

УДК 535.37:541.49:546.661:546.663

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ С 1-АЦИЛ-3,5- ДИМЕТИЛПИРАЗОЛАМИ

Мешкова С.Б., Тополова З.М., Шутьгин В.Ф., Абхаирова С.В.

Описаны результаты исследования гетеролигандных комплексов ацетилацетоната тербия (III) и теноилтрифторацетилацетоната европия(III) с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами. Обнаружено, что образование комплекса теноилтрифторацетоната европия с диацилпиразолом азелаиновой кислоты приводит к 20-30 кратному увеличению интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: тербий (III), европий(III), β -дикетонаты, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших прикладных задач современной координационной химии является поиск новых материалов, пригодных для конструирования тонкопленочных фото- и электролюминесцентных материалов [1, 2]. Можно выделить два класса комплексов лантанидов (Ln), которые интенсивно изучаются с целью решения данной задачи: координационные соединения оптически неактивных металлов, в которых люминесценция вызвана органическими лигандами, и координационные соединения, в которых активным центром люминесценции является катион металла.

В подходящей паре металл-лиганд должны выполняться следующие условия: энергия резонансного уровня лантанида должна быть ниже, чем энергия триплетного состояния лиганда, чтобы вероятность перехода с его триплетного уровня на резонансный уровень Ln была высокой; вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня лантанида должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода.

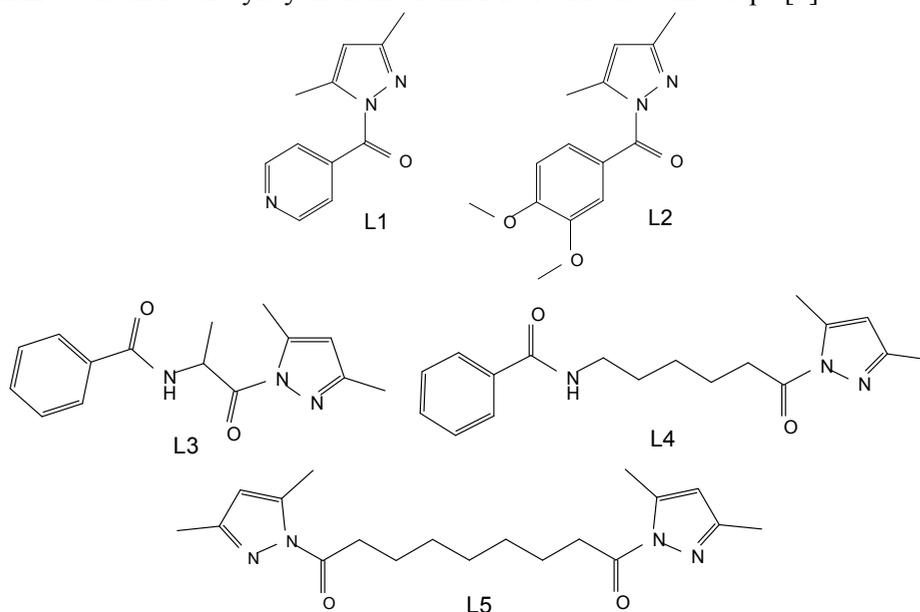
С учетом этого катионы лантанидов можно разделить на три группы:

1. Ионы La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , которые не имеют электронных переходов в видимой и близкой инфракрасной областях спектра.
2. Ионы Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , которые получают энергию от триплетных уровней лиганда, но относительно слабо люминесцируют вследствие безызлучательных потерь энергии.
3. Ионы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} , которые в комплексах проявляют интенсивную ионную люминесценцию со слабой молекулярной флуоресценцией и фосфоресценцией.

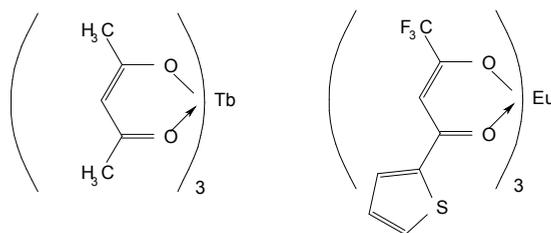
Длительное время основное внимание уделяется координационным соединениям европия(III) и тербия(III), поскольку их люминесценция значительно более интенсивна по сравнению с самарием (III) и диспрозием (III). Задачей настоящей работы является изучение люминесценции β-дикетонатов европия (III) и тербия(III) в условиях образования гетеролигандных комплексов с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы 1-ацил-3,5-диметилпиразолы изоникотиновой кислоты (L1), вератровой кислоты (L2), α-бензоиламинопропионовой кислоты (L3) и ω-бензоиламинокапроновой кислоты (L4), а также диацил-3,5-диметилпиразол азелаиновой кислоты (L5), полученные конденсацией гидразидов соответствующих карбоновых кислот с ацетилацетоном в среде 96 %-ного этанола с использованием небольшого количества уксусной кислоты в качестве катализатора [5].



