

УДК 535.375 546.66

С. Б. Мешкова, П. Г. Дога, А. А. Кучер

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Украина, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86. E-mail: s_meshkova@ukr.net

ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

На примере комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными ацетилацетона с разной длиной цепи и строением фторированного заместителя (R_F) исследовано влияние агрегатного состояния β -дикетонатов лантанидов в ряду: раствор комплекса – сорбат его на полиметилметакрилате (ПММА) – комплекс в пленке ПММА. Установлена разная степень влияния удлинения R_F на люминесценцию β -дикетонатов Eu^{3+} и Tb^{3+} в растворе и в твердом состоянии. При этом люминесценция комплексов в сорбатах и пленках на 1-3 порядка превышает значение ее для растворов.

Ключевые слова: β -дикетонаты лантанидов, агрегатное состояние, люминесценция.

Интерес к изучению комплексных соединений лантанидов (Ln) возрастает по мере расширения применения их в различных областях науки и техники – в качестве сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии, люминесцентных меток, фоточувствительных и фототрансформирующих материалов, пр. [1-4]. Для получения металлоорганических соединений наибольший интерес представляют Ln, которые характеризуются узкими (~ 10 нм) полосами люминесценции, что обеспечивает «чистоту цвета» излучения. Изучена люминесценция двойных и разнолигандных комплексов Ln^{3+} с ароматическими карбоновыми кислотами, β -дикетонами, а также ацилпиразолонами и триазолами, содержащими в структуре β -дикетонный фрагмент, обеспечивающий в большинстве случаев образование трис-хелата с донированием центральному иону энергии возбуждения от трех молекул лиганда.

Однако снижению люминесценции способствуют как внутримолекулярные безызлучательные потери энергии возбуждения, обусловленные «ОН-осцилляторами» – главным образом H_2O [5, 6], так и межмолекулярные, связанные с диффузией [5, 7]. Сравнение тушащего люминесценцию Ln^{3+} действия обоих факторов на примере пиразолкарбоксилатов Tb^{3+} [8] показало, что при исключении влияния H_2O люминесценция комплексов Tb^{3+} возрастает до 3 раз, а при устранении диффузии путем сорбции на полиметилметакрилатную матрицу – до 50 раз. Авторы [9] отмечают практически полное устранение диффузии соединений Ln^{3+} при сорбции их на твердую матрицу или при внесении в полимерную пленку.

Цель работы – исследование изменения в ряду раствор – сорбат – полимерная пленка интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными ацетилацетона, содержащими нефторированные и фторированные заместители (R_F) с разной длиной цепи R_F , в том числе содержащими гетероатом кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы β -дикетоны (βd): α -тиенильные, фенильные и алкильные производные ацетилацетона (АА) с разной длиной цепи и строением фторированного заместителя. Производные АА, содержащие в R_F три и более углеродных ато-

мов, были синтезированы по методике [10]. Содержание основного вещества не ниже 99%. Идентификация их проведена методами ИК-, ПМР-спектроскопии, газожидкостной хроматографии. Остальные использованные β -дикетоны и другие реагенты имели квалификацию х.ч. или ч.д.а.

Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ М ацетоновые растворы β -дикетонов и полиметилметакрилата (ПММА) готовили по точным навескам препаратов. Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы Eu^{3+} и Tb^{3+} получены растворением навесок их оксидов в HCl с дальнейшим упариванием ее избытка и растворением сухого остатка в воде или ацетоне. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных в соответствующем растворителе.

Сорбаты комплексов на ПММА получали путем прибавления к водному раствору комплекса (5-10 мл) 0.5 мл ацетонового раствора ПММА (5 мг/мл) и перемешивания в течение 10-15 с. При этом ПММА выделяется в виде тонких нитей, формирующихся в клубок. Его отделяли, помещали в кювету для твердых образцов и регистрировали люминесценцию. Для получения пленок в исходный раствор ПММА (10 мг/мл) вводили ацетоновый раствор комплекса $\text{Ln}(\beta\text{d})_3$, перемешивали, выливали в кювету площадью 400 мм^2 и медленно высушивали.

Для создания необходимого значения pH применяли ацетатно-аммиачные буферные растворы, кислотность среды контролировали с использованием рН-метра-милливольтметра рН-150МА.

Спектры возбуждения и люминесценции, а также время жизни люминесценции (τ) комплексов регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО, Россия) с ртутно-кварцевой лампой ДРШ-250 и спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobin Yvon» (Франция) с ксеноновой лампой 450 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21-23°C). Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} регистрировали в области 560-650 нм с $\lambda_{\text{макс.}} = 580$ нм, 590 нм и 612 нм (переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, соответственно); Tb^{3+} – в участке спектра 470-640 нм с $\lambda_{\text{макс.}} = 488$ нм, 543 нм, 582 нм и 620 нм (переходы ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ и ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, соответственно).

