

УДК 544.523.2, 544.525.2

Влияние строения 3-арилацетилацетонатных лигандов на люминесцентные свойства комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+}

А. В. Кандель¹, Е. А. Михалёва¹, М. Зеллер (M. Zeller)²,
А. В. Эддисон (A. W. Addison)³, В. В. Павлищук¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Purdue University, Department of Chemistry
560 Oval Drive, West Lafayette, IN 47907, U.S.A.

³ Department of Chemistry, Drexel University
Philadelphia, PA 19104-2816, U.S.A.

Показано, что в ряду комплексов Tr_2LnL ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{Tr}^- = \text{трис(пиразолил)борат-анион}$; $\text{L}^- = 3\text{-арилацетилацетонат}$) с удлинением цепи сопряжения ароматического заместителя понижается значение энергии триплетного уровня L^- , что приводит к изменению природы эмиссии с металл-центрированной на лиганд-центрированную. Найдено, что введение двух лигандов-антенн различной природы способствует повышению квантовых выходов люминесценции (до 74 %) в случае комплексов Tb^{3+} , вероятно, за счет оптимизации путей передачи энергии, тогда как для соединений Eu^{3+} приводит к гашению эмиссии, по всей видимости, в результате повышения эффективности миграции энергии и безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

Ключевые слова: фотолюминесценция, лиганды-антенны, трис(пиразолил)борат, ацетилацетонат, сенсбилизация.

С развитием современных технологий создания электронных устройств повышаются требования к таким характеристикам цветопередачи, как воспроизводимость и чистота цвета эмиссии. Поэтому для создания люминесцентных экранов и лазеров перспективными являются комплексы ионов лантаноидов (Ln^{3+}) вследствие характерных узких полос $f-f$ -переходов в спектрах эмиссии, положение которых не зависит от координационного окружения центрального атома [1, 2]. Главными недостатками материалов на основе люминесцирующих комплексов лантаноидов, ограничивающими их практическое применение, являются малые интенсивности излучения при непосредственном возбуждении Ln^{3+} , поэтому актуальной задачей является разработка методов управления люминесцентными характеристиками координационных соединений Ln^{3+} .

Одним из подходов к увеличению интенсивности эмиссии является использование эффекта антенны, основанного на введении в координационную сферу иона лантаноида лиганда, способного эффективно поглощать возбуждающее излучение и передавать

энергию на уровне Ln^{3+} . Для повышения эффективности возбуждения этих ионов лиганд должен удовлетворять двум основным требованиям [3]: обладать высоким коэффициентом экстинкции, что приведет к увеличению вероятности перехода лиганда из основного состояния в возбужденное и, следовательно, к усилению интенсивности эмиссии; положение триплетного уровня лиганда (3T_1) должно соответствовать правилам Латва, которые оговаривают оптимальный энергетический диапазон между этим уровнем и излучательным уровнем Ln^{3+} для максимально эффективного переноса энергии.

В настоящее время известно, что присутствие в органическом хромофоре ароматических заместителей, как правило, приводит к увеличению абсорбции возбуждающего света. В основу данного исследования легло предположение, что удлинение цепи сопряжения в ароматическом фрагменте лиганда приведет к повышению интенсивности Ln^{3+} -центрированной эмиссии в комплексе с таким лигандом-антенной. Поскольку известно, что комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} с ацетилацетонатом и его производными

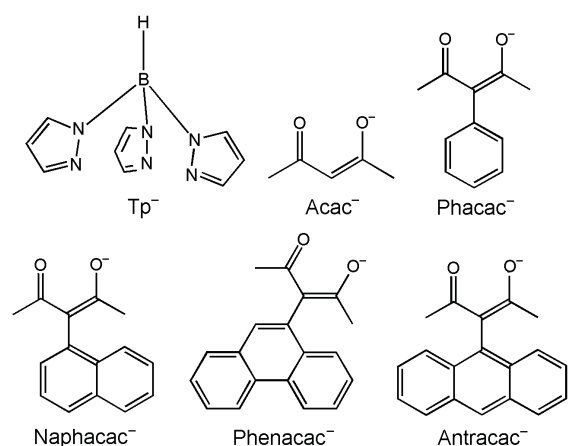


Рис. 1. Структурные формулы лигандов, использованных в настоящей работе.

