

УДК 544.523.2, 544.525.2

Влияние введения органических «гостей» на люминесцентные свойства соединений включения на основе координационного полимера Eu(BTV)

Е. А. Михалёва, И. В. Василенко, В. В. Павлищук

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

Показано, что варьированием люминесцирующего органического вещества в соединениях включения «гость»/Eu(BTV) ($H_3BTV = 1,3,5$ -бензол-трис(4'-бензойная кислота), «гость» = нафталин, антрацен, флуоресцеин или родамин 6Ж) можно изменять цвет эмиссии от желтого до красного. Найдено, что по сравнению с индивидуальным координационным полимером квантовый выход Eu^{3+} -центрированной эмиссии соединения включения (0,25 флуоресцеин)/Eu(BTV) выше из-за увеличения эффективности переноса энергии на уровни иона Eu^{3+} , а соединения включения (0,25 родамин 6Ж)/Eu(BTV) ниже вследствие частичного гашения люминесценции за счет увеличения вероятности обратного переноса энергии с излучательного уровня Eu^{3+} на синглетный уровень «гостя».

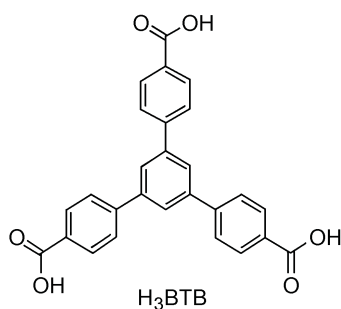
Ключевые слова: сенсбилизация лантаноид-центрированной эмиссии, координационные полимеры лантаноидов, люминесценция, красители, соединения включения.

Люминесцентные материалы находят все более широкое применение в различных отраслях электронной техники и медицины [1, 2], что ведет к повышению требований к их характеристикам. В частности, для возможности их практического применения желательными являются высокая чистота и точная воспроизводимость цвета эмиссии, высокие интенсивность и квантовые выходы люминесценции, а также охват широкого спектрального диапазона. Координационные соединения ионов лантаноидов (Ln^{3+}) являются одним из перспективных классов веществ для создания люминесцентных материалов, поскольку благодаря электронному строению Ln^{3+} их спектры эмиссии характеризуются узкими полосами, которые имеют постоянное положение в спектре, что обеспечивает чистоту и воспроизводимость цвета излучения [1, 3, 4]. Однако при непосредственном возбуждении Ln^{3+} интенсивность эмиссии крайне низка, что связано с малоэффективным поглощением возбуждающего света из-за запрещенности $f-f$ -переходов этих ионов [4, 5]. Распространенным подходом к повышению интенсивности и квантового выхода люминесценции является введение лиганда-антенны, способного поглощать возбуждающее излучение и передавать энергию на уровни Ln^{3+} [2, 3], однако на данный момент, по нашему мнению, этот метод практически себя исчерпал, поэтому поиск новых

путей к увеличению эффективности эмиссии соединений Ln^{3+} и варьированию ее цвета является актуальной задачей химии.

В отличие от комплексов лантаноидов, люминесценция органических соединений характеризуется широкими и интенсивными полосами эмиссии, положение которых зависит от растворителя, что расширяет цветовую гамму излучаемого света [6, 7]. С другой стороны, многие органические вещества, интенсивно люминесцирующие в растворах, в кристаллическом виде эмиссию не проявляют вследствие наличия концентрационного тушения из-за агрегации молекул и/или миграции энергии возбуждения [7, 8]. Можно предположить, что введение органических веществ, интенсивно люминесцирующих в растворах, в твердую матрицу позволит отдалить их молекулы друг от друга и предотвратить агрегацию последних. Кроме того, если в качестве матрицы использовать пористый координационный полимер (ПКП), также проявляющий люминесценцию, включение органического вещества в его поры может привести к изменению характеристик эмиссии ПКП. Таким образом, цель настоящей работы состоит в изучении влияния введения люминесцирующих органических веществ в поры ПКП на характеристики эмиссии таких соединений включения. Среди органических соединений нами выбраны нафталин (Naph),

антрацен (Antr), флуоресцеин (Fl) и родамин 6Ж (R6G), люминесцирующие в различных диапазонах спектра [9—12], а в качестве матрицы — проявляющий Eu^{3+} -центрированную эмиссию ПКП $\text{Eu}(\text{BTV})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$ (H_3BTV — 1,3,5-бензол-*трис*(4'-бензойная кислота); $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ — циклогексанол), характеризующийся наличием в кристалле каналов диаметром около 1,5 нм и известный как MIL-103(Eu) [13, 14]. С этими «гостями» и ПКП получены соединения включения 0,9Naph/Eu(BTV) (1), 0,75Antr/Eu(BTV) (2), 0,25Fl/Eu(BTV) (3) и 0,25R6G/Eu(BTV) (4).



Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реагенты («Acros» и «Макрохим») использовали без дополнительной очистки. H_3BTV получали по методике [15]. Элементный анализ проводили с помощью анализатора «Carlo Erba 1106». Порошковые дифрактограммы измерены на приборе «Bruker X9» с излучением CuK_α . Идентификацию кристаллической фазы проводили путем сравнения дифрактограммы порошка $\text{Eu}(\text{BTV})$ с рассчитанной с помощью программы Mercur 3.8 по данным рентгеноструктурного анализа $\text{Tb}(\text{BTV})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$ [14]. Электронные спектры диффузного отражения измеряли на спектрометре «Specord M-40» и преобразовывали с помощью функции Кубелки — Мунка [16], а спектры возбуждения и люминесценции для твердых образцов при комнатной температуре — на люминесцентном спектрометре «Perkin Elmer LS55». Квантовые выходы эмиссии определяли по известной методике с использованием стандарта ($\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$) для длины волны возбуждающего света 254 нм и пересчитывали для длин волн 315 или 350 нм [17]. Количество отраженного возбуждающего излучения определяли по методике [18] с использованием стандарта отражения MgO ($R = 0,91$).

$\text{Eu}(\text{BTV})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$ получен аналогично $\text{Tb}(\text{BTV})$ [14]. Соединения включения синтезировали путем формирования координационного полимера $\text{Eu}(\text{BTV})$ в присутствии в реакционной смеси потенциальных «гостей» — нафталина (Naph), антрацена (Antr), флуоресцеина (Fl) или родамина 6Ж (R6G).

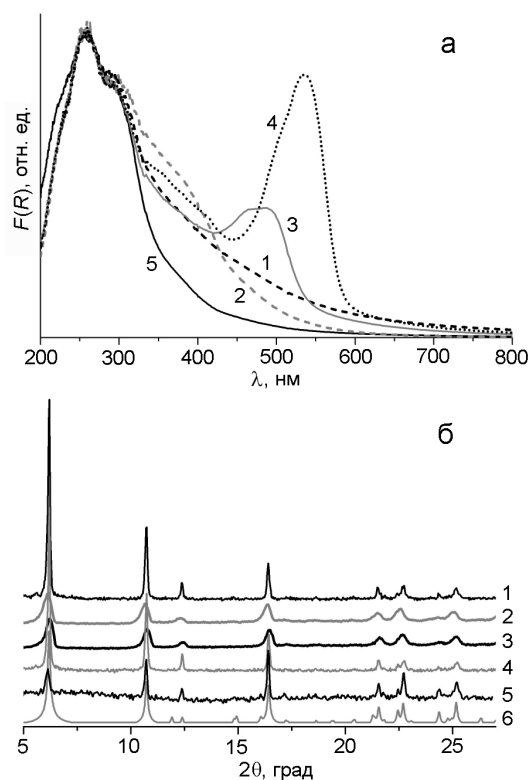


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и дифрактограммы (б) порошков соединений включения 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), ПКП $\text{Eu}(\text{BTV})$ (5) и рассчитанная для ПКП $\text{Tb}(\text{BTV})$ (6) [14].

Продукты отфильтровывали и промывали метиловым спиртом от избытка «гостей» до прекращения люминесценции промывного раствора. Состав (число молекул «гостя»/формульная единица $\text{Eu}(\text{BTV})$) соединений включения 0,9Naph/ $\text{Eu}(\text{BTV})$ (1), 0,75Antr/ $\text{Eu}(\text{BTV})$ (2), 0,25Fl/ $\text{Eu}(\text{BTV})$ (3) и 0,25R6G/ $\text{Eu}(\text{BTV})$ (4) определен по данным элементного анализа.