Регистрацию люминесценции растворов комплексов проводили в кварцевой кювете ($l = 10$ мм), а сорбатов комплексов на полимере и в полимерных пленках – в кювете для твердых образцов с углублением, $d = 8$ мм. Значения энергии триплетных уровней β -дикетонов рассчитывали из спектров фосфоресценции их комплексов с гадолинием при 77К [11].

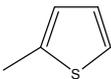
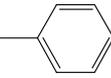
Для получения кривых затухания люминесценции комплексов Ln^{3+} использовали возбуждение образца импульсами света длительностью до 3 мкс, с временным разрешением 1 нс и 3 повторами. Значения времен жизни возбужденного состояния иона Ln^{3+} вычисляли с использованием программы OriginPro 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перечень использованных β -дикетонов и найденные значения энергии их триплетных уровней (E_{T_1}) приведены в табл. 1. При сопоставлении E_{T_1} видно, что наиболее низкими значениями их характеризуются тиенильные производные АА (№ 1-4) и нефторированные фенильные производные АА (№ 5, 6). Введение фторированных заместителей приводит к увеличению E_{T_1} фенильных производных АА до 21690 см^{-1} (№ 11, 12). Наибольшими значениями E_{T_1} характеризуются

Таблица 1

Использованные β -дикетоны и их характеристика
 $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$, ($C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\beta d} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; $T = 77$ К)

№ п/п	β -Дикетоны			$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	$\lambda_{\text{фосф.}}$, нм	E_{T_1} , см ⁻¹
	$-R_1$	$-R_2$	Сокращ. обознач.			
1	$-CF_3$	 $(-C_4H_3S)$	ТТА	364	491	20365
2	$-C_3F_7$		ТГФА	364	493	20285
3	$-C_6F_{13}$		ТТДФА	365	492	20285
4	$-CF_2-O-CF_3$		ТОПФА	365	492	20325
5	$-CH_3$	 $(-C_6H_5)$	БА	360	494	20245
6	$-C_6H_5$		ДБМ	390	483	20705
7	$-CF_3$		БТФА	350	462	20645
8	$-C_3F_7$		БГФГД	336	462	20645
9	$-C_6F_{13}$		БТДНД	336	462	20645
10	$-C_8F_{17}$		БГДФД	327	466	21460
11	$-CF_2-O-CF_3$		БОПФА	352	461	21690
12	$-CF_2-CF_2-O-CF_3$		БОГФА	352	461	21690
13	$-CH_3$	$-CH_3$	АА	312	404	24750
14	$-CF_3$		ТФАА	321	463	21600
15	$-CF_3$	$-CF_3$	ГФАА	327	451	22175
16	$-CF_3$	$-O-C_2H_5$	ТФОЭАА	280	433	23095
17	$-C(CH_3)_3$	$-C(CH_3)_3$	ДПМ	311	400	25000
18	$-CF_3$		ПТФА	320	470	21275
19	$-CF_2-O-CF_3$		ПОПФА	320	472	21185
20	$-CF_2-CF_2-O-CF_3$		ПОГФА	318	469	21320

производные АА с двумя алкильными нефторированными заместителями: № 13 – 24750 см⁻¹ и № 17 – 25000 см⁻¹.

Поскольку наблюдаемая интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм.}}$) комплексных соединений Ln³⁺ обусловлена переносом энергии к центральному иону от лиганда в возбужденном состоянии, важно, чтобы E_{T_1} лиганда была выше энергии излучающего уровня лантанида. В случае Eu³⁺ – это ⁵D₀ (17360 см⁻¹) и Tb³⁺ – ⁵D₄ (20500 см⁻¹). Сопоставляя эти значения с E_{T_1} β-дикетонов, видно, что перенос энергии Lig → Ln³⁺ в комплексах с тиенильными производными АА возможен только к иону Eu³⁺, а к ионам и Eu³⁺, и Tb³⁺ – в комплексах с фенильными и алкильными производными АА.

На рис. 1-3 приведены спектры возбуждения и люминесценции комплексов Eu³⁺ с β-дикетонами, содержащими разной длины фторалкильные заместители, в разных агрегатных состояниях: растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА. При сравнении их видно, что с удлинением R_F: CF₃ – C₃F₇ – C₆F₁₃ – C₈F₁₇ интенсивность как возбуждения, так и люминесценции комплексов Eu³⁺ в растворах возрастает (рис. 1).