проявляют люминесценцию в видимой области [1], нами проведено модифицирование ацетилацетоната путем введения в γ -положение арильных фрагментов с закономерно изменяющейся структурой в виде последовательно увеличивающегося количества конденсированных бензольных колец (рис. 1). Цель работы состоит в выяснении влияния химического строения таких замещенных лигандов (L^-) на люминесцентные свойства комплексов лантаноидов с ними. Как известно [4, 5], Trp^- является эффективным лигандом-антенной для Eu^{3+} и Tb^{3+} , поэтому совместным введением двух лигандов-антенн в координационную сферу Ln^{3+} предполагалось получить аддитивность в повышении квантовых выходов, для чего были синтезированы моноядерные комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} состава Tr_2LnL ($Ln = Eu, Tb$; $Tr^- =$ трис(пиразолил)борат-анион; $L^- = Phacac^-$ (**2Ln**), $Naphacac^-$ (**3Ln**), $Phenacac^-$ (**4Ln**), $Antracac^-$ (**5Ln**) и $Acac^- =$ ацетилацетонат-анион (**1Ln**) [6–8] для сравнения). Несмотря на то что комплексы **1Ln** уже известны [6–8], их люминесцентные свойства не исследовались, поэтому нами изучены спектры эмиссии этих соединений и определены соответствующие квантовые выходы (КВ). Кроме того, для определения значений энергии триплетных уровней лигандов нами также синтезированы комплексы Gd^{3+} аналогичного состава и комплекс Tr_2GdCl .

Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реагенты («Acros» и «Макрохим») использовали без дополнительной очистки. Трис(пиразолил)борат таллия ($TrTl$) получали по методике [9]. Элементный анализ проводили с помощью анализатора «Carlo Erba 1106». Масс-спектры измерены с помощью спектрометра «Waters Micromass AutoSpec Ultima», ионизация

проводилась методом бомбардировки быстрыми атомами.

Электронные спектры диффузного отражения измеряли на спектрометре «Specord M-40» и преобразовывали с помощью функции Кубелки — Мунка [10], а спектры поглощения растворов 3-арилацетилацетонатных лигандов в $CHCl_3$ — на спектрометре «Specord 210» («Analytik Jena»). Спектры возбуждения и люминесценции при комнатной температуре измерены для твердых образцов комплексов на спектрофлуориметре «Perkin Elmer LS55». КВ определены по известной методике с использованием стандарта ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$) для длины волны возбуждающего света 254 нм (возбуждение лиганда) [11] и MgO ($R = 0,91$) в качестве стандарта отражения [12]. Относительная ошибка определения КВ составляет 10–15 %. Спектры фосфоресценции с задержкой 50 мкс соединений Gd^{3+} зарегистрированы на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22» («Horiba Jobin-Yvon Inc.») или «Perkin Elmer LS55».

Расчет значения энергии триплетного уровня по теории функционала плотности (DFT) проводился с использованием программного пакета ORCA [13]. Начальные параметры молекулярной геометрии для $Antracac^-$, которые использовались для DFT-расчета, получены оптимизацией геометрии с помощью метода молекулярной механики с использованием программы AVOGADRO [14]. Молекулярная геометрия оптимизирована с использованием ключевого слова ‘TightOpt’ с базисом def2-TZVP/J. Значение энергии обменно-корреляционных взаимодействий определялось с помощью функционала B3LYP с приближением RIJCOSX. Для расчета величины энергии интегрируемая решетка была расширена до 302 точек Лебедева (использование ключевого слова ‘Grid4’). Использована стандартная комбинированная решетка (из Grid 4) с внесенной атомно-парной дисперсионной поправкой для энергии DFT с использованием затухания Бекке — Джонсона.

Комплексы Tr_2LnCl ($Ln = Eu, Tb, Gd$) получены взаимодействием $TrTl$ с хлоридами соответствующих ионов лантаноидов в метиловом спирте, а соединения Tr_2LnL — взаимодействием эквимольных количеств Tr_2LnCl с ацетилацетонатными лигандами (HL) в дихлорметане в присутствии триэтиламина в качестве депротонирующего агента.

Состав соединений, изученных в настоящей работе, подтвержден методами элементного анализа и масс-спектрометрии.