Результаты и обсуждение

В спектрах поглощения соединений 1—4 и индивидуального ПКП $\text{Eu}(\text{BTV})$ (рис. 1, а) в области 200—350 нм присутствует полоса, которая одинакова для всех соединений и, следовательно, обусловлена поглощением BTV^{3-} , как единственного общего для всех указанных систем органического фрагмента. В области 350—600 нм спектры 1—4 и ПКП $\text{Eu}(\text{BTV})$ отличаются: наблюдаются плечо или дополнительная полоса, возникающие за счет поглощения соответствующих «гостей» [11, 12, 19], что указывает на присутствие Naph, Antr, Fl и R6G в составе соединений.

На дифрактограммах порошков 1—4 наблюдаются исключительно рефлексы, соответствующие фазе ПКП $\text{Eu}(\text{BTV})$ (рис. 1, б). Отсутствие рефлексов, ха-

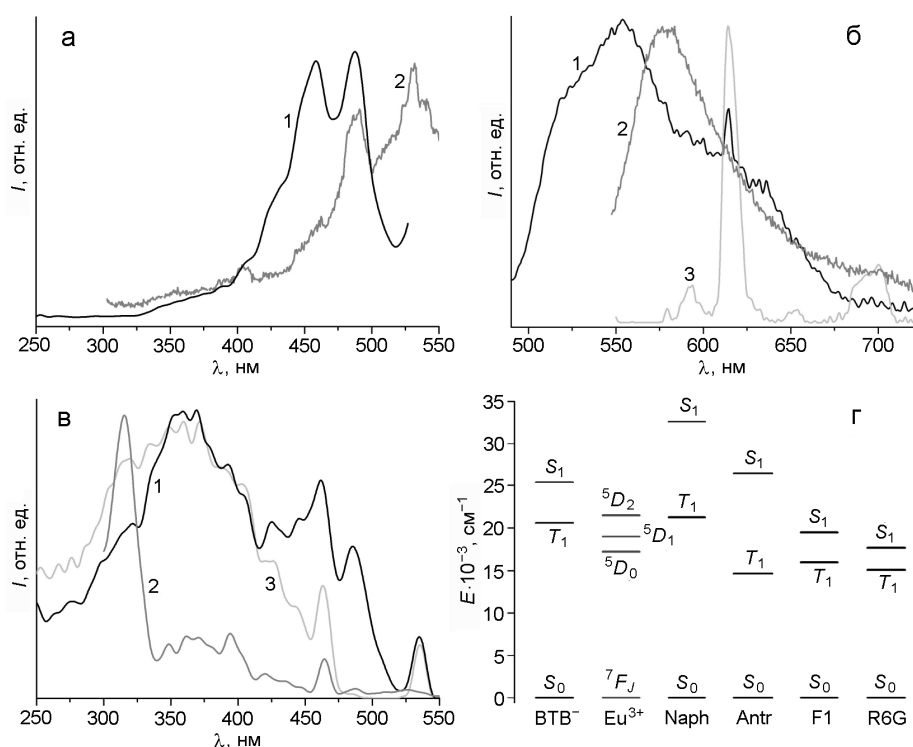


Рис. 2. а — Спектры возбуждения эмиссии «гостя» в **3** (1) ($\lambda_{em} = 555$ нм) и **4** (2) ($\lambda_{em} = 580$ нм); б — спектры флуоресценции **3** (1) ($\lambda_{ex} = 460$ нм), **4** (2) ($\lambda_{ex} = 530$ нм) и люминесценции ПКП Eu(BTV) (**3**) ($\lambda_{ex} = 315$ нм); в — спектры возбуждения Eu³⁺-центрированной эмиссии **3** (1) ($\lambda_{em} = 614$ нм), **4** (2) ($\lambda_{em} = 614$ нм) и ПКП Eu(BTV) (**3**) ($\lambda_{em} = 614$ нм); г — энергетическая диаграмма соединений включения и ПКП Eu(BTV). Энергетические уровни BTB³⁻, Naph, Antr, F1 и R6G определены в работах [10, 22, 25, 26].

рактерных для кристаллического строения «гостей» (Naph, Antr, F1 и R6G), свидетельствует о том, что эти соединения индивидуальных фаз не образуют и находятся или в порах структуры Eu(BTV), или адсорбированы на поверхности кристаллитов.

