

УДК 543.372 : 541.183 : 546.65

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

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ Tb³⁺ С ДИЭФИРАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Исследованы условия образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений Tb³⁺ с новыми спейсерированными реагентами — диэфирами алифатических дикарбонных кислот. Установлена оптимальная длина спейсера (–CH₂–)_n, где n = 3, 4, при которой наблюдаются наиболее высокие значения интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции комплексов Tb³⁺. Изучено влияние на люминесценцию этих соединений Tb³⁺ тушащего действия ионов Ho³⁺ и Cu²⁺. Проведено сравнение люминесцентных характеристик комплексов со спейсерированными (бифункциональными) лигандами и монофункциональным — метиловым эфиром 2,4-дигидроксibenзойной кислоты.

Ключевые слова: спейсерированные лиганды, комплексы тербия, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ. Узкополосная люминесценция, обеспечивающая “чистоту” цвета (красного в случае европия, зеленого — тербия, голубого — тулия), вызывает к комплексным соединениям лантанидов (Ln) неослабевающий интерес в связи с использованием их в качестве излучающих слоев в OLED-устройствах [1–3], люминесцентных сенсоров [4], биологических меток [5, 6] и пр. С целью увеличения люминесценции Ln³⁺ длительное время применяют введение в молекулу комплекса второго лиганда — органического основания, способствующего не только снижению или устранению влияния ОН-осцилляторов (в частности, молекул воды), входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, но и дополнительному донированию энергии возбуждения центральному иону [7]. Альтернативным является синтез реагентов, содержащих два и более координационных узла, способных к взаимодействию с ионами Ln³⁺. В этих случаях возможно образование полимерных соединений, в которых молекулы комплекса могут быть объединены сетью водородных связей с атомами азота и кислорода лиганда, а также внутрисферных молекул растворителей (H₂O, EtOH) [8].

Описаны полимерные комплексы Nd³⁺ с бифункционализированными лигандами, состоящими из двух пиридин-2,6-дикарбонных групп, связанных в 4-положении оксиэтиленовыми спейсерами [9]. Авторами работы [10] получены светотрансформирующие полимерные материалы на основе разнолигандных карбок-

силатов Eu³⁺ и антралиновой кислоты, обладающие интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Отмечается полимерная природа пикратных комплексов Ln³⁺ с *o*-бензилсульфинилметилбензоатом [11] и с ацилпиразолонами [8]. Новые лантанидные координационные полимеры с бензойной кислотой описаны также в работах [12, 13]. Высокая степень переноса энергии возбуждения от бензоат-аниона к иону Ln³⁺ дает основание предполагать возможность наблюдения высокоинтенсивной люминесценции в комплексах с лигандами, включающими две кислотные группировки.

Цель работы — синтез диэфиров алифатических дикарбонных кислот, содержащих два координационных центра, исследование условий образования и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов Tb³⁺ с ними в отсутствие и в присутствии катионов *d*- и *f*-элементов.

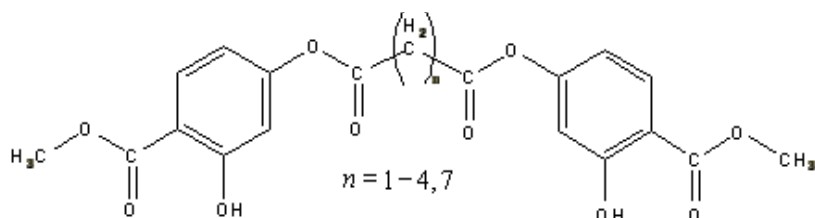
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Диэфиры алифатических дикарбонных кислот, содержащие два координационных центра, формула которых представлена ниже, получали этерификацией дикарбонных кислот 2,4-дигидрокси-1-метокси-карбонилбензолом по карбодимидному способу в присутствии 4-N,N-диметиламинопиридина [14–16].