Результаты и обсуждение

В электронных спектрах растворов 3-арилацетилацетонатов в $CHCl_3$ в УФ-области присутствуют интенсивные полосы поглощения, соответствующие

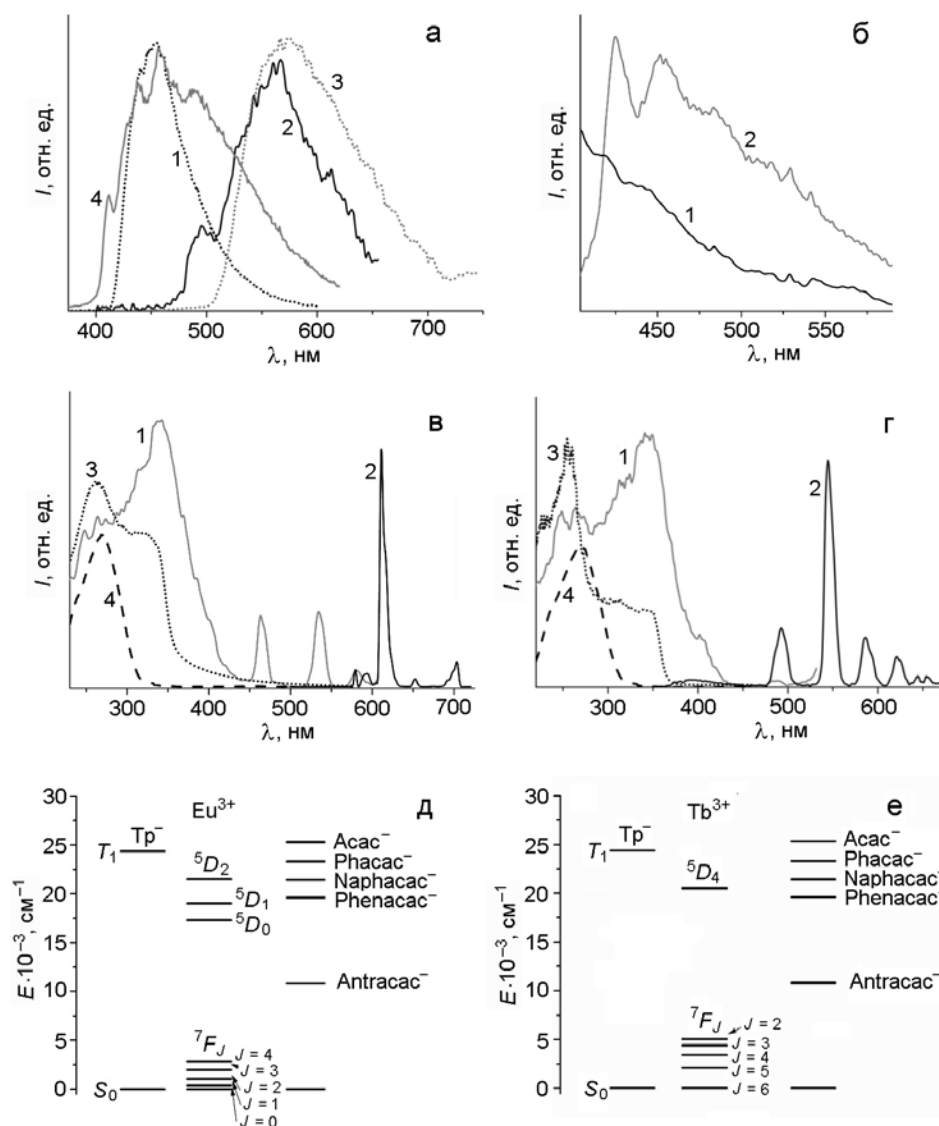


Рис. 2. а — Спектры фосфоресценции **2Gd** (1) ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм), **3Gd** (2) ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм), **4Gd** (3) ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм) и Tr_2GdCl (4) ($\lambda_{\text{ex}} = 315$ нм); б — спектры флуоресценции L^- в комплексах **4Tb** (1) ($\lambda_{\text{ex}} = 385$ нм), **5Tb** ($\lambda_{\text{ex}} = 385$ нм) и **5Eu** ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ нм) (2); в, г — спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) комплексов **3Eu** ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 611$ нм), **4Eu** ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 611$ нм) (в) и **2Tb** ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм), **3Tb** ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм), **1Tb** ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм) (г) и спектры поглощения HL (3) и TrTl (4); д, е — энергетическая диаграмма для комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} соответственно.

π — π^* -переходам сопряженной системы этих соединений. Коэффициенты экстинкции, определенные для максимумов этих полос, составляют $8,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для HAcac, $9,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для HPhacac, $14,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для HNaphacac, $50,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для HPhenacac и $99,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для HAntracac. Таким образом, интенсивность поглощения света соединениями HL, изученными в настоящей работе, повышается с увеличением длины цепи сопряжения, что согласуется с известными тенденциями и нашим предположением.