Косвенным признаком того, что Naph, Antr, F1 и R6G находятся в порах ПКП Eu(BTV), а не на поверхности кристаллитов, может быть то, что соединения включения промывали метиловым спиртом, в котором Naph, Antr, F1 и R6G растворимы, до прекращения люминесценции промывного раствора, однако, как следует из данных элементного анализа и электронной спектроскопии, они остались в составе полученных систем. Кроме того, по данным рентгеноструктурного анализа для Tb(BTV) [14], изоструктурного согласно дифрактограмме порошка Eu(BTV), диаметр каналов в кристалле составляет около 1,5 нм [14, 20], что значительно превышает размеры молекул «гостей», и, следовательно, последние могут быть включены в поры Eu(BTV).

В спектрах флуоресценции твердых образцов соединений включения **1**, **2** и индивидуального ПКП Eu(BTV) эмиссия не наблюдается, а в случае соединений **3** и **4** присутствуют широкие полосы люми-

несценции в желтом (555 нм) или оранжевом (580 нм) диапазонах спектра (рис. 2, б). Форма и положение полос эмиссии в спектрах **3** и **4** совпадают с полосами в спектрах флуоресценции F1 и R6G в разбавленных растворах [9—12]. Проявление эмиссии «гостей» в соединениях включения указывает, что отдельные молекулы красителей изолированы друг от друга, поскольку в концентрированных растворах F1 и R6G флуоресценция не проявляется вследствие концентрационного тушения [9, 21], и нам не удалось зафиксировать эмиссию твердых образцов чистых красителей. Кроме этого, в спектре флуоресценции **3** проявляется узкая полоса при 614 нм, которую можно отнести к люминесценции ионов Eu³⁺, входящих в состав ПКП Eu(BTV), что указывает на соизмеримость интенсивности эмиссии флуоресцеина и Eu³⁺ в этом соединении включения. В спектрах возбуждения **3** и **4**, измеренных для максимумов в спектрах флуоресценции ($\lambda_{em} = 555$ и 580 нм соответственно) (рис. 2, а), наблюдаются полосы в диапазоне поглощения соответствующих красителей [11, 12, 19], а в области поглощения Eu(BTV) полосы отсутствуют. Это указывает, что F1 и R6G в составе соединений включения люминесцируют, однако

энергия возбуждения не передается от Eu(ВТВ) к молекулам «гостей».

В отличие от спектров флуоресценции, в спектрах люминесценции твердых образцов всех соединений включения **1—4** и индивидуального ПКП Eu(ВТВ), записанных с задержкой 0,05 мс, проявляются полосы эмиссии, при этом спектры отличаются только интенсивностью, что указывает на идентичность излучательных центров во всех случаях. Как показано ранее [22], люминесценция Eu(ВТВ) обусловлена металл-центрированными переходами с уровня 5D_0 иона Eu^{3+} в красном диапазоне спектра ($\lambda_{\text{max}} = 614$ нм) (рис. 2, б), а полосы, которые можно было бы отнести к люминесценции ВТВ^{3-} , в спектре отсутствуют. Это позволяет утверждать, что люминесценция соединений включения также обусловлена излучением ионов Eu^{3+} , входящих в состав ПКП Eu(ВТВ). Необходимо отметить, что в спектрах время-разрешенной люминесценции отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к фосфоресценции «гостей», из чего можно сделать вывод о низкой эффективности переноса энергии на их триплетные уровни.

Спектры возбуждения Eu^{3+} -центрированной эмиссии ($\lambda_{\text{em}} = 614$ нм) измерены для всех соединений включения и индивидуального Eu(ВТВ) (рис. 2, в). В спектрах индивидуального ПКП Eu(ВТВ) и соединений включения **1** и **2** проявляется широкая полоса в диапазоне 300—400 нм, вероятно соответствующая поглощению ВТВ^{3-} , и две узкие полосы при 465 и 536 нм, обусловленные Eu^{3+} -центрированными переходами на верхние возбужденные уровни 5D_2 и 5D_1 соответственно [23, 24]. Так как форма полос в УФ-области для этих соединений совпадает, можно сделать вывод, что основным фрагментом, поглощающим возбуждающее излучение, передающееся на уровни иона Eu^{3+} в индивидуальном ПКП и соединениях включения **1** и **2**, является ВТВ^{3-} .