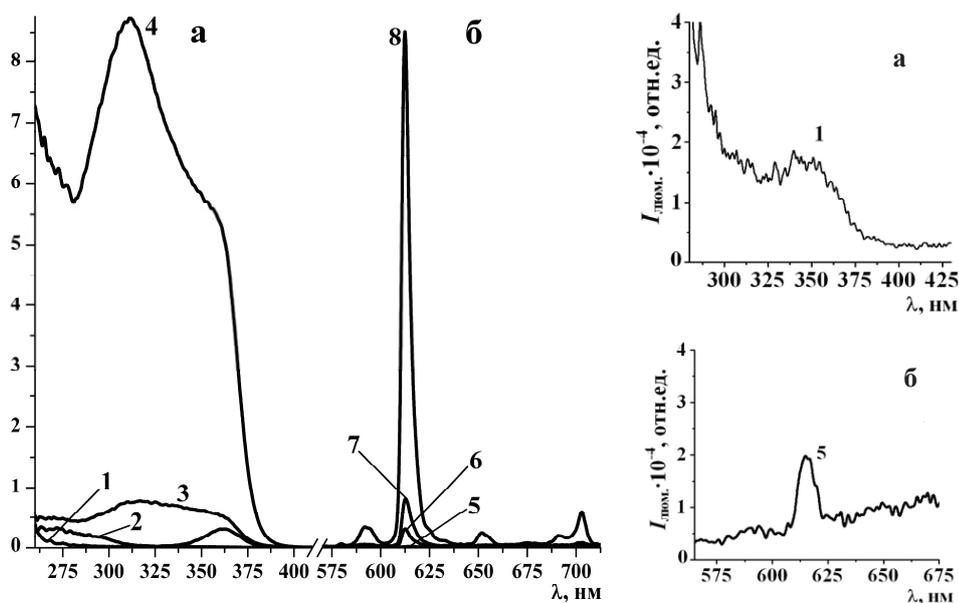


Рис. 1. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613$ нм) – а и люминесценции – б растворов комплексов Eu³⁺ с БТФА (R_F = –CF₃; $\lambda_{\text{возб.}} = 350$ нм) – 1, 5; БГФГД (R_F = –C₃F₇; $\lambda_{\text{возб.}} = 362$ нм) – 2, 6; БТДНД (R_F = –C₆F₁₃; $\lambda_{\text{возб.}} = 316$ нм) – 3, 7 и БГДФД (R_F = –C₈F₁₇; $\lambda_{\text{возб.}} = 311$ нм) – 4, 8. (C_{Eu} = 1·10⁻⁶ М; C_{рд}: БТФА, БГФГД, БТДНД – 1·10⁻⁴ М; БГДФД – 2·10⁻⁵ М).

Следует учесть, что измеряемая интенсивность люминесценции является результирующей ряда факторов, связанных как с характером лигандов, составом образующегося комплекса в растворе, возможностью сохранения его при сорбции и введении в пленку. При этом полимер может выступать в роли акцептора энергии возбуждения, если E_{T_1} его будет ниже E_{T_1} β-дикетона. В случае ПММА

($E_{T_1} = 25650 \text{ см}^{-1}$) этого не наблюдается и можно говорить о связи наблюдаемой $I_{\text{люм.}}$ со свойствами β -дикетонов, их E_{T_1} , наличием фотоантенн (тиенил-, фенил-) или их отсутствием (алкильные производные АА), длиной цепи и строением R_F [12].

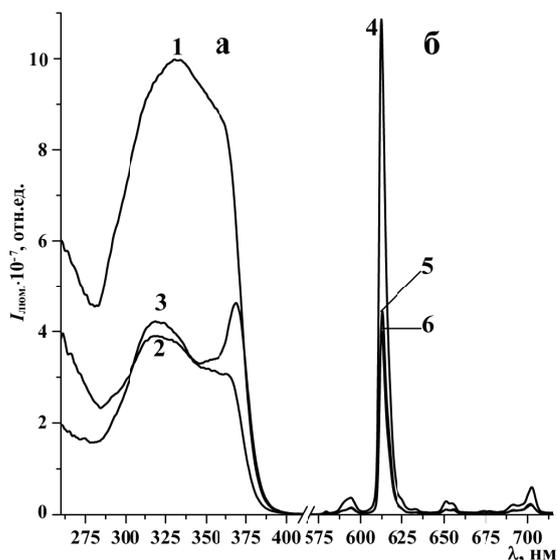


Рис. 2. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613 \text{ нм}$) – а и люминесценции – б сорбатов на ПММА комплексов Eu^{3+} с БТФА ($R_F = -\text{CF}_3$; $\lambda_{\text{возб.}} = 333 \text{ нм}$) – 1, 4; БГФГД ($R_F = -\text{C}_3\text{F}_7$; $\lambda_{\text{возб.}} = 369 \text{ нм}$) – 2, 5; БТДНД ($R_F = -\text{C}_6\text{F}_{13}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 320 \text{ нм}$) – 3, 6. ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $C_{\text{ПММА}} = 5 \text{ мг/мл}$; $V_{\text{ПММА}} = 0.5 \text{ мл}$).