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методами ЯМР Н¹-спектроскопии и масс-спектрометрии. Исходные 1·10⁻² М растворы их готовили растворением точных на-

Т а б л и ц а 1

Характеристики спейсерированных соединений на основе дикарбоновых алифатических кислот

Соединение	$n(-CH_2-)$	$T = 293 \text{ К}$		$T = 77 \text{ К}$		$E_{T_1}, \text{ см}^{-1}$
		$\lambda_{\text{возб}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{возб}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{ нм}$	
1,1-бис-(4-метокси-3-гидроксифеноксикарбонил)метан (L1)	1	292	430	290	407	24570
1,2-бис-(4-метокси-3-гидроксифеноксикарбонил)этан (L2)	2	290	440	283	416	24040
1,3-бис-(4-метокси-3-гидроксифеноксикарбонил)пропан (L3)	3	307	450	307	435	22990
1,4-бис-(4-метокси-3-гидроксифеноксикарбонил)бутан (L4)	4	290	444	283	411	24330
1,7-бис-(4-метокси-3-гидроксифеноксикарбонил)гептан (L7)	7	300	440	325	455	21980



весок в ацетонитриле. Растворы $1 \cdot 10^{-1}$ М дополнительных реагентов: 1,10-фенантролина (Фен), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и трифенилфосфиноксида (ТФФО) марки Aldrich получали растворением их точных навесок в этаноле. Исходные растворы хлоридов Ln^{3+} ($1 \cdot 10^{-1}$ М) готовили, растворяя их оксиды (99.99 %) в HCl (х.ч.) с дальнейшим удалением избытка кислоты и растворением остатка бидистиллятом до нужного объема. Точную концентрацию Ln^{3+} устанавливали титрованием стандартным раствором трилона Б с индикатором арсеназо I. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы получали из 0.1 М растворов уксусной кислоты и аммиака, контроль pH осуществляли с использованием pH-метра-милливольтметра pH-150МА. Растворы комплексов готовили смешиванием раствора соли Tb^{3+} , лиганда, буферного раствора с соответствующим значением pH и оставляли на 20–30 мин.

Спектры возбуждения и люминесценции лигандов и комплексов Tb^{3+} с ними регистрировали на флуориметре Fluorolog FL3-22 (HORIBA

Jobin-Yvon Inc., Франция) с безозоновой ксеноновой лампой (450W) и детектором R928P в области 270–650 нм. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} также записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Санкт-Петербург) с фотомножителем ФЭУ-79. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светофильтром УФС-2 излучение с λ 313 и 365 нм. Значения энергии триплетных уровней реагентов рассчитывали по спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{3+} с ними [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В табл. 1 представлены характеристики синтезированных спейсерированных реагентов. Высокие значения энергии триплетных уровней этих реагентов (21980 – 24570 см^{-1}) свидетельствуют о возможности в комплексах переноса энергии возбуждения от них к иону Tb^{3+} на его излучающий уровень 5D_4 , энергия которого ниже и равна 20500 см^{-1} . Поскольку фотолюминесценция определяется поглощательной способностью лиганда, были исследованы спектры возбуждения и люминесценции лигандов и комплексов Tb^{3+} с ними (рис. 1). Как видно из приведенных спектров, в комплексах со спейсерированными лигандами ионы Tb^{3+} проявляют интенсивную люминесценцию, которая возрастает по мере удлинения цепи спейсера. Наблюдаемое расщепление полос как соответствующей сверхчувствительному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ на две с максимумами при 542 и 545 нм,

Т а б л и ц а 2

Интенсивность люминесценции, относительный квантовый выход и время жизни люминесценции комплексов Tb³⁺ со спейсерированными лигандами ($C_{Tb}=2.5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Lig}=1.25 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda_{возб}=336$ нм)

Комплекс Tb ³⁺ с лигандом (n(-CH ₂ -))	рН _{обр}	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.					Σ	ϕ , %	τ , мкс
		$\lambda_{\text{люм}}$, нм							
		487	544	582	620				
L1 (n = 1)	8.0	16	28	13	1	58	1.18	390	
L2 (n = 2)	8.0	523	1826	319	180	2848	2.77	723	
L3 (n = 3)	8.5	13031	43521	7465	3943	67960	21.36	1026	
L4 (n = 4)	8.5	15382	50150	9036	4721	79289	21.32	937	
L7 (n = 7)	8.5	13118	42624	7623	4095	67460	14.07	734	

П р и м е ч а н и е. Стандарт — раствор сульфата хинина: $C_{Ст} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (в 0.5 М H₂SO₄); $\phi = 55$ %.

