

УДК 547.792 +546.47

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ
КОМПЛЕКСА ЦИНКА С 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-
САЛИЦИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

Гусев А.Н.¹, Шульгин В.Ф.¹, Мешкова С.Б.²

¹*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

²*Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, Украина*

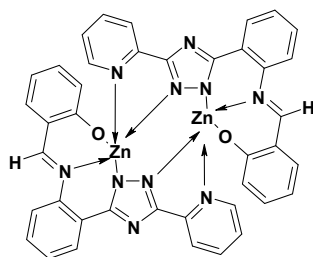
E-mail: galex0330@rambler.ru

Исследованы факторы, определяющие фотолюминесценцию комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом. Установлено, что фотолюминесценция исследуемого комплекса в твердом состоянии зависит от размера зерен и степени кристалличности образца. Показано, что агрегация суспензии комплекса в системе ДМСО-вода приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: фотолюминесценция, комплексы цинка, 1,2,4-триазол.

ВВЕДЕНИЕ

Дизайн и исследование новых люминофоров является актуальной задачей современной физико-неорганической химии и материаловедения что связано с их потенциальным использованием в оптоэлектронных устройствах [1–3]. В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к переходу от неорганических кристаллофосфоров и органических люминофоров к металлоорганическим люминесцентным соединениям [4, 5]. Последние имеют ряд преимуществ (яркость, чистота излучения, легкость в обработке) перед традиционными светящимися материалами, что обуславливает их активное исследование. Для решения некоторых практических задач необходимо использование люминесцентных соединений в твердом состоянии, что во многих случаях дает неудовлетворительный показатель яркости из-за концентрационного тушения. В последнее время некоторыми авторами было показано, что агрегация не всегда приводит к ослаблению свечения, а иногда усиливает его [6, 7]. Недавно мы сообщали о новом типе люминофора на основе комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом (комплекс Zn_2L_2) [8].



Были описаны фото- и электролюминесцентные свойства комплекса, его строение и термические свойства. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния размерных эффектов на фотофизические свойства комплекса Zn_2L_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рентгенофазовый анализ выполнили на приборе Дрон-3М. Микрофотографии получали на растровом электронном микроскопе РЭМ-6. Регистрацию спектров люминесценции твердых образцов проводили на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-62. Спектры возбуждения и люминесценции растворов исследуемых соединений записывали на приборе Fluorolog-3 с ксеноновой лампой (450 Вт).

Суспензии комплекса готовились смешиванием раствора комплекса в ДМСО с водой. В работе использовались системы с содержанием координационного соединения 0,1% по массе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предыдущими исследованиями комплекса Zn_2L_2 было установлено, что данное соединение имеет молекулярное кристаллическое строение и не характеризуется наличием прочных межмолекулярных сил. Это создает предпосылки для легкого разрушения кристаллов и изменения способа упаковки при кристаллизации из различных растворителей. Описанные ранее кристаллы комплекса Zn_2L_2 (здесь и далее образец **1**) проявляют интенсивную сине-зеленую люминесценцию ($\lambda_{max}=494$ нм) при возбуждении УФ-излучением с $\lambda=365$ нм. Дальнейшее исследование комплекса Zn_2L_2 показало, что механическое измельчение кристаллов приводит к резкому уменьшению интенсивности люминесценции, что может указывать на влияние размерных факторов на характер излучения. С целью изучения данного явления были синтезированы новые образцы комплекса цинка (образцы **2** (крупнозернистый) и **3** (мелкозернистый)) с разной степенью кристалличности и размером зерен. Спектры люминесценции образцов **1–3** представлены на рисунке 1.

Общий вид излучения для всех трех образцов одинаков, однако положение максимума в спектре изменяется от 494 нм для образца **1** до 496 нм для образца **2** и 501 нм для образца **3**. Наибольшую интенсивность люминесценции имеет образец **2**, напротив образец **3** практически не люминесцирует. Такая зависимость может быть связана со многими причинами – от различной структуры, до наличия примесей, тушащих люминесценцию. Данные элементного анализа и ПМР-спектроскопии

свидетельствуют о том, что образцы 1–3 имеют одинаковый состав. Порошковая рентгенограмма образца 2 содержит слегка уширенные пики, хорошо согласующиеся с модельной дифрактограммой образца 1 из данных РСТА. Полученные данные свидетельствуют о высокой степени упорядоченности структуры в образце 2. Напротив, дифрактограмма образца 2 характеризуется наличием очень размытых пиков, указывая на природу близкую к аморфной. Различная степень кристалличности четко видна на микрофотографиях образцов 2 и 3, приведенных на рис. 2 а, б.