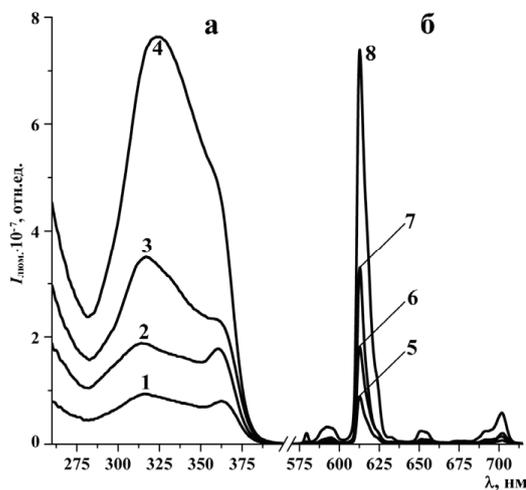


Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613 \text{ нм}$) – а и люминесценции – б комплексов Eu^{3+} с БТФА ($R_F = -\text{CF}_3$; $\lambda_{\text{возб.}} = 314 \text{ нм}$) – 1, 5; БГФГД ($R_F = -\text{C}_3\text{F}_7$; $\lambda_{\text{возб.}} = 316 \text{ нм}$) – 2, 6; БТДНД ($R_F = -\text{C}_6\text{F}_{13}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 317 \text{ нм}$) – 3, 7 и БГДФД ($R_F = -\text{C}_8\text{F}_{17}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 323 \text{ нм}$) – 4, 8 в пленках ПММА. ($n_{\text{Eu}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}$; $n_{\text{Pd}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$).

В табл. 2 приведены значения интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными ацетилацетона, содержащими разные заместители, включая фторированные с разной длиной цепи, в том числе содержащие гетероатом кислорода. При сопоставлении полученных данных видно, что в растворах интенсивность люминесценции Eu^{3+} возрастает в комплексах от нефторированных β -дикетонных к фторированным (сравнить № 5 и 7, № 13 и 14), а в последнем случае – по мере удлинения R_F – фторированного заместителя (сравнить № 1-3, № 7-10 и № 17-19). Однако при переходе к сорбатам этих комплексов на ПММА и пленкам, включающих их, наблюдается снижение их люминесценции с удлинением R_F относительно водных растворов ($I_{1,2}/I_0$), что может быть обусловлено стерическими препятствиями для координации иона Ln^{3+} с ПММА, создаваемыми фторалкильным заместителем, и в тем большей степени, чем он длиннее [13, 14]. В связи с этим в твердом виде интенсивность люминесценции комплексов Eu^{3+} со фторированными β -дикетонами тем выше, чем короче R_F . Однако со всеми исследованными β -дикетонами $I_{\text{люм.}}$ комплексов Eu^{3+} возрастает при переходе от растворов к твердому состоянию на 1-3 порядка величины. Аналогичные изменения интенсивности люминесценции в ряду: раствор комплекса – сорбат на ПММА – комплекс в ПММА наблюдаются и в случае комплексов Tb^{3+} с фенильными и алкильными производными АА (табл. 3).

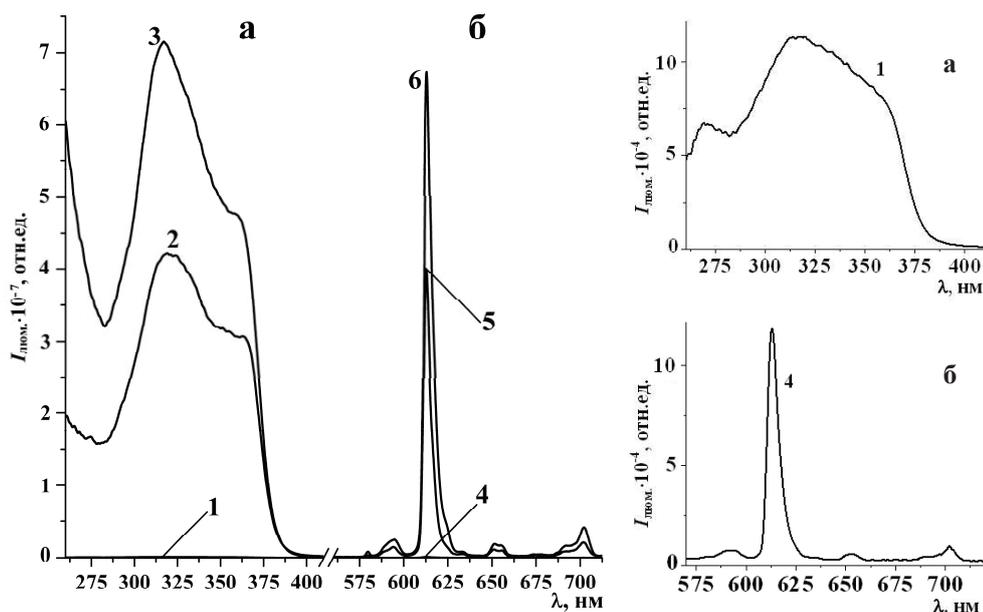


Рис. 4. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 613 \text{ нм}$) – а и люминесценции – б комплексов Eu^{3+} с БГДФД ($R_F = -\text{C}_8\text{F}_{17}$; $\lambda_{\text{возб.}} = 313 \text{ нм}$) в растворе – 1, 4, сорбате на ПММА – 2, 5 и в пленке ПММА – 3, 6. ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $C_{\text{БГДФД}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$).