В качестве основного лиганда использовали ацетилацетон и теноилтрифторацетон, образующие прочные внутрикомплексные соединения с катионами тербия (III) и европия (III).



Децимолярные этанольные растворы 1-ацил-3,5-диметилпиразолов готовили по точной навеске препарата. Водные и этанольные растворы хлоридов тербия и европия готовили из их оксидов (99,99 %-ной чистоты) растворением в соляной кислоте с последующим упариванием и растворением в бидистилляте или этаноле. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных.

Для выбора оптимального значения рН, при котором наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, использовали ацетатные буферные растворы (рН = 4 – 8). Контроль рН осуществляли с использованием рН-метра ЭВ-74 со стеклянным электродом. Регистрацию спектров люминесценции проводили на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-79. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя излучение нужной длины волны светофильтрами (для европия – Нg-365, для тербия – УФС-2). Регистрацию люминесценции проводили для сверхчувствительных переходов: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ европия в области 600 – 630 нм, $\lambda_{\max} = 614$ нм и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ тербия – в интервале 530 – 550 нм, $\lambda_{\max} = 545$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что максимальная интенсивность люминесценции для всех исследуемых комплексов наблюдается в растворах с величиной рН = 7. При этом люминесценция лантанидов в комплексах с ацилпиразолами значительно меньше, чем в комплексах с β -дикетонами и ее можно наблюдать только при концентрации катиона - комплексобразователя выше $1 \cdot 10^{-5}$ М ($\approx 1,5$ мкг/мл). На рисунке приведены спектры люминесценции катиона европия(III) в различном лигандном окружении.

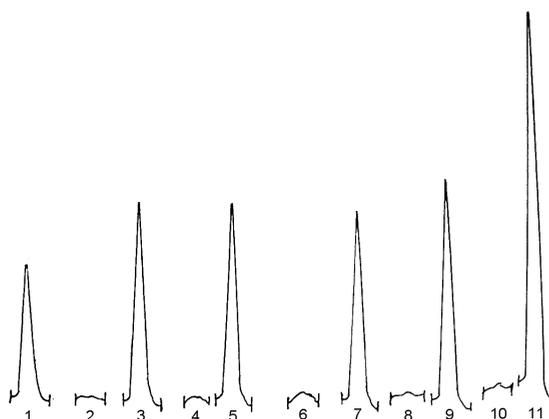


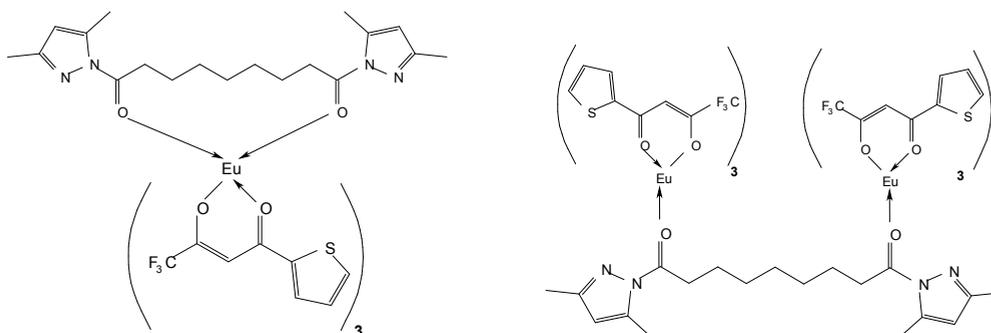
Рис. 1. Спектры люминесценции: 1- теноилтрифторацетоната европия(III), 2,4,6,8,10 – комплексов хлорида европия(III) с L1, L2, L3, L4 и L5 соответственно, 3,5,7,9,11 – гетеролигандных комплексов $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot (\text{L1} - \text{L5})$. 1,3,5,7,9,11 – $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-7}$ М, 2,4,6,8,10 – $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

В табл. 1 приведены значения интенсивности люминесценции теноилтрифторацетона европия(III) и гетеролигандных комплексов на его основе.

Таблица 1.
Интенсивность люминесценции (I) теноилтрифторацетоната европия(III) и гетеролигандных комплексов на его основе ($C_{Eu} = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$ М).