В отличие от соединений включения с Naph и Antr, спектры возбуждения Eu^{3+} -центрированной эмиссии систем **3** и **4** не совпадают со спектром индивидуального ПКП Eu(ВТВ). Так, в спектре соединения включения **3** относительная интенсивность поглощения возбуждающего излучения в области 450—510 нм существенно выше, чем в спектре индивидуального ПКП Eu(ВТВ). Учитывая, что именно в этой области поглощает Fl, можно предположить, что в **3** сенсбилизация эмиссии иона Eu^{3+} осуществляется не только путем переноса энергии с ВТВ^{3-} , а также переносом энергии с красителя. В случае же **4** в спектре возбуждения Eu^{3+} -центрированной эмиссии относительная интенсивность поглощения возбуждающего излучения при 350—450 нм существенно ниже, чем в случае Eu(ВТВ), что может

Квантовые выходы Eu^{3+} -центрированной эмиссии соединений включения «гость»/Eu(ВТВ)

«Гость»	Квантовый выход, % ^a	Квантовый выход относительно Eu(ВТВ) ^b
—	0,12	1
Naph	0,24	2,0
Antr	0,15	1,3
Fl	0,14 (0,24) ^B	1,2 (2,1) ^B
R6G	0,11 (0,02) ^B	0,9 (0,2) ^B

^a Определен при $\lambda_{\text{ex}} = 315$ нм; ^b отношение значения квантового выхода эмиссии соединений включения к величине квантового выхода для индивидуального ПКП Eu(ВТВ); ^B в скобках приведено значение, определенное при $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

указывать на гашение эмиссии Eu^{3+} в области перекрывания полос в спектрах поглощения ВТВ^{3-} и коротковолнового края полосы в аналогичном спектре R6G, вероятно, за счет экранирующего эффекта последнего (т. е. поглощения возбуждающего излучения с невозможностью дальнейшей передачи энергии на уровни иона Eu^{3+}).

Квантовые выходы Eu^{3+} -центрированной эмиссии соединений включения и индивидуального Eu(ВТВ), определенные для длин волн возбуждения 315 и 350 нм, приведены в таблице. Понижение квантовых выходов по сравнению с индивидуальным Eu(ВТВ) наблюдается только для соединения включения с R6G, что согласуется с данными спектров возбуждения и с предположением о гашении эмиссии вследствие поглощения части возбуждающего излучения (экранирующего эффекта R6G). В случае других соединений включения квантовый выход Eu^{3+} -центрированной эмиссии или повышается, или практически не изменяется.

Как известно [1—3], на величины квантовых выходов эмиссии люминесцентных систем влияют процессы переноса энергии, эффективность и направление которых зависят от относительного положения энергетических уровней компонентов (рис. 2, г). Значения энергии триплетных уровней Antr, Fl и R6G ниже соответствующей величины энергии излучательного уровня иона Eu^{3+} (5D_0 , 17300 см^{-1} [3]), однако эмиссия этого иона наблюдается, что может указывать на то, что триплетные уровни Antr, Fl и R6G не являются определяющими в процессах переноса энергии, вероятно из-за запрещенности S_1-T_1 -переходов и отсутствия проявления «эффекта тяжелого атома» (частичное снятие запрета интер-

комбинационных переходов), поскольку «гости» не связаны напрямую с Eu^{3+} . Таким образом, в основном в процессы переноса энергии вовлечены синглетные (S_1) уровни «гостей» и близкие величины квантовых выходов эмиссии Eu^{3+} в соединениях включения с Antr, Fl и R6G при $\lambda_{\text{ex}} = 315$ нм могут быть связаны с тем, что «гости» не поглощают в этом диапазоне возбуждающее излучение, за счет чего процессы поглощения и переноса энергии происходят только внутри $\text{Eu}(\text{BTV})$. Однако увеличение в 2 раза величины квантового выхода Eu^{3+} -центрированной эмиссии в случае **1** требует дополнительного исследования. При возбуждении эмиссии Eu^{3+} светом с длиной волны 350 нм величины квантовых выходов систем с Fl и R6G существенно отличаются как друг от друга, так и от величины квантового выхода индивидуального ПКП $\text{Eu}(\text{BTV})$, что может быть связано с тем, что в соединениях **3** и **4** поглощение возбуждающего излучения на этой длине волны, кроме BTV^{3+} , также может осуществляться «гостями». В случае **3** энергия S_1 -уровня Fl выше излучательного уровня иона Eu^{3+} на 2200 см^{-1} , что способствует эффективному переносу энергии на 5D_0 -уровень иона Eu^{3+} и, следовательно, сенсibilизации эмиссии иона лантаноида. В случае же **4** разница энергий уровня S_1 R6G и 5D_0 -уровня Eu^{3+} составляет всего 400 см^{-1} , что обуславливает высокую вероятность обратного переноса энергии с Eu^{3+} на R6G [27, 28] и, следовательно, приводит к гашению эмиссии вследствие миграции энергии между этими уровнями и увеличению вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний. Наблюдаемые изменения значений квантовых выходов Eu^{3+} -центрированной эмиссии в **3** и **4** согласуются с данными спектров возбуждения.