Таблица 2

Интенсивность люминесценции β -дикетонатов Eu^{3+} в растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА.
 ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{fd}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda_{\text{возб.}}$ = 613 нм).

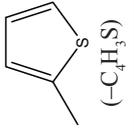
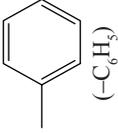
№ п/п	$\text{R}_1\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}_2$		pH _{об.} компл.	$\lambda_{\text{возб.}}$, нм			$I_{\text{люм.}}$, отн. ед. / $I_{1,2}/I_0$		
	$-\text{R}_1$	$-\text{R}_2$		Раствор	Сорбат	Пленка	Раствор (I_p)	Сорбат (I_s)	Пленка (I_f)
I Тренильные производные АА									
1	$-\text{CF}_3$	 ($-\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$)	7.0	365	340	340	1	7283 / 7283	1280 / 1280
2	$-\text{C}_3\text{F}_7$		7.5	370	343	340	9	880 / 98	1257 / 140
3	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$		7.5	380	343	338	17	1026 / 60	900 / 53
4	$-\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.5	365	340	354	1	5692 / 5692	841 / 841
II Фенильные производные АА									
5	$-\text{CH}_3$	 ($-\text{C}_6\text{H}_5$)	9.5	360	360	361	1	80 / 80	101 / 101
6	$-\text{C}_6\text{H}_5$		9.0	368	389	325	10	550 / 55	294 / 29
7	$-\text{CF}_3$		7.0	350	333	314	12	44485 / 3707	13257 / 1105
8	$-\text{C}_3\text{F}_7$		7.5	362	325	316	20	12251 / 613	6509 / 325
9	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$		7.5	316	330	317	52	10703 / 206	20216 / 389
10	$-\text{C}_8\text{F}_{17}$		9.5	311	313	323	472	28047 / 59	57392 / 122
11	$-\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.5	350	318	335	7	27102 / 3872	1284 / 183
12	$-\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.0	345	318	338	18	26732 / 1485	485 / 27
III Алкильные производные АА									
13	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	8.5	280	342	315	1	2740 / 2740	2540 / 2540
14	$-\text{CF}_3$		6.5	311	297	296	5	2624 / 525	40905 / 8181
15	$-\text{CF}_3$		4.5	320	330	305	6	235 / 39	780340 / 130057
16	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	8.5	300	345	300	1	1177 / 1177	9205 / 9205
17	$-\text{CF}_3$		9.0	320	281	293	386	2464615 / 6385	240175 / 622
18	$-\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$		6.5	280	281	290	3044	182938 / 60	497970 / 164
19	$-\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_3$		8.0	289	289	293	35302	2917085 / 83	526760 / 15

Таблица 3

Интенсивность люминесценции β-дикетонатов Tb³⁺ в растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА.
 (C_{Tb} = 1·10⁻⁵ М; C_{pd} = 1·10⁻⁴ М; λ_{возб.} = 543 нм).

№ п/п	R ₁ -CO-CH ₂ -CO-R ₂		pH _{обр.} компл.	λ _{возб.} , нм			I _{люм.} , отн. ед. / I _{1,2} I ₀		
	-R ₁	-R ₂		Раствор	Сорбат	Пленка	Раствор (I ₀)	Сорбат (I ₁)	Пленка (I ₂)
I Фенильные производные АА									
									
1	-CH ₃		9.5	357	359	362	462	323943 / 701	123612 / 268
2	-C ₆ H ₅		9.0	380	391	333	100	25464 / 255	156220 / 1562
3	-CF ₃		7.0	357	340	357	3257	5237590 / 1608	2254947 / 692
4	-C ₃ F ₇		7.5	360	340	358	1243	1337979 / 1076	123712 / 100
5	-C ₆ F ₁₃		7.5	343	335	360	6123	1414416 / 231	126910 / 21
6	-C ₈ F ₁₇		9.5	300	350	364	3087	363196 / 118	61740 / 20
7	-CF ₂ -O-CF ₃		6.5	355	340	362	1509	2910867 / 1929	169684 / 112
8	-CF ₂ -CF ₂ -O-CF ₃		6.0	350	340	362	1800	3299528 / 1833	153000 / 85
II Алкильные производные АА									
9	-CH ₃	-CH ₃	8.5	294	296	294	147	381 / 3	4150 / 28
10	-CF ₃		6.5	308	295	292	6	135 / 23	47600 / 7933
11	-CF ₃	-CF ₃	4.5	320	363	305	3	3 / 1	14290 / 4763
12	-C(CH ₃) ₃		8.5	300	315	303	15	263 / 18	3920 / 261
13	-CF ₃		9.0	319	292	293	62	54888 / 885	42885 / 692
14	-CF ₂ -O-CF ₃	-C(CH ₃) ₃	6.5	290	295	294	43	25908 / 603	27680 / 644
15	-CF ₂ -CF ₂ -O-CF ₃		8.0	291	296	295	984	51209 / 52	47820 / 49

Измеренные значения времени жизни люминесценции (τ) комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} со фторированными β -дикетонами для сорбатов и пленок различаются незначительно, но в обоих случаях в 1.5–2.6 раза превосходят соответствующие величины их для растворов. Это видно из значений τ для комплексов Eu^{3+} с фенильными производными АА (табл. 4).