Комплекс	I, отн.ед., в присутствии ацилпиразола					
	-	L1	L2	L3	L4	L5
Eu(TTA) ₃	60	70	76	78	275	1250

Из рисунка и данных табл. 1 видно, что наибольшее усиление интенсивности люминесценции наблюдается при образовании гетеролигандных комплексов европия с ацилпиразолами с длинной алифатической цепочкой (L4 и L5). По-видимому, координируясь катионом металла, эти лиганды препятствуют вхождению в координационную сферу молекул воды, высокочастотные колебания ОН-групп которых (ОН – осцилляторы) эффективно тушат люминесценцию. Наиболее сильно этот эффект проявляется при координации диацлпиразола азелаиновой кислоты, что может быть вызвано наличием в его молекуле двух комплексообразующих группировок. Это позволяет предположить, что данный лиганд занимает два координационных места во внутренней сфере комплекса или же координирует два катиона металла, выполняя мостиковую функцию.



В обоих случаях следует ожидать создания дополнительных стерических препятствий для координации молекул воды и, соответственно, более высокую интенсивность люминесценции за счет снижения безызлучательных потерь энергии.

В табл. 2 приведены значения интенсивности люминесценции тербия и европия в гомо- и гетеролигандных комплексах на основе диацлпиразола азелаиновой кислоты.

Из данных табл. 1 видно, что усиление интенсивности люминесценции Eu(TTA)₃, вызванное присоединением диацлпиразола L5 (21 раз), намного больше по сравнению с ацетилацетонатом тербия (1,2 раза). Возможно, что катион

тербия(III), имеющий меньший радиус по сравнению с ионами европия(III), образует с ацилпиразолами менее прочные комплексы.

Таблица 2.

Интенсивность люминесценции (I) катионов тербия(III) и европия(III) в гомо- и гетеролигандных комплексах с β-дикетонами и диацилпиразолом азелаиновой кислоты ($C_{Tb, Eu} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{L5} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Комплекс	I, отн.ед.	Комплекс	I, отн.ед.
TbCl ₃ ·L5	2	EuCl ₃ ·L5	1
Tb(AA) ₃	36	Eu(TTA) ₃	60
Tb(AA) ₃ ·L5	43	Eu(TTA) ₃ ·L5	1250

При попытке выделить гетеролигандные комплексы европия в чистом виде получены вязкие масла, для которых наблюдается увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с исходным β-дикетонатом от 9,3 раза для L1 до 30 раз для L5.

ВЫВОД

Изучена люминесценция β-дикетонатов тербия(III) и европия(III) в условиях образования гетеролигандных комплексов с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами. Для теноилтрифторацетоната европия(III) зафиксировано многократное (до 30 раз) увеличение интенсивности люминесценции при координации диацил-бис-3,5-диметилпиразола азелаиновой кислоты.

Список литературы

1. Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. - № 12. – С. 1194-1214.
2. Кузьмина Н. П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н. П. Кузьмина, С. В. Елисеева // Журн. неорганической химии. – 2006 – Т. 51. - № 1. – С. 80-96.
3. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов / [под ред. В.И. Спицина и Л.И. Мартыненко]. – М.: Наука, 1985. – 241 с.
4. Crosby G. A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freman // J. Phys. Chem. - 1962. - Vol. 66. - № 12. – P. 2493 – 2499.
5. Синтезы гетероциклических соединений. Выпуск 5. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1960, С. 72-73.

Мешкова С.Б., Топилова З.М., Шульгин В.Ф., Абхаирова С.В. Дослідження люмінесценції гетеролігандних комплексів β-дикетонатів тербію(III) і європію(III) з ацилпіразолами // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 176-181.

Описано результати дослідження гетеролігандних комплексів ацетилацетонату тербію(III) і теноілтрифторацетонату європію(III) з ацилпіразолами. Встановлено, що утворення комплексу теноілтрифторацетонату європію з діацилпіразолом азелаїнової кислоти приводить до 20-30 кратного збільшення інтенсивності випромінювання.

Ключові слова: тербій (III), європій (III), β-дикетонати, люмінесценція.

Meshkova S.B., Topilova Z.M., Shul'gin V.F., Abkshasrova C.V. Investigation of the luminescence of the mixed-ligand complexes of terbium (III) and europium (III) β -diketonates with acylpirazoles // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 176-181.

The investigation results of the mixed-ligand complexes terbium (III) acetylacetonate and europium (III) thenoyltrifluoroacetate with acylpirazoles were shown. There was found that formation of complex of europium (III) thenoyltrifluoroacetate with aselainic acid bisacylpirazoles lead to 20-30 ones increasing of luminescence intensity.

Keywords: terbium (III), europium (III), β -diketonates, luminescence.

Поступила в редакцию 25.04.2009 г.