Для определения значений энергии триплетных уровней Tr^- и L^- изучены спектры фосфоресценции Tr_2GdCl и **2Gd** при 77 K, а также **3Gd** и **4Gd** при комнатной температуре, в которых проявляются широкие полосы, обусловленные эмиссией лигандов (рис. 2, а). Использовались комплексы Gd^{3+} , поскольку излучательный уровень Gd^{3+} (6P_J , 32200 cm^{-1}) [15] находится выше по энергии триплетного уровня большинства органических соединений, что препятствует переносу энергии с лиганда на Ln^{3+} , поэтому металл-центрированная

люминесценция в таких комплексах не наблюдается, а проявляется фосфоресценция лиганда. Также известно, что присутствие тяжелого атома усиливает интеркомбинационную конверсию и, как результат, увеличивает интенсивность фосфоресценции лиганда. Значения энергии триплетных уровней определяли по наиболее высокоэнергетическому краю полосы эмиссии в спектрах Tr_2GdCl , **2Gd**, **3Gd** и **4Gd** (24350, 23300, 21400 и 19600 cm^{-1} соответственно), а в случае **5Gd**, поскольку его спектр фосфоресценции зафиксировать не удалось, соответствующее значение энергии Antracac^- (10800 cm^{-1}) оценивали методом DFT. Из полученных данных следует, что увеличение длины цепи сопряжения в ароматическом заместителе в L^- приводит к уменьшению величины энергии триплетного уровня этого лиганда. Поскольку излучательный уровень Eu^{3+} (5D_0 , 17300 cm^{-1}) [1] по энергии находится ниже триплетного уровня Acac^- [16], Phacac^- , Naphacac^- и Phenacac^- (рис. 2, д), можно предполагать проявление и сенсбилизацию эмиссии Eu^{3+} этими лигандами, а в случае комплекса с Antracac^- — возникновение лиганд-центрированной люминесценции вследствие необратимого переноса энергии с металла на L^- . В случае же соединений Tb^{3+} (излучательный уровень 5D_4 , 20500 cm^{-1}) [1] проявление металл-центрированной эмиссии можно ожидать у комплексов с Phacac^- , Naphacac^- и Acac^- , а лиганд-центрированной — с Phenacac^- и Antracac^- (рис. 2, е).

Для твердых образцов комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} изучены спектры возбуждения и люминесценции при комнатной температуре (рис. 2, в, з). В спектрах эмиссии комплексов **1Tb—3Tb**, **3Eu**, **4Eu** проявляется металл-центрированная люминесценция в виде узких полос, положение которых характерно для излучения соответствующих Ln^{3+} . Так, в спектрах **1Tb—3Tb** присутствуют четыре интенсивные полосы с максимумами при 489, 545, 585 и 620 нм, которые обусловлены переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ соответственно [17], а в случае соединения **2Tb** в спектре также наблюдаются слабые полосы при 649 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_2$), 668 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_1$) и 678 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_0$) [18]. В спектрах люминесценции комплексов **3Eu** и **4Eu** около 593, 617 и 693 нм проявляются интенсивные полосы эмиссии, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ иона Eu^{3+} [19], и слабые полосы эмиссии при 580 и 650 нм, обусловленные переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ [19]. При этом полоса, соответствующая электродипольному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, интенсивнее полосы магнитодипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, что свидетельствует о нецентросимметричной геометрии координационного окружения центрального атома и со-

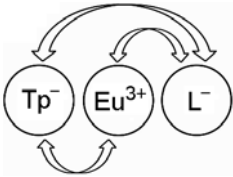
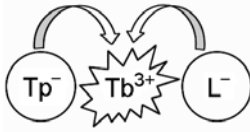
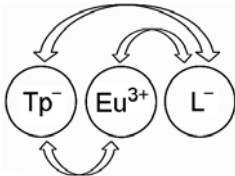
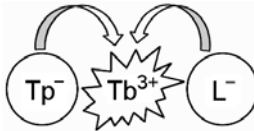

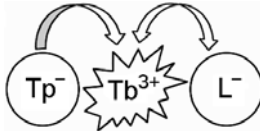

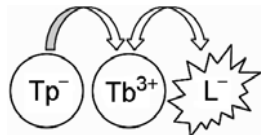

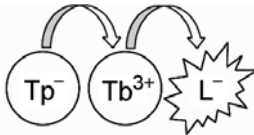
гласуется с данными рентгеноструктурного анализа, детальное рассмотрение которых выходит за рамки настоящей работы.