Таблица 4

Время жизни люминесценции комплексов Eu^{3+} с фенильными производными ацетилацетона в растворе, сорбате и в пленке ПММА.

($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{дд}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\omega_{\text{ЕЮН}} = 10\%$; $V_{\text{р-ра}} = 5$ мл; $\lambda_{\text{люм.}} = 613$ нм).

№ п/п	β -Дикетон R_F	τ , мкс / $\tau_{1,2} / \tau_0$, раз		
		Раствор (τ_0)	Сорбат на ПММА (τ_1)	Пленка ПММА (τ_2)
1	$-\text{CH}_3$	129	310/2.4	520/4.0
2	$-\text{CF}_3$	287	598/2.1	551/1.9
3	$-\text{C}_3\text{F}_7$	273	588/2.2	503/1.8
4	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$	462	604/1.3	545/1.2
5	$-\text{C}_8\text{F}_{17}$	527	607/1.2	581/1.1

Примечание: $\lambda_{\text{возб.}}$, нм - в табл. 2.

Помимо интенсивности и длительности люминесценции важной характеристикой комплексных соединений Ln^{3+} с β -дикетонами является их устойчивость к коротковолновому излучению. Из приведенных на рис. 5 графиков изменения $I_{\text{люм.}}$ комплексов Eu^{3+} с тиенильными производными АА видно, что наиболее устойчивым к УФ-излучению является комплекс $\text{Eu}(\text{ТТА})_3$ ($R_F = -\text{CF}_3$), люминесценция которого неизменна в течение 25 мин непрерывного облучения. При этом $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu^{3+} с $\beta\text{д}$ ($R_F = -\text{C}_6\text{F}_{13}$) снижается в 1.5 раза, а с $\beta\text{д}$ ($R_F = -\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$) – в 2.4 раза.

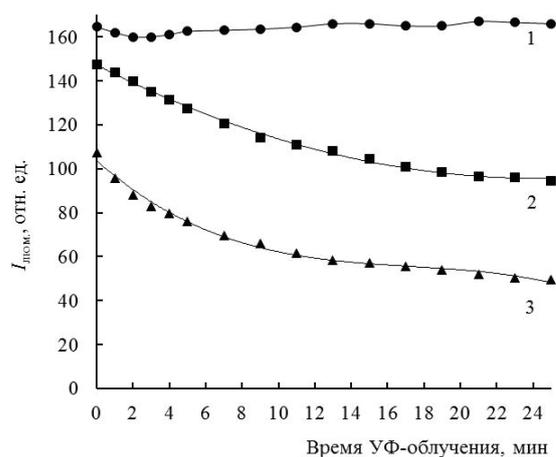


Рис. 5. Изменение интенсивности люминесценции комплексов Eu^{3+} с тиенильными производными АА, содержащими R_F : $-\text{CF}_3$ – 1; $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ – 2 и $-\text{CF}_2\text{OCF}_3$ – 3, при непрерывном облучении пленок ПММА с ними ртутной лампой ДРШ-250 (с/ф – УФС-2; $\lambda_{\text{изл.}} = 313$ и 365 нм).