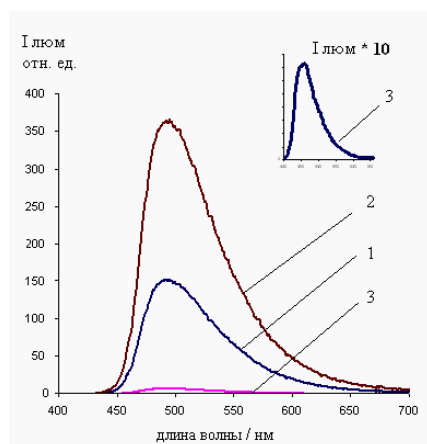


Рис. 1. Спектры люминесценции твердых образцов 1–3.

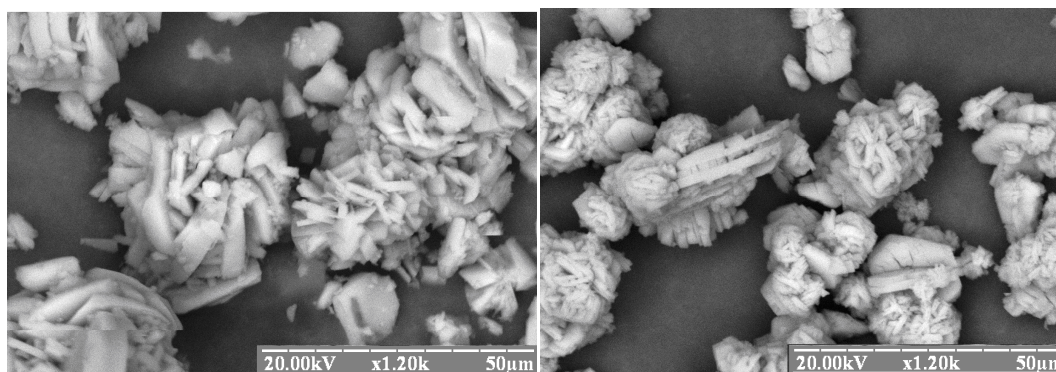


Рис.2 а. Микрофотография образца 2

Рис.2 б. Микрофотография образца 3.

Полученные данные подтверждают идентичность всех трех образцов и свидетельствуют о том, что различия в строении и чистота люминофора не может быть причиной различий характере люминесценции. Известно, что эффективность фотолюминесценции в твердом состоянии часто зависит от степени измельчения и однородности образца [9]. Из рисунка 2 видно, что зерна кристаллов образца 2 состоят из ростков хорошо сформированных призматических кристаллов с

близкими размерами, в то время как для образца 3 размер образующих зерна кристаллов варьируется в большом интервале – от практически аморфных фрагментов до крупнокристаллических. Очевидно, наиболее вероятной причиной, определяющей характер люминесценции комплекса Zn_2L_2 в твердом состоянии, является однородность образца и степень кристалличности.

Влияние размерных эффектов на фотолюминесцентные свойства Zn_2L_2 четко проявляется в реализации излучения, вызванного агрегацией, или АИЕ (*aggregation induced emission*) в смеси ДМСО-вода. Данное явление, впервые описанное в 2001 году группой под руководством проф. Танга, проявляется в отсутствии люминесценции в разбавленных растворах и увеличении интенсивности люминесценции при переходе в твердое состояние [10]. Большинство соединений, для которых было описано явление АИЕ, относится к органическим люминофорам, и известно лишь несколько примеров для комплексов d-металлов [9].

Поскольку комплекс Zn_2L_2 не растворим в воде и растворим в ДМСО, то добавление большого количества воды к раствору вызывает образование твердой фазы. Результаты исследования АИЕ представлены в табл. 1. Спектры люминесценции суспензий с различным содержанием воды представлены на рисунке 3.

Таблица 1
Положение максимума и интенсивность люминесценции суспензий комплекса Zn_2L_2 в системе ДМСО-вода.

| Содержание воды, % | Интенсивность, отн. ед. | Положение максимума, нм |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0 | 7 | 505 |
| 5 | 5,7 | 504 |
| 10 | 3,4 | 504 |
| 15 | 90 | 501 |
| 20 | 115 | 495 |
| 25 | 138 | 495 |

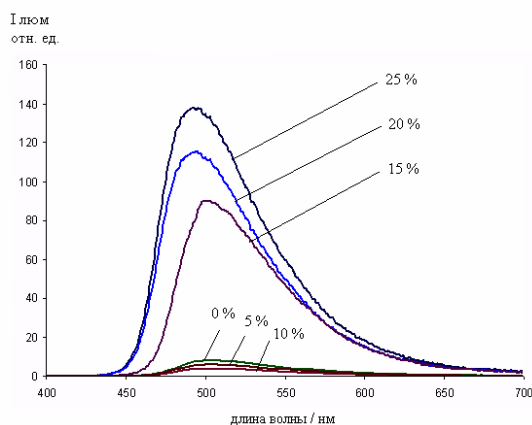


Рис. 3. Спектры люминесценции суспензий комплекса Zn_2L_2 в системе ДМСО-вода.