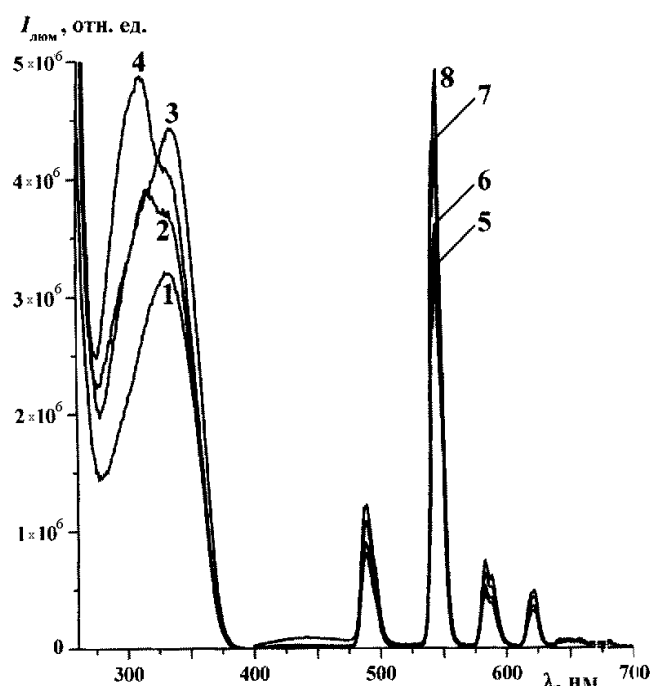


Рис. 1. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}}=545$ нм) (1–4) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=336$ нм) (5–8) комплексов Tb³⁺ с лигандами: 1, 5 — L2; 2, 6 — L3; 3, 7 — L4 и 4, 8 — L7. $C_{Tb}=5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Lig}=2.5 \cdot 10^{-5}$ М; рН 8.5.

так и полосы, соответствующей переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, на две с максимумами при 583 и 588 нм, свидетельствует об искажении симметрии координационного полиэдра. Определение состава комплексов в растворах показало соотношение компонентов Tb³⁺: Lig=2:3. Это позволило предположить возможность образования полимер-

ных комплексов. Исследование, проведенное для комплекса Tb³⁺ с L4, выделенного в твердом виде [16], подтвердило это предположение.

В табл. 2 приведены значения рН образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Tb³⁺ со спейсерированными лигандами. Относительный квантовый выход люминесценции определяли методом сравнения со стандартом (сульфат хинина), расчет — по формуле:

$$\phi_{\text{образца}} = \frac{\Sigma_{\text{образца}}}{\Sigma_{\text{стандарта}}} \cdot 0.55 \cdot \frac{A_{\text{стандарта}}}{A_{\text{образца}}}$$

где Σ — интегральная интенсивность люминесценции; A — поглощение; 0.55 — ϕ стандарта.

При сопоставлении значений интегральной интенсивности (Σ), квантового выхода (ϕ) и времени жизни (τ) люминесценции в ряду комплексов Tb³⁺ с лигандами L1–L4 и L7 видно, что по мере удлинения спейсера от одной до трех-четырех CH₂-групп значения основных люминесцентных характеристик возрастают, но с дальнейшим увеличением длины спейсера до n=7 они снижаются.

Несмотря на заметную разницу в интенсивности люминесценции растворов комплексов Tb³⁺ с исследуемыми лигандами, в случае L3, L4 и L7 значения квантовых выходов люминесценции близки, исключения составляют комплексы с L1 и L2 с наиболее короткими спейсерами, квантовые выходы комплексов Tb³⁺ с которыми существенно ниже. Самым низким квантовым выходом и временем жизни люминесценции характеризуется комплекс с реагентом L1.

С целью увеличения люминесцентных характеристик комплексов, которые снижаются за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения на высокочастотные колебания ОН-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, используют органические растворители [7]. Было установлено, что такие растворители, как этанол, 1,4-диоксан, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид при низких концентрациях их в растворе (5–20 % об.) увеличивают люминесценцию комплексов, а при высоких (до 75 % об.) снижают ее в результате разрушения комплекса.