В целом в спектрах флуоресценции соединений включения **3** и **4** проявляются интенсивные полосы эмиссии с максимумами при 555 и 580 нм, а в спектрах фосфоресценции соединений **1—4** наблюдаются узкие полосы люминесценции с максимумом при 614 нм, что позволяет варьировать цвет излучаемого света от желтого до красного. Стоит отметить, что при введении нафталина и антрацена, люминесцирующих в индивидуальном состоянии в сине-фиолетовой области, в ПКП эмиссия «гостя» не наблюдается, что ограничивает диапазон цветов излучаемого света, полученный в настоящей работе. Кроме того, величина квантового выхода Eu^{3+} -центрированной эмиссии **1** и **3** в два раза превышает аналогичную величину для индивидуального $\text{Eu}(\text{BTV})$, что показывает возможность использования «гостей» в качестве сенсibilизаторов люминесценции Eu^{3+} .

Таким образом, показано, что в спектрах флуоресценции соединений включения 0,25Fl/Eu(BTV) и

0,25R6G/Eu(BTV) проявляется эмиссия «гостя» — флуоресцеина или родамина 6Ж соответственно, а в спектрах время-разрешенной люминесценции всех полученных в настоящей работе соединений включения 0,9Naph/Eu(BTV), 0,75Antr/Eu(BTV), 0,25Fl/Eu(BTV) и 0,25R6G/Eu(BTV) наблюдается Eu^{3+} -центрированная эмиссия, что позволяет варьировать цвет излучения от желтого до красного в зависимости от «гостя». Найдено, что в случае соединения включения 0,25Fl/Eu(BTV) квантовый выход Eu^{3+} -центрированной эмиссии выше по сравнению с индивидуальным координационным полимером из-за увеличения эффективности переноса энергии на уровни иона Eu^{3+} , а в случае соединения 0,25R6G/Eu(BTV) ниже вследствие частичного гашения люминесценции за счет увеличения вероятности обратного переноса энергии с излучательного уровня Eu^{3+} на синглетный уровень «гостя».

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке совместного проекта трехстороннего сотрудничества (Trilateral Partnerships) Фонда VolkswagenStiftung между исследователями Украины, России и Германии (проект № 90343).

Литература

1. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. // Chem. Rev. — 2012. — **112**, N 2. — P. 1126—1162.
2. Bünzli J.-C. G. // Coord. Chem. Rev. — 2015. — **293/294**. — P. 19—47.
3. Binmemans K. // Chem. Rev. — 2009. — **109**, N 9. — P. 4283—4374.
4. Bünzli J.-C. G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. — 2005. — **34**, N 12. — P. 1048—1077.
5. Heinea J., Müller-Buschbaum K. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 24. — P. 9232—9242.
6. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S. et al. // Nature Methods. — 2008. — **5**, N 9. — P. 763—775.
7. Lakowicz J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. — New York : Springer, 2006.
8. Valeur B. Molecular fluorescence: principles and applications. — Weinheim : Wiley-VCH, 2002.
9. Romanchuk K. G. // Surv. Ophthalmol. — 1982. — **26**, N 5. — P. 269—283.
10. Кузнецов В. А., Кунавин Н. И., Шамраев В. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. — 1974. — **20**, № 5. — С. 800—804.
11. Klonis N., Sawyer W. H. // J. Fluorescence. — 1996. — **6**, N 3. — P. 147—157.
12. Reisfeld R., Zusman R., Eyal M. // Chem. Phys. Lett. — **147**, N 2/3. — P. 142—147.
13. Devic T., Wagner V., Guillou N. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2011. — **140**, N 1—3. — P. 25—33.
14. Devic T., Serre C., Audebrand N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2005. — **127**, N 37. — P. 12788—12789.