В спектрах возбуждения (рис. 2, в, з), измеренных при длине волны максимума металл-центрированной эмиссии ($\lambda_{\text{em}} = 611$ нм для **3Eu**, **4Eu** и 545 нм для **1Tb—3Tb**), проявляются широкие полосы в УФ-области, которые перекрываются с полосами поглощения как L^- , так и Tr^- , что указывает на выполнение обоими лигандами роли антенн. Положение и интенсивность $f-f$ -полос поглощения Ln^{3+} существенно отличаются в спектрах возбуждения комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} и позволяют оценить эффективность переноса энергии на металл. Так, в спектрах возбуждения соединений Eu^{3+} (**3Eu**, **4Eu**) узкие полосы наблюдаются при 463 нм ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) и 534 нм ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$) [20], при этом их интенсивность соизмерима с интенсивностью полос, обусловленных поглощением лигандов. На основании наблюдаемых спектров можно высказать предположение о невысокой эффективности Naphacac^- и Phenacac^- как лигандов-антенн для Eu^{3+} . Напротив, в спектрах возбуждения комплексов Tb^{3+} (**1Tb—3Tb**) полосы собственного поглощения иона лантаноида в области 400—500 нм характеризуются малой интенсивностью, что позволяет ожидать высокую эффективность переноса энергии с лиганда на металл.

Характеристики фотолюминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} представлены в таблице. В целом можно заметить, что КВ металл-центрированной эмиссии для комплексов **2Tb** и **3Eu** выше, чем для соответствующих соединений **3Tb** и **4Eu**, а при переходе к **4Tb**, **5Tb** и **5Eu** происходит изменение природы люминесценции с металл-центрированной на лиганд-центрированную (рис. 2, б). Эта тенденция может быть объяснена изменением направления и эффективности переноса энергии (рис. 2, д, е) в этих соединениях. Согласно эмпирическим правилам, сформулированным в работе [3], эффективность процессов передачи энергии на Ln^{3+} максимальна при разнице значений энергий триплетного уровня лиганда и излучательного уровня Ln^{3+} (энергетический зазор, ΔE), равной 2500—3500 cm^{-1} для соединений Eu^{3+} и 2500—4000 cm^{-1} для соединений Tb^{3+} . В этом случае, с одной стороны, избыток энергии может легко рассеяться за счет колебаний решетки, а с другой — вследствие достаточно большой разницы между уровнями невозможен и обратный перенос энергии с уровня иона металла на триплетный уровень лиганда, что способствует проявлению высоких КВ Ln^{3+} -центрированной люминесценции.

В ряду комплексов Tb^{3+} максимальный КВ металл-центрированной эмиссии наблюдается для **2Tb** (74 %), что объясняется соответствием энер-

Характеристики фотолуминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+}

Лиганд (L^-)	Eu^{3+}	Tb^{3+}
<p>Асас⁻ $E(^3T_1) = 25300 \text{ см}^{-1}$</p>	<p>1Eu Эмиссия отсутствует $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_0) = 8000 \text{ см}^{-1}$</p> 	<p>1Tb Эмиссия металла КВ = $56 \pm 6 \%$ $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_4) = 4800 \text{ см}^{-1}$</p> 
<p>Phасас⁻ $E(^3T_1) = 23300 \text{ см}^{-1}$</p>	<p>2Eu Эмиссия отсутствует $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_0) = 6000 \text{ см}^{-1}$</p> 	<p>2Tb Эмиссия металла КВ = $74 \pm 7 \%$ $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_4) = 2800 \text{ см}^{-1}$</p> 
<p>Нарфасас⁻ $E(^3T_1) = 21400 \text{ см}^{-1}$</p>	<p>3Eu Эмиссия металла КВ = $0,3 \pm 0,1 \%$ $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_0) = 4100 \text{ см}^{-1}$</p> 	<p>3Tb Эмиссия металла КВ = $1,5 \pm 0,5 \%$ $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_4) = 900 \text{ см}^{-1}$</p> 
<p>Phенасас⁻ $E(^3T_1) = 19600 \text{ см}^{-1}$</p>	<p>4Eu Эмиссия металла КВ определить не удалось $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_0) = 2300 \text{ см}^{-1}$</p> 	<p>4Tb Эмиссия лиганда $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_4) = -900 \text{ см}^{-1}$</p> 
<p>Антрасас⁻ $E(^3T_1) = 10800 \text{ см}^{-1}$</p>	<p>5Eu Эмиссия лиганда $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_0) = -6500 \text{ см}^{-1}$</p> 	<p>5Tb Эмиссия лиганда $\Delta E(^3T_1(\text{L}^-) - ^5D_4) = -9700 \text{ см}^{-1}$</p> 