Известно, что введение в комплексы Ln^{3+} вторых лигандов — органических оснований, таких как Фен, ТОФО, ТФФО и др., в большинстве случаев приводит к увеличению их интенсивности люминесценции, в том числе трис-хелатов [7]. Однако при введении их в комплексы Tb^{3+} со спейсерированными лигандами только в случае ТОФО наблюдается возрастание люминесценции в 1.3 раза, а другие либо не влияют, либо тушат ее (табл. 3).

Наличие двух координационных узлов в синтезированных реагентах предполагает возможность координации с ними не только ионов Tb^{3+} , но и катионов других лантанидов или d -элементов, которые в той или иной степени будут влиять на $4f$ -люминесценцию. Как известно, ионы Tb^{3+} , благодаря высокой энергии излучающего уровня 5D_4 ($E = 20500 \text{ см}^{-1}$), могут выступать в роли сенсibilизатора люминесценции Eu^{3+} в случае смешанных комплексов с органическими реагентами в растворах [17, 18] и полимерных матрицах [19]. На примере комплекса с L3 была проверена возможность сенсibilизации люминесценции Eu^{3+} , который в соединении с этим лигандом люминесценцию не проявляет (рис. 2). Ионы Tb^{3+} с высокорасположенного уровня 5D_4 передают энергию возбуждения Eu^{3+} , резко увеличивая его люминесценцию (кривая 1). Так же резко при двукратном избытке ионы Eu^{3+} тушат люминесценцию Tb^{3+} (кривая 2). Тушителями люминесценции Tb^{3+} могут быть также ионы других f -элементов с низко расположенными излучающими уровнями (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) [7]. Влияние ионов Ho^{3+} с ниже-

Т а б л и ц а 3

Интенсивность люминесценции комплексов Tb^{3+} со спейсерированными лигандами в отсутствие (I_0) и в присутствии (I) вторых лигандов (I/I_0 — изменение ее в n раз; $C_{\text{Tb}} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{\text{Lig}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Фен, ТОФО, ТФФО}} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$)

Комплекс Tb^{3+} с Lig	I_0	I , отн.ед.			I/I_0		
		Фен	ТФФО	ТОФО	Фен	ТФФО	ТОФО
L2	69	47	36	93	0.68	0.52	1.34
L3	91	67	97	95	0.74	1.07	1.04
L4	137	128	138	177	0.94	1.01	1.29
L7	126	95	133	85	0.75	1.06	0.67

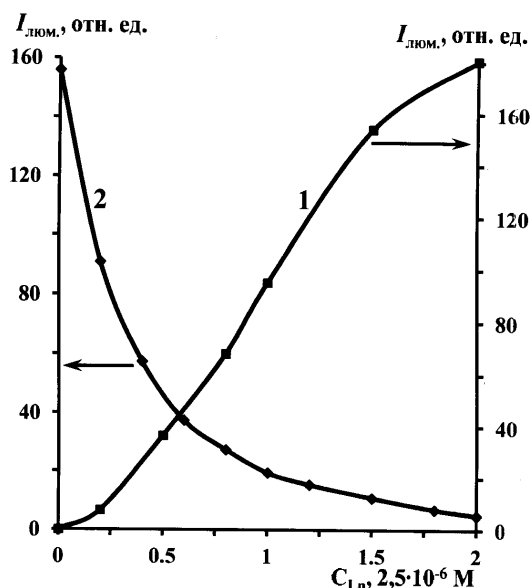


Рис. 2. Изменение интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} с L3 (1) и Tb^{3+} с L3 (2) в присутствии переменных количеств Tb^{3+} (1) и Eu^{3+} (2). $C_{\text{Tb, Eu}} = 2.5 \cdot 10^{-6}$, $C_{\text{L3}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{AN}} = 10\%$; pH 8.5; $\lambda_{\text{люм}}(\text{Tb}^{3+}) = 544$, $\lambda_{\text{люм}}(\text{Eu}^{3+}) = 618 \text{ нм}$.