15. Kothe G., Zimmermann H. // Tetrahedron. — 1973. — **29**, N 15. — P. 2305—2313.
16. Frodyma M. M., Lieu V. T. // Modern aspects of reflectance spectroscopy / Ed. W. W. Wendlandt. — New York : Plenum press, 1968. — P. 88—106.
17. Jüstel T., Krupa J.-C., Wiechert D. U. // J. Luminescence. — 2001. — **93**, N 3. — P. 179—189.
18. Fu L., Ferreira R. A. S., Silva N. J. O., Carlos L. D. // Chem. Mater. — 2004. — **16**, N 8. — P. 1507—1516.
19. Clar E. // Spectrochim. acta. — 1950. — **4**, N 2. — P. 116—121.
20. Choi J. R., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. // Langmuir. — 2010. — **26**, N 13. — P. 10437—10443.
21. Penzkofer A., Lu Y. // Chem. Phys. — **103**, N 2/3. — P. 399—405.
22. Михалева Е. А., Василенко И. В., Павлищук В. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 5. — С. 285—290. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 5. — P. 285—290 (Engl. Transl.)].
23. Shi S., Liu X., Gao J., Zhou J. // Spectrochim. acta A. — 2008. — **69**, N 2. — P. 396—399.
24. Li Y.-C., Chang Y.-H., Lin Y.-F. et al. // J. Alloys and Compd. — 2007. — **439**, N 1/2. — P. 367—375.
25. Porter G., Windsor M. W. // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1958. — **245**, N 1241. — P. 238—258.
26. Hebbink G. A., Grave L., Woldering L. A. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2003. — **107**, N 14. — P. 2483—2491.
27. Sato S., Wada M. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1970. — **43**, N 7. — P. 1955—1962.
28. Latva M., Takalo H., Mikkala V. M. et al. // J. Luminescence. — 1997. — **75**, N 2. — P. 149—169.

Поступила в редакцию 13 июля 2017 г.
В окончательном варианте 18 июля 2017 г.

Вплив введення органічних «гостей» на люмінесцентні властивості сполук включення на основі координаційного полімеру Eu(BTB)

О. А. Михалёва, И. В. Василенко, В. В. Павлищук

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

Показано, що варіюванням органічної речовини в сполуках включення «гість»/Eu(BTB) ($H_3BTB = 1,3,5$ -бензол-трис(4'-бензойна кислота), «гість» = нафталін, антрацен, флуоресцеїн або родамін 6Ж) можливо змінювати колір емісії від жовтого до червоного. Знайдено, що в порівнянні з індивідуальним координаційним полімером квантовий вихід Eu^{3+} -центрованої емісії сполуки включення (0,25 флуоресцеїн)/Eu(BTB) вище через збільшення ефективності переносу енергії на рівні іону Eu^{3+} , а сполуки включення (0,25 родамін 6Ж)/Eu(BTB) нижче внаслідок часткового гасіння люмінесценції за рахунок збільшення імовірності зворотного переносу енергії з випромінювального рівня Eu^{3+} на синглетний рівень «гостя».

Ключові слова: сенсibilізація лантанод-центрованої емісії, координаційні полімери лантанодів, люмінесценція, барвники, сполуки включення.

Influence of Introduction of Organic “Guests” on the Luminescent Properties of Inclusion Compounds Based on the Coordination Polymer Eu(BTB)

E. A. Mikhal'yova, I. V. Vasylenko, V. V. Pavlishchuk

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

It was shown that variation of luminescent organic substance in inclusion compounds «guest»/Eu(BTB) ($H_3BTB = benzene-1,3,5$ -triy-l-tris(4'-benzoic acid), «guest» = naphthalene, anthracene, fluorescein or rhodamine 6G) may change the emission color from yellow to red. It was found that comparing with the individual coordination polymer, the quantum yield of the Eu^{3+} -centered emission of the inclusion compound (0.25 fluorescein)/Eu(BTB) is higher due to an increase of energy transfer efficiency to energy levels of Eu^{3+} -ion and the quantum yield of inclusion compound (0.25 rhodamine 6G)/Eu(BTB) is lower on account of partial luminescence quenching due to an increase of the probability of reverse energy transfer from the Eu^{3+} radiative level to the singlet level of the “guest”.

Key words: sensitization of lanthanide-centered emission, lanthanide coordination polymers, luminescence, dyes, inclusion compounds.