Раствор Zn_2L_2 в ДМСО проявляет очень слабую люминесценцию с максимумом 505 нм. Использование в качестве растворителя смеси ДМСО-вода с содержанием воды 5 и 10% по объему приводит к еще большему ослаблению люминесценции, при этом положение максимума эмиссии не изменяется. Уменьшение интенсивности излучения при добавлении первых порций воды может быть связано с образованием гидратов Zn_2L_2 и тушением люминесценции вследствие безизлучательных потерь энергии за счет колебаний ОН-осцилляторов. Следует отметить, что вхождение молекул воды в кристаллическую решетку Zn_2L_2 было установлено ранее рентгеноструктурным анализом. Дальнейшее увеличение содержания воды до 15% приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. Подобное поведение можно объяснить агрегацией молекул комплекса и образованием микрогетерогенной системы Zn_2L_2 -растворитель, в которой молекулы люминофора обладают меньшей подвижностью и слабее теряют энергию возбуждения. Увеличение содержания воды в растворителе до 20 и 25% приводит к дальнейшему увеличению интенсивности люминесценции. Попытки получить устойчивую суспензию в среде с содержанием воды выше 25% не удалось вследствие быстрой агрегации и седиментации суспензии.

ВЫВОД

Исследована серия образцов цинкового комплекса с функционализированным 1,2,4-триазолом в виде суспензий и твердом состоянии. Проанализировано влияние агрегационных явлений на фотолюминесценцию комплекса Zn_2L_2 . Полученные данные позволяют оптимизировать синтез и условия эксплуатации люминофоров.

Список литературы

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // *Chem. Rev.* -2009. – Vol. 109. – P. 4283–4374.
2. Akcelrud L. Electroluminescent polymers / L. Akcelrud // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 875–962.
3. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors / S. Wang // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2001. – Vol. 215. – P. 79–98.
4. Ho C. Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics / C.-L. Ho, W.-Y. Wong // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 255. – P. 2469–2502.
5. Kuz'mina N. P. Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complexes / N. P. Kuz'mina and S. V. Eliseeva // *Russ. J. of Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 51, No. 1. – P. 73–88
6. Hong Y. Aggregation-induced emission / Y. Hong, J. W. Y. Lamab, B. Z. Tang // *Chem. Soc. Rev.* - 2011. – Vol. 40. – P. 5361–5388
7. Parmar C. K. Aggregation of azamethine dyes on hydrated glass surfaces: An evanescent wave-induced fluorescence study / C. K. Parmar, G. R. Christopher, J. Winscom // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002 – Vol. 4. – P. 1766–1775.
8. Gusev A. N. New Zn complexes based on 1,2,4-triazoles: synthesis, structure and luminescence / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, O.V. Konnic, et. al // *Inorg. Chem Acta.* – 2011. – Vol. 379. – P. 509–514
9. Shan G.-G. Piezochromic luminescent (PCL) behavior and aggregation-induced emission (AIE) property of a new cationic iridium(III) complex. / G.-G. Shan, H.-B. Li, J.-S. Qin, D.-X. Zhu, Y. Liao and Z.-M. Su. // *Dalton Trans.*, 2012. – Vol. 41. – P. 9590–9593

10. Luo J. D. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole / J. D. Luo, Z. L. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Y. Chen, C. F. Qiu, H. S. Kwok, X. W. Zhan, Y. Q. Liu, D. B. Zhu and B. Z. Tang. // Chem. Commun. – 2001. – P. 1740–1741.

Гусев О.М. Вплив розмірних факторів на фотолюмінесценцію комплексу цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліциліденимінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолом / О.М. Гусев, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 3. – С. 277-282.

Досліджено фактори, що обумовлюють фотолюмінесценцію комплексу цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліциліденимінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолом. Встановлено, що фотолюмінесценція досліджуваного комплексу у твердому стані залежить від розміру зерен та ступені кристалічності образків. Показано, що агрегація суспензії комплексу у системі ДМСО-вода призводить до значного підвищення інтенсивності люмінесценції.

Ключові слова: фотолюмінесценція, комплекси цинку, 1,2,4-триазол.

Gusev A.N. The influence of size factors on the photoluminescence of zinc complex with 3-(pyridin-2-yl) – 5-(2-salicylideniminophenyl)-1H-1,2,4-triazole. / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, S.B. Meshkova // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 3. – P. 277-282.

The factors determining the photoluminescence of zinc complex with 3-(pyridin-2-yl) – 5-(2-salicylideniminophenyl)-1H-1,2,4-triazole. It was found that the photoluminescence of the complex in the solid state depends on the grain size and the degree of crystallinity of the sample. It was shown that the aggregation of the suspension of the complex in DMSO-water leads to a significant increase in the intensity of luminescence.

Keywords: photoluminescence, zinc complexes, 1,2,4-triazole.

Поступила в редакцію 25.09.2012 г.