расположенным излучающим уровнем ($E_{5S_2} = 18480 \text{ см}^{-1}$) было исследовано как при одновременном с ионами Tb^{3+} комплексообразования ($\text{Tb}^{3+} + \text{Ho}^{3+} + \text{Lig} + \text{буфер}$), так и при добавлении Ho^{3+} к раствору комплекса ($\text{Tb}^{3+} + \text{Lig} + \text{буфер} +$ спустя 20 мин Ho^{3+}). Из приведенных на рис. 3 графиков видно резкое снижение люминесценции ионов Tb^{3+} в присутствии уже небольших концентраций ионов Ho^{3+} и до соотношения $\text{Tb}^{3+} : \text{Ho}^{3+} = 1:1$. Из графиков в координатах Штерна–Фольмера следует, что степень тушения люминесценции Tb^{3+} при одновременном с ионами

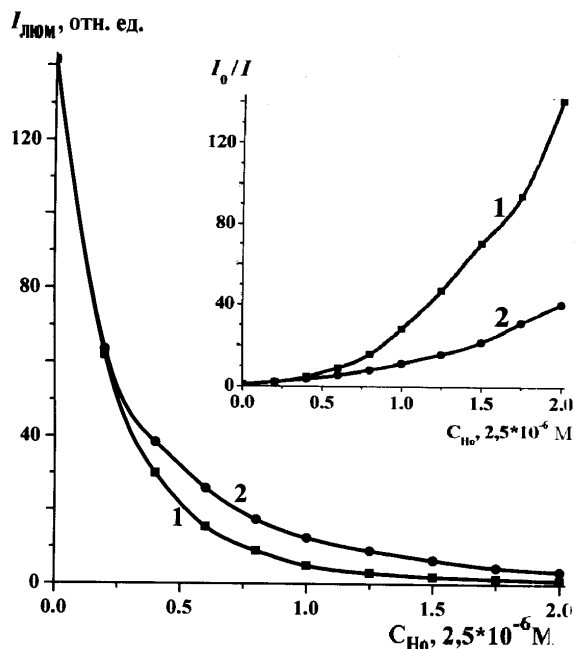


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+} с L3 от концентрации ионов Ho^{3+} при совместном комплексообразовании (1) и при добавлении Ho^{3+} к раствору комплекса Tb^{3+} (2). Здесь и на рис 4: на вставках — то же в координатах Штерна–Фольмера; $C_{Tb} = 2.5 \cdot 10^{-6}$, $C_{L3} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; pH 8.5; $\lambda_{люм} = 544$ нм.

Ho^{3+} комплексообразованию значительно выше, чем при введении ионов Ho^{3+} в раствор уже образовавшегося комплекса Tb^{3+} .

Известно, что ионы *d*-металлов также тушат люминесценцию лантанидов. Наиболее эффективными тушителями люминесценции являются ионы Cu^{2+} [20, 21].

На рис. 4 приведены графики изменения интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+} с L3 в отсутствие и в присутствии переменных концентраций ионов Cu^{2+} в растворе. Из них следует, что при двукратном избытке ионов Cu^{2+} интенсивность люминесценции Tb^{3+} снижается в 16 раз. Возможность координации ионов Cu^{2+} проверена на примере комплекса с L3. В спектре поглощения наблюдается снижение оптической плотности лиганда в присутствии ионов Cu^{2+} .

Наибольший интерес представляло сравнение люминесцентных характеристик ϕ и τ для комплексов Tb^{3+} со спейсерованными (бифункциональными) лигандами и соединения Tb^{3+} с монофункциональным лигандом — метиловым

эфиром 2,4-дигидроксibenзойной кислоты (МЭДГБК). Найдено, что время жизни τ , мкс люминесценции комплексов Tb^{3+} с L2, L4 и L7 — в 1.5 раза, а комплекса с L4 — почти в 4 раза выше τ соединения $Tb(MЭДГБК)_3$. Квантовый выход люминесценции комплексов Tb^{3+} с L3 и L4 в 2.5