Таким образом, на примере комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с тиенильными, фенильными и алкильными производными АА показано влияние на интенсивность и время жизни люминесценции β -дикетонатов Ln^{3+} как длины и строения фторированного заместителя лиганда, так и агрегатного состояния комплекса – в растворах или твердом виде (сорбат, пленка), что обуславливает различие люминесцентных характеристик на порядки единиц. Такой подход может быть использован не только в случае β -дикетонов, но и других комплексных соединений Ln^{3+} с целью расширения возможности их применения при решении научных и научно-технических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына и Л.И. Мартыненко. – М.: Наука, 1985. – 271 с.
2. *Binnemans K.* Rare-earth beta-diketonates. (Ch. 225). In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths. (Eds.: *Gschneidner K.A. Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K.*). – 2005. – Vol. 35. – P. 107-272. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
3. *Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G.* Rare earths: jewels for functional materials of the future // *New J. Chem.* – 2011. – Vol. 35. – P. 1165-1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>
4. *Leonard J.P., Gunnlaugsson T.* Luminescent Eu(III) and Tb(III) complexes: developing lanthanide luminescent-based devices // *J. Fluoresc.* – 2005. – Vol. 15, N 4. – P. 585-595. <https://doi.org/10.1007/s10895-005-2831-9>
5. *Полужтков Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанондов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 254 с.
6. *Yanagida S., Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Yu., Nakashima N., Yamanaka T.* Strategies for enhancing photoluminescence of Nd^{3+} in liquid media // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 171. – P. 461-480. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)90069-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)90069-8)
7. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
8. *Meshkova S.B., Kiriyak A.V., Topilova Z.M., Gorodnyuk V.P.* Enhancement of the luminescence of complexes of Tb^{3+} with pyrazole derivatives by elimination of intra- and intermolecular energy losses // *Opt. and Spectr.* – 2006. – Vol. 100, N 6. – P. 836-839. <https://doi.org/10.1134/S0030400X06060051>
9. *Gomes L.F., de Oliveira K.T., Neri C.R., de S. Filho P.C., Dal Bianco M.J., Ramos A.P., Zaniquelli M.E.D., Serra O.A.* Luminescent Langmuir–Blodgett film of a new amphiphilic Eu^{3+} β -diketonate // *J. Lumin.* – 2008. – Vol. 128, N 8. – P. 1339-1347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.002>
10. *Bol'shoi D.B., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinskii M.O., Shapiro Yu.E.* Infrared luminescence of ytterbium ions in complexes with β -diketone fluorides // *Opt. and Spectr.* – 1997. – Vol. 83, N 4. – P. 627-630.
11. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
12. *Meshkova S.B., Kuz'min V.E., Shapiro Yu.E., Topilova Z.M., Yudanov I.V., Bol'shoi D.V., Antonovich V.P.* Relationship between the analytical properties of lanthanide (III) β -diketonates and the nature of ligands // *J. Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 55, N 2. – P. 102-108. <https://doi.org/10.1007/BF02757732>
13. *Топилова З.М., Русакова Н.В., Мешкова С.Б., Лозинский М.О., Кудрявцева Л.С., Кононенко Л.И.* Высококчувствительное люминесцентное определение неодима, самария и европия с β -дикетонами, содержащими во фторированном радикале кислород // *Журн. аналит. химии.* – 1991. – Т. 46, № 5. – С. 863-869.
14. *Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O., Kudryavtseva L.S., Shapiro Yu.E.* Application of modified polymers for high sensitive sorption-luminescent determination of europium (III) // *Acta Chimica Hungarica – Models in Chemistry.* – 1992. – Vol. 129, N 3-4. – P. 325-332.

Стаття надійшла до редакції 23.01.2018

С. Б. Мешкова, П. Г. Дога, А. А. Кучер

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Україна, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86. E-mail: s_meshkova@ukr.net

ВПЛИВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ АГРЕГАТНОГО СТАНУ β -ДИКЕТОНАТІВ ЛАНТАНІДІВ

В роботі досліджені комплекси Eu^{3+} і Tb^{3+} з тієнільними, фенільними і алкільними похідними ацетилацетону з різною довжиною ланцюга і будовою фторованого заступника (R_F). Згідно з триплетними рівнями β -дикетонів, в комплексах перенос енергії від них до іона Eu^{3+} можливий з усіма використовуваними реагентами, а до іона Tb^{3+} – тільки в комплексах з фенільними і алкільними похідними ацетилацетону. Знайдено, що в розчинах інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} зростає при переході від нефторованих β -дикетонів до фторованих, а також з подовженням R_F : $\text{CF}_3\text{-C}_3\text{F}_7\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_8\text{F}_{17}$. Однак при переході до сорбатів цих комплексів на ПММА і їх плівкам, з подовженням R_F , спостерігається зниження їх інтенсивності люмінесценції, що може бути обумовлено стеричними перешкодами для координації іона Ln^{3+} з ПММА, створюваними довгим фторалкільним заступником. У зв'язку з цим, в твердому стані інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} з фторованими β -дикетонами тим вище, чим коротше R_F . Однак, з усіма дослідженими β -дикетонами інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} зростає при переході від розчинів до твердого стану на 1-3 порядки величини. Виміряні значення часу життя люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} з фторованими β -дикетонами для сорбатів і плівок також в 1.5-2.6 рази перевершують відповідні величини їх для розчинів. Крім цього, досліджувані комплексні сполуки показали досить високу фотостійкість до короткохвильового випромінювання при безперервному опроміненні. Таким чином, на прикладі β -дикетонатів Eu^{3+} і Tb^{3+} показано вплив на інтенсивність і час життя люмінесценції як будови ліганду, так і агрегатного стану комплексу (розчин або твердий стан), що обумовлює відмінність люмінесцентних характеристик на порядки одиниць і може бути використано для розширення можливості їх практичного застосування при вирішенні наукових і науково-технічних проблем.

Ключові слова: β -дикетонати лантанідів, агрегатний стан, люмінесценція.