гетического зазора между ${}^3T_1(\text{Phacac}^-)$ и ${}^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ (таблица) оптимальному диапазону согласно [3]. Понижение КВ до 56 % у **1Tb** обусловлено превышением величиной энергетического зазора между ${}^3T_1(\text{Acac}^-)$ и ${}^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ верхней границы указанного диапазона. Переключение люминесценции с металл-центрированной на лиганд-центрированную при переходе от **3Tb** к **4Tb** может быть результатом изменения направления переноса энергии с $L^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ на $\text{Ln}^{3+} \rightarrow L^-$ за счет более высокого по энергии расположения излучательного уровня Tb^{3+} по сравнению с ${}^3T_1(\text{Phenacac}^-)$. Нужно отметить низкую величину интенсивности эмиссии в обоих вышеперечисленных комплексах, что может свидетельствовать о гашении люминесценции вследствие миграции энергии между близлежащими триплетными уровнями L^- и 5D_4 -уровнем Tb^{3+} (таблица, рис. 2, е), которая увеличивает вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний, приводя тем самым к уменьшению интенсивности эмиссии. Проявление люминесценции лиганда в спектре **5Tb** (рис. 2, б), по всей видимости, обусловлено необратимым переносом энергии с металла на L^- в результате более низкого по энергии, чем излучательный уровень Tb^{3+} , расположения триплетного уровня Antracac^- . Таким образом, для соединений Tb^{3+} понижение энергии триплетного уровня L^- с 25300 до 23300 см^{-1} приводит к повышению КВ металл-центрированной эмиссии (при переходе от **1Tb** к **2Tb**), уменьшение $E({}^3T_1(L^-))$ с 23300 до 21400 см^{-1} (от **2Tb** к **3Tb**) — к понижению КВ и при дальнейшем понижении до 20000 см^{-1} и менее (комплексы **4Tb** и **5Tb**) происходит изменение природы люминесценции на лиганд-центрированную вследствие изменения направления переноса энергии.

Низкие интенсивности и малые КВ металл-центрированной эмиссии соединений Eu^{3+} (**3Eu** и **4Eu**) могут быть обусловлены несоответствием величин энергетических зазоров между ${}^3T_1(\text{Naphacac}^-)$ или ${}^3T_1(\text{Phenacac}^-)$ и ${}^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ диапазону правила Латва [3] (таблица). В спектрах люминесценции **5Eu**, как и **5Tb**, зафиксировано лишь излучение лиганда (рис. 2, б), а в случае соединений **1Eu** и **2Eu**, у которых энергетический зазор превышает 5000 см^{-1} , в спектрах не наблюдается эмиссия ни металла, ни лиганда, что может быть результатом гашения люминесценции вследствие миграции энергии между близко расположенными триплетными уровнями Tr^- (24350 см^{-1}), L^- и верхним возбужденным 5D_2 -уровнем Eu^{3+} (21480 см^{-1} [21]). Стоит отметить, что для соединений Eu^{3+} так же, как и для комплексов Tb^{3+} , с понижением энергии триплетного уровня L^- происходит изменение природы эмиссии.