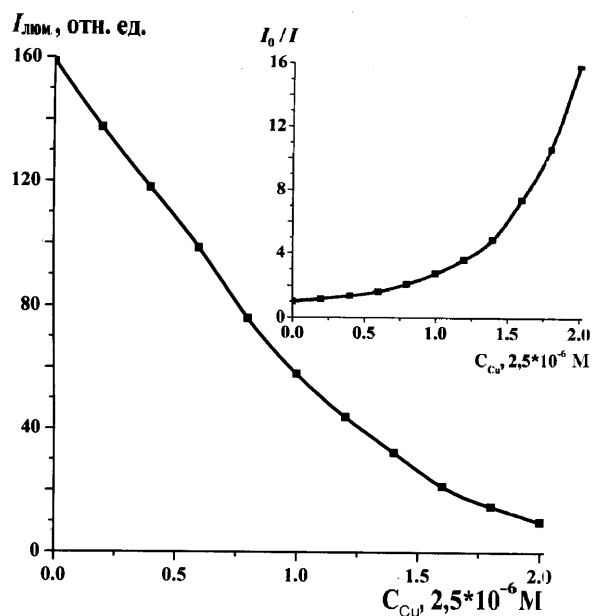


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+} с L3 от концентрации в растворе ионов Cu^{2+} .

раза выше его значения для $Tb(MЭДГБК)_3$.

ВЫВОДЫ. Найденные значения квантового выхода и времени жизни люминесценции комплексов Tb^{3+} с бифункциональными лигандами L3 и L4, содержащими в спейсере 3 и 4 метиленовых группы, в 2.5 и 4 раза соответственно превышают значения этих характеристик комплекса Tb^{3+} с монофункциональным лигандом — метиловым эфиром 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. При этом, однако, сохраняется действие на люминесценцию комплексов Tb^{3+} элементов-тушителей — *d*- и *f*-металлов.

РЕЗЮМЕ. Показано доцільність синтезу спейсерованих реагентів для спостереження інтенсивної люмінесценції як іонів Tb^{3+} , так й інших лантанідів. Встановлено, що велику роль відіграє довжина спейсера, яка зв'язує координаційні центри.

Ключові слова: спейсеровані ліганди, комплекси тербію, люмінесценція.

SUMMARY. Received data were showing expediency of spacers synthesis for observation intensive luminescence as Tb³⁺ ion, as other lanthanides. It was established that the spacer length, connected coordination centers, has an important role.

Keywords: spacers, terbium complexes, luminescence.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. Binnemans K. // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 9. -Р. 4283—4374.
3. Kido J., Okamoto Y. // Ibid. -2002. -**102**, № 6. -Р. 2357—2368.
4. Keefe M.H., Benkstein K.D., Hupp J.T. // Coord. Chem. Rev. -2000. -**205**, № 1. -Р. 201—228.
5. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // New J. Chem. -2011. -**35**, № 6. -Р. 1165—1176.
6. Gordon W.O., Carter J.A., Tissue B.M. // J. Lumin. -**108**. -№ 1—4. -Р. 339—342.
7. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
8. Белоусов Ю.А., Уточникова В.В., Кузнецов С.С. и др. // Координац. химия. -2014. -**40**, № 9. -С. 543—549.
9. Vermonden T., Van Steenberghe M.J., Besseling N.A.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2004. -**126**, № 48. -Р. 15802—15808.
10. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, № 11. -С. 1874—1877.
11. Umeda K., Isolani P.C., Zaim M.H. et al. // J. Alloys Compd. -2002. -**344**, № 1—2. -Р. 80—82.
12. Sun C.-Y., Zheng X.-J., Chen X.-B. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2009. -**362**, № 2. -Р. 325—330.
13. Qu Y., Ke Y., Lu S. et al. // J. Mol. Struct. -2005. -**734**, № 1—3. -Р. 7—13.
14. Neises B., Steglich W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1978. -**17**, № 7. -Р. 522—524.
15. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. -М.: Мир, 1972.
16. Желтвай И.И., Мешикова С.Б., Новикова Н.С. и др. // Журн. общ. химии. -2014. -**84**, № 10. -С. 1717—1724.
17. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 9. -С. 769—789.
18. Кононенко Л.И., Дробязко В.Н., Полуэктов Н.С. // Опт. и спектр. -1972. -**32**, № 2. -С. 312—316.
19. Li Q., Li T., Wu J. // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**, № 49. -Р. 12293—12296.
20. Barja B., Baggio R., Garland M.T. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -**346**. -Р. 187—196.
21. Cano-Raya C., Ramos M.D.F., Vallvey L.F.C. et al. // Appl. Spectr. -2005. -**59**, № 10. -Р. 1209—1216.

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

Поступила 25.06.2015