удаления кристаллизационных молекул растворителей, присутствующих в исходных комплексах. При переходе от немодифицированных комплексов к гибридным материалам на их основе наблюдается увеличение A_{nr} , вызванное большим количеством гидроксильных силанольных групп, дезактивирующих возбужденное состояние иона Eu(III). Так, например, для ацетилацетоната происходит возрастание A_{nr} с 568 до 941 с^{-1} . Модификация комплексов кремнийсодержащим фрагментом приводит к снижению этого параметра в силикагеле $\text{Eu}(\text{AA}-\text{Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ до 705 с^{-1} , что

объясняется возросшей гидрофобностью полученных соединений и возможным увеличением жесткости комплекса вследствие ограничения C–H-, C–O-колебаний. Аналогично, при переходе от $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}$ к $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ A_{nr} возрастает с 553 до 1279 с^{-1} , а использование модифицированного комплекса снижает этот параметр до 966 с^{-1} .

В таблице приведены значения квантового выхода переноса энергии на ион лантанида (Φ_{ET}), внутреннего квантового выхода лантанида (Φ_{Ln}) и квантовой эффективности (Φ_{tot}). Первая величина отражает процессы возбуждения неорганической матрицы и органических лигандов, интеркомбинационную конверсию (переход из синглетного в триплетное состояние) и перенос энергии с триплетного уровня на возбужденный уровень лантанида. Вторая — зависит исключительно от процессов излучательной и безызлучательной релаксации возбужденного уровня самого иона f -металла. Квантовая эффективность является произведением данных величин. Как в случае ацетилацетоната, так и бензоилацетоната внутренние квантовые выходы ионов $\text{Eu}(\text{III})$ снижаются при переходе от комплексов к силикагелям, что связано с возросшими безызлучательными потерями энергии. Однако в материалах с ковалентным закреплением комплексов этот параметр на 10–15 % выше по сравнению с материалами, где оно отсутствует. Эффективность переноса энергии во всех системах находится в пределах 63–82 %. Таким образом, квантовая эффективность изменяется аналогично внутренним квантовым выходам $\text{Eu}(\text{III})$ и составляет 24–26 % для материалов на основе ацетилацетонатов и 32–35 % — на основе бензоилацетонатов.

Сравнивая интенсивность люминесценции исходных комплексов и полученных материалов, следует отметить, что, несмотря на значительное снижение содержания ионов-излучателей в силикагелях, интенсивность люминесценции $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ составляет до 73 % от исходного $\text{Eu}(\text{BA-Si})_3\text{Фен}$, а в случае $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Фен}/\text{SiO}_2$ происходит приблизительно шестикратное увеличение интенсивности, по сравнению с $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Фен}$ за счет одновременного переноса энергии с органического лиганда и неорганической матрицы. Возрастание интенсивности в случае ацетилацетонатов, вероятно, связано с тем, что зна-

чения интегральной интенсивности люминесценции во многом зависят от ширины спектральных линий. Наблюдаемые различия в уширениях линий в спектрах люминесценции ацетилацетонатов и бензоилацетонатов европия при введении их в состав гибридных материалов наблюдалось также ранее [20]. Причина данных явлений в настоящий момент однозначно не установлена и является предметом последующих исследований.

ВЫВОДЫ. Разработан новый подход к получению органо-неорганических материалов с ковалентно закреплёнными β -дикетонатами лантанидов, основанный на функционализации смешанолигандного комплекса с 1,10-фенантролином. При этом исключается необходимость получения безводных комплексов лантанидов, и атака изоцианатной группы происходит селективно по метиновому атому углерода. Определено оптимальное соотношение исходного комплекса и кремнийорганического прекурсора (1:6) для замещения по всем трем β -дикетонатным фрагментам, что позволило предложить методику синтеза гибридных материалов без стадии выделения промежуточных продуктов. Для полученных композитов зарегистрирована 4f-люминесценция ионов европия с высокой квантовой эффективностью. Установлено, что оптимальное содержание комплекса в материалах составляет 0.5–1.0 % мол. Показано, что ковалентное закрепление приводит к возрастанию квантовой эффективности материалов на 10–15 %, что связано со снижением безызлучательных потерь энергии. Полученные модифицированные комплексы, в отличие от исходных, обладают высокой растворимостью в используемых для золь-гель синтеза системах растворителей, что дает возможность получать материалы с более высоким их содержанием.