С целью оценки изменения люминесцентных характеристик комплексов лантаноидов при введении двух разных лигандов-антенн проведено сравнение КВ для **1Ln**, **2Ln** и определенных ранее для соединений состава LnTr_3 [4, 5], $\text{LnAcac}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ [22, 23] и $\text{LnPhacac}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [24, 25]. В случае Eu^{3+} КВ гомолигандных комплексов составляют 43 % (EuTr_3) [4], 32,6 % ($\text{EuAcac}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) [22], а для $\text{EuPhacac}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ Ln^{3+} -центрированная эмиссия зафиксирована лишь на качественном уровне [25], однако гетеролигандные соединения **1Eu** и **2Eu** не проявляют Eu^{3+} -центрированную эмиссию. Это может быть обусловлено процессами гашения люминесценции в Tr_2EuL , в отличие от EuTr_3 , $\text{EuAcac}_3(\text{H}_2\text{O})_3/\text{EuPhacac}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, вследствие миграции энергии между триплетными уровнями Tr^- , $\text{Acac}^-/\text{Phacac}^-$ и 5D_2 -уровнем иона лантаноида и, как результат, увеличением вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний. Напротив, в случае соединений Tb^{3+} наблюдается увеличение КВ при введении второго лиганда с 24 % (TbTr_3) [5], 15 % ($\text{TbAcac}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) [23] и 39 % ($\text{TbPhacac}_3(\text{H}_2\text{O})_2$) [24] до 56 % для **1Tb** и 74 % для **2Tb**, что свидетельствует о большей эффективности переноса энергии на Tb^{3+} в случае гетеролигандного комплекса с $\text{Acac}^-/\text{Phacac}^-$, вероятно, за счет оптимизации пути передачи энергии.

Таким образом, в настоящей работе показано, что имеющиеся в научной литературе представления об усилении интенсивности лантаноид-центрированной эмиссии при повышении коэффициента экстинкции лиганда с удлинением цепи сопряжения ароматического заместителя путем увеличения в нем количества конденсированных бензольных колец не выполняются в тех случаях, когда наряду с увеличением коэффициента экстинкции происходит такое изменение энергии триплетного уровня лиганда, что он становится ниже излучательного уровня иона лантаноида и это приводит к изменению природы эмиссии с металл-центрированной на лиганд-центрированную. Выяснено, что при введении двух лигандов-антенн различной природы в комплексы Tb^{3+} (а именно, Tr^- и Acac^- или Tr^- и Phacac^-) наблюдается повышение КВ люминесценции Tb^{3+} , вероятно, за счет оптимизации путей передачи энергии, а в случае Eu^{3+} — гашение эмиссии, по всей видимости, вследствие усиления процессов миграции энергии и безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке совместного проекта трехстороннего сотрудничества (Trilateral Partnerships) Фонда VolkswagenStiftung между исследователями Украины, России

и Германии (№ 90343) и проекта целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» (договор № 9-17). Авторы выражают благодарность А. С. Литвиненко за помощь в проведении DFT-расчетов и С. С. Смоле за измерение спектров флуоресценции.

Литература

1. *Binnemans K.* // Chem. Rev. — 2009. — **109**, N 9. — P. 4283—4374.
2. *Bünzli J.-C. G.* // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. — 2016. — **50**. — P. 141—176.
3. *Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al.* // J. Luminescence. — 1997. — **75**, N 2. — P. 149—169.
4. *Bortoluzzi M., Paolucci G., Polizzi S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. — 2011. — **14**, N 11. — P. 1762—1766.
5. *Gheno G., Bortoluzzi M., Ganzerla R., Enrichi F.* // J. Luminescence. — 2014. — **145**. — P. 963—969.
6. *Lawrence R. G., Hamor T. A., Jones C. J. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2001. — N 14. — P. 2121—2126.
7. *Moss M. A. J., Jones C. J., Edwards A. J.* // Polyhedron. — 1988. — **7**, N 1. — P. 79—81.
8. *Moss M. A. J., Jones C. J., Edwards A. J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1989. — N 7. — P. 1393—1400.
9. *Craven E., Mutlu E., Lundberg D. et al.* // Polyhedron. — 2002. — **21**, N 5/6. — P. 553—562.
10. *Frodyma M. M., Lieu V. T.* // Modern aspects of reflectance spectroscopy / Ed. W. W. Wendlandt. — New York : Plenum press, 1968. — P. 88—106.
11. *Jüstel T., Krupa J.-C., Wiechert D. U.* // J. Luminescence. — 2001. — **93**, N 3. — P. 179—189.
12. *De Mello Donegá C., Ribeiro S. J. L., Gonçalves R. R., Blasse G.* // J. Phys. Chem. Solid. — 1996. — **57**, N 11. — P. 1727—1734.
13. *Neese F.* // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. — 2012. — **2**, N 1. — P. 73—78.
14. *Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C. et al.* // J. Cheminformatics. — 2012. — **4**. — P. 17.
15. *Bünzli J.-C. G., Piquet C.* // Chem. Soc. Rev. — 2005. — **34**, N 12. — P. 1048—1077.
16. *Zheng Y., Lin J., Liang Y. et al.* // J. Mater. Chem. — 2001. — **11**, N 10. — P. 2615—2619.
17. *Rybak J.-C., Meyer L. V., Wagenhöfer J. et al.* // Inorg. Chem. — 2012. — **51**, N 24. — P. 13204—13213.
18. *Armaroli N., Accorsi G., Barigelletti F. et al.* // Inorg. Chem. — 1999. — **38**, N 25. — P. 5769—5776.
19. *Jones P. L., Amoroso A. J., Jeffery J. C. et al.* // Inorg. Chem. — 1997. — **36**, N 1. — P. 10—18.
20. *Shi S., Liu X., Gao J., Zhou J.* // Spectrochim. acta A. — 2008. — **69**, N 2. — P. 396—399.
21. *An B.-L., Gong M.-L., Cheah K. W. et al.* // Chem. Phys. Lett. — 2004. — **385**, N 5/6. — P. 345—350.
22. *Parra D. F., Mucciolo A., Brito H. F. et al.* // J. Solid State Chem. — 2003. — **171**, N 1/2. — P. 412—419.
23. *Voloshin A. I., Shavaleev N. M., Kazakov V. P.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2000. — **134**, N 1/2. — P. 111—117.
24. *Ribeiro A. O., Serra O. A.* // J. Braz. Chem. Soc. — 2007. — **18**, N 2. — P. 273—278.
25. *Ribeiro A. O., Calefi P. S., Pires A. M., Serra O. A.* // J. Alloys and Compd. — 2004. — **374**, N 1/2. — P. 151—153.