S. B. Meshkova, P. G. Doga, A. A. Kucher

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 65080, Odessa, Lustdorskaya Doroga, 86. E-mail: s_meshkova@ukr.net

INFLUENCE ON LUMINESCENT PROPERTIES OF THE AGGREGATE STATE OF LANTHANIDE β -DIKETONATES

The complexes Eu^{3+} and Tb^{3+} with thienyl, phenyl and alkyl derivatives of acetylacetone with different chain length and the structure of the fluorinated substituent (R_F) were studied. In accordance with the triplet levels of β -diketones, in the complexes the energy transfer from them to the Eu^{3+} ion is possible with all the reagents used, and to the Tb^{3+} ion only in complexes with the phenyl and alkyl derivatives of acetylacetone. The intensity of the luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes is found to increase in solutions in the transition from non-fluorinated β -diketones to fluorinated ones and also with the extension of R_F : $\text{CF}_3\text{-C}_3\text{F}_7\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_8\text{F}_{17}$. However, in the transition to the sorbates of these complexes on PMMA and their films, with R_F elongation, their luminescence intensity is decreased, which may be due to steric hindrances for coordination of the Ln^{3+} ion with PMMA produced by the long fluoroalkyl substituent. In connection with this, in a solid form, the luminescence

intensity of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with fluorinated β -diketonates is the higher, the shorter the R_{f} . However, with all the β -diketonates studied, the luminescence intensity of the Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes increases by 1-3 orders of magnitude when passing from solution to solid state. The measured lifetimes of the luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with fluorinated β -diketonates for sorbates and films are 1.5-2.6 times higher than the corresponding values for solutions. In addition, the investigated complex compounds showed a sufficiently high photostability to short-wave radiation under continuous irradiation, which can be used to expand the possibility of their practical application in solving scientific and scientific-technical problems.

Key words: lanthanide β -diketonates, aggregate state, luminescence.

REFERENCES

1. *Problemy himii i primeneniya β -diketonatov metallov*. Pod red. V.I. Spicyna i L.I. Martynenko. Moscow. Nauka, 1985, 271 p. (in Russian)
2. Binnemans K. *Rare-earth beta-diketonates*. (Ch. 225). In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Eds.: Gschneidner K.A. Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. 2005, vol. 35, pp. 107-272. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
3. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. *Rare earths: jewels for functional materials of the future*. New J. Chem. 2011, vol. 35, pp. 1165-1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>
4. Leonard J.P., Gunnlaugsson T. *Luminescent Eu(III) and Tb(III) complexes: developing lanthanide luminescent-based devices*. J. Fluoresc., 2005, vol. 15, no 4, pp. 585-595. <https://doi.org/10.1007/s10895-005-2831-9>
5. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efrjushina N.P., Bel'tjukova S.V. *Spektrofotometricheskie i luminescentnyye metody opredeleniya lantanoidov*. Kiev: Nauk. dumka, 1989, 254 p. (in Russian)
6. Yanagida S., Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Yu., Nakashima N., Yamanaka T. *Strategies for enhancing photoluminescence of Nd^{3+} in liquid media*. Coord. Chem. Rev., 1998, vol. 171, pp. 461-480. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)90069-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)90069-8)
7. Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shahverdiv T.A. *Bezyzluchatel'nyj perenos jenergii jelektronnogo vzbuzhdenija*. Leningrad, Nauka, 1977, 311 p. (in Russian)
8. Meshkova S.B., Kiriyak A.V., Topilova Z.M., Gorodnyuk V.P. *Enhancement of the luminescence of complexes of Tb^{3+} with pyrazole derivatives by elimination of intra- and intermolecular energy losses*. Opt. Spectr., 2006, vol. 100, no 6, pp. 836-839. DOI: 10.1134/S0030400X06060051
9. Gomes L.F., de Oliveira K.T., Neri C.R., de S. Filho P.C., Dal Bianco M.J., Ramos A.P., Zaniquelli M.E.D., Serra O.A. *Luminescent Langmuir-Blodgett film of a new amphiphilic Eu^{3+} β -diketonate*. J. Lumin., 2008, vol. 128, no 8, pp. 1339-1347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.002>
10. Bol'shoi D.B., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinskii M.O., Shapiro Yu.E. *Infrared luminescence of ytterbium ions in complexes with β -diketone fluorides*. Opt. Spectr., 1997, vol. 83, no 4, pp. 627-630.
11. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния*. Moscow, Mir, 1972, 448 p. (in Russian)
12. Meshkova S.B., Kuz'min V.E., Shapiro Yu.E., Topilova Z.M., Yudanov I.V., Bol'shoi D.V., Antonovich V.P. *Relationship between the analytical properties of lanthanide (III) β -diketonates and the nature of ligands*. J. Anal. Chem., 2000, vol. 55, no 2, pp. 102-108. <https://doi.org/10.1007/BF02757732>
13. Topilova Z.M., Rusakova N.V., Meshkova S.B., Lozinskij M.O., Kudrjavceva L.S., Kononenko L.I. *Vysokochuvstvitel'noe luminescentnoe opredelenie neodima, samarija i evropija s β -diketonami, sodержashhimi vo ftorirovannom radikale kislorod*. Zhurn. analit. himii., 1991, vol. 46, no 5, pp. 863-869. (in Russian)
14. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O., Kudryavtseva L.S., Shapiro Yu.E. *Application of modified polymers for high sensitive sorption-luminescent determination of europium (III)*. Acta Chimica Hungarica – Models in Chemistry, 1992, vol. 129, no 3-4, pp. 325-332.