РЕЗЮМЕ. Вперше проведено модифікацію триалкоксисилільними замісниками різнолігандних комплексів лантанідів ($\text{Ln} = \text{Eu}(\text{III}), \text{Lu}(\text{III})$) з β -дикетонами (ацетилацетоном і бензоїлацетоном) та 1,10-фенантроліном. З використанням золь-гель методу синтезовано нові люмінесцентні органо-неорганічні матеріали на основі діоксиду силіцію, що містять ковалентно закріплені комплекси лантанідів. Проаналізовано спектрально-люмінесцентні властивості отриманих сполук і композитів у взаємозв'язку з будовою лігандів, умовами синтезу і складом матеріалів.

SUMMARY. Modification of lanthanide (Ln = Eu(III), Lu(III)) ternary complexes with β -diketones (acetylacetonate, benzoylacetonate) and 1,10-phenanthroline by trialkoxysilyl substituents was carried out for the first time. New silica-based organic-inorganic luminescent materials containing covalently grafted lanthanide complexes were obtained by means of a sol-gel method. The spectral-luminescent properties of these compounds and composites in relation with the structure of ligands, synthesis conditions and composition of materials were analyzed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов* / Под ред. В.И.Спицына. -М.: Наука, 1978.
2. *β -Дикетонаты металлов* / Под ред. В.И.Спицына. -М.: Наука, 1978.
3. *Binnemans K.* // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. -2005. -**35**. -P. 107—272.
4. *Binnemans K.* // Chem. Rev. -2008. -**109**, № 9. -P. 4283—4374.
5. *Yan B.* // RSC Advances. -2012. -**2**, № 25. -P. 9304—9324.
6. *Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z. et al.* // Chem. Soc. Rev. -2011. -**40**, № 2. -P. 536—549.
7. *Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris J.C.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 23. -P. 5117—5125.
8. *Nazarov M., Noh D.Y., Sohn J., Yoon C.* // J. Solid State Chem. -2007. -**180**, № 9. -P. 2493—2499.
9. *Justel T., Krupa J.-C., Wiechert D.U.* // J. Luminescence. -2001. -**93**, № 3. -P. 179—189.
10. *Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z.* // Adv. Mater. -2009. -**21**, № 5. -P. 509—534.
11. *de Sa' G.F., Malta O.L., de Mello Donega C.* // Coord. Chem. Rev. -2000. -**196**, № 1. -P. 165—195.
12. *Ambili R.D.B., Biju S., Reddy M.L.* // J. Mater. Chem. -2009. -**19**, № 42. -P. 7976—7983.
13. *Li Y.-Y., Yan B., Guo L.* // J. Fluorescence. -2011. -**22**, № 2. -P. 729—736.
14. *Guo L., Yan B., Liu J.-L. et al.* // Dalton Trans. -2011. -**40**, № 3. -P. 632—638.
15. *DeOliveira E., Neri C.R., Serra O.A., Prado A.G.* // Chem. Mater. -2007. -**19**. -P. 5437—5442.
16. *Семенов В.В., Золотарёва Н.В., Клапицина Л.Г. и др.* // Журн. общ. химии. -2009. -**79**, № 9. -С. 1447—1455.
17. *Семенов В.В., Золотарёва Н.В., Лопатин М.А., Домрачев Г.А.* // Там же. -2010. -**80**, № 9. -С. 1439—1442.
18. *Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И.* // Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетероизоцианатов. -Киев: Наук. думка, 1987.
19. *Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С.* Спектры люминесценции европия. -М.: Наука, 1974.
20. *Strek W., Sokolnicki J., Legendziewicz J. et al.* // Optical Mater. -1999. -**13**, № 1. -P. 41—48.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.04.2014