Поступила в редакцию 7 июня 2017 г.

В окончательном варианте 12 июня 2017 г.

Вплив будови 3-арилацетилацетонатних лігандів на люмінесцентні властивості комплексів Eu^{3+} та Tb^{3+}

А. В. Кандель¹, О. А. Михальова¹, М. Зеллер (M. Zeller)²,
А. В. Еддисон (A. W. Addison)³, В. В. Павліщук¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Purdue University, Department of Chemistry
560 Oval Drive, West Lafayette, IN 47907, U.S.A.

³ Department of Chemistry, Drexel University
Philadelphia, PA 19104-2816, U.S.A.

Показано, що в ряду комплексів Tr_2LnL ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{Tr}^- = \text{трис(піразоліл)борат-аніон}$; $\text{L}^- = \text{3-арилацетилацетонат}$) з подовженням ланцюга спряження ароматичного замісника знизується значення енергії триплетного рівня L , що призводить до зміни природи емісії з метал-центрованої на ліганд-центровану. Знайдено, що введення двох лігандів-антен різної природи сприяє підвищенню квантових виходів люмінесценції (до 74 %) у випадку комплексів Tb^{3+} , імовірно, за рахунок оптимізації шляхів переносу енергії, тоді як для сполук Eu^{3+} призводить до гасіння емісії, мабуть, в результаті збільшення ефективності міграції енергії та безвипромінювальної дезактивації збуджених станів.

Ключові слова: фотолюмінесценція, ліганди-антени, трис(піразоліл)борат, ацетилацетонат, сенсibiliзація.

Influence of the Structure of 3-Arylacetylacetonate Ligands on the Luminescence Properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} Complexes

A. V. Kandel¹, E. A. Mikhalyova¹, M. Zeller², A. W. Addison³, V. V. Pavlishchuk¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Purdue University, Department of Chemistry
560 Oval Drive, West Lafayette, IN 47907, USA

³ Department of Chemistry, Drexel University
Philadelphia, PA 19104-2816, USA

It was shown that in a series of complexes Tp_2LnL ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{Tp}^- = \text{tris}(\text{pyrazolyl})\text{borate-anion}$; $\text{L}^- = 3\text{-arylacetylacetonate}$) the energy of triplet state of L^- decreases with the elongation of the conjugation system of aromatic substituent that results in change of emission nature from metal-centered to ligand-centered. It was found, that combining two antenna-ligands of different nature promotes the increase of luminescence quantum yield (up to 74%) in the case of Tb^{3+} compounds, probably, due to optimization of energy transfer pathways but in Eu^{3+} compounds leads to emission quenching, likely as a result of the growth of the efficiency of the energy migration and non-radiative deactivation of exciting states.

Key words: photoluminescence, antenna-ligands, tris(pyrazolyl)borate, acetylacetonate, sensitization.