

УДК 544.252.4

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО ОРГАНИЗОВАННЫЕ  
СРЕДЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА В-ДИКЕТОНАТА ТЕРБИЯ,  
ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И ЛИОТРОПНОЙ МЕЗОФАЗЫ<sup>1</sup>**

Селиванова Н.М., Зими́на М.В., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический*

*университет,*

*Казань, ул. К.Маркса 68*

*e-mail:marina-ls@list.ru*

Предложен новый способ создания эффективных люминесцентных сред путем инкорпорирования комплекса тербия с 2,4-пентандионом в структуру лиотропной мезофазы на основе блок-сополимера Pluronic P123 посредством использования ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата. Исследованы жидкокристаллические и оптические свойства.

*ВВЕДЕНИЕ*

На сегодняшний день комплексы лантаноидов, ввиду своих уникальных оптических характеристик, являются популярными и наиболее интенсивно исследуемыми координационными соединениями редкоземельных элементов. Основной причиной исследования комплексов  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов – это возможность их многофункционального применения в различных областях науки и техники таких как нанотехнология, молекулярная электроника, биомедицинская диагностика. Они широко используются как электролюминесцентные материалы в органических светодиодах (OLEDs), в люминесцентных зондах, УФ-датчиках. Для комплексов ланта-

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00173.

ноидов характерна эмиссия в узком спектральном диапазоне (10 нм), обусловленная экранированием 4f-электронов замкнутыми 5s- и 5p-оболочками. Варьируя ион  $\text{Ln}^{\text{III}}$  можно получить свет излучения от синего до ближнего инфракрасного, они имеют высокий квантовый выход и значительное время жизни люминесценции [1]. Однако комплексы  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов обладают низкой устойчивостью при высоких температурах и УФ-облучении, склонны к эффекту самогашения. В этом плане интерес представляет процесс солюбилизации комплексов  $\text{Ln}^{\text{III}}$  в среде ионных жидкостей. Это открывает возможности их использования для замены обычных органических растворителей во многих промышленных химических процессах, для применения в качестве высокоэффективных реакционных сред, а также в процессах селективного выделения и очистки различных соединений, в том числе обладающих биологической активностью [2].

Как показано в работах К. Бинниманса, среди органических растворителей ионные жидкости представляются оптимальными средами для изучения люминесцентных свойств комплексов лантаноидов [3]. Исследования показали повышенную интенсивность излучения и стабильность комплексов  $\beta$ -дикетонатов европия после растворения их в ионной жидкости типа имидазолия. Повышение устойчивости комплексов  $\beta$ -дикетонатов европия после растворения их в ионной жидкости объясняется сильным взаимодействием катиона имидазолия с  $\beta$ -дикетонатными лигандами посредством водородной связи. В связи с этим представляет интерес введение комплексов лантаноидов в универсальные матрицы с ионными жидкостями. Анализ литературных данных показывает, что такие люминесцентные материалы могут быть получены двумя путями: либо *in situ* формированием комплексов лантаноидов в матрице-хозяине, где первоначально катионы имидазолия ковалентно прививались к матрице [4], либо диспергирова-

нием комплекса Ln, содержащего ионную жидкость, посредством нековалентного связывания в полимерной матрице [5].

В работах Чена с соавторами были исследованы люминесцентные свойства комплекса  $\beta$ -дикетоната европия с ионными жидкостями [Bmim]PF<sub>6</sub> и [Bmim]Tf<sub>2</sub>N и возможность их инкорпорирования в лиотропную жидкокристаллическую мезофазу на основе блоксополимера Pluronic P123 [6]. Показана хорошая диспергируемость комплексов в матрицах LLC и высокая фотостабильность по сравнению с индивидуальными комплексами или их растворами в ионных жидкостях. Ранее в нашей группе изучались процессы самоорганизации неионных сурфактантов и блоксополимеров в присутствии ионов лантаноидов [7-9]. Исследованы фазовое поведение и оптические свойства надмолекулярно организованных систем.

Целью данной работы являлся синтез комплекса  $\beta$ -дикетоната тербия с ионной жидкостью и разработка подходов к его инкорпорированию в структуру лиотропной мезофазы для создания мягких материалов, обладающих высокими оптическими характеристиками.

### *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

Пентагидрат нитрата тербия Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Ацетилацетон (Acac), 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат [Bmim][PF<sub>6</sub>], Плюроник P123 ММ=5800 являлись продуктами фирмы Aldrich и использовались без предварительной обработки.

Жидкокристаллические свойства синтезированных систем исследовали методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на поляризационном микроскопе Olympus VX51 с высокоточной нагревательной системой Linkam. Нагревание образцов проводили со скоростью нагрева 5 °С/мин. Температуры перехода мезофаза – изотропная жидкость фиксировали с точностью  $\pm 2$  °С.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse фирмы Varian. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной 1 см, сигнал регистрировали под углом  $90^\circ$  к возбуждающему свету. Светофильтры использовались в автоматическом режиме. Параметры дифракционной щели возбуждения 10 нм, излучения – 5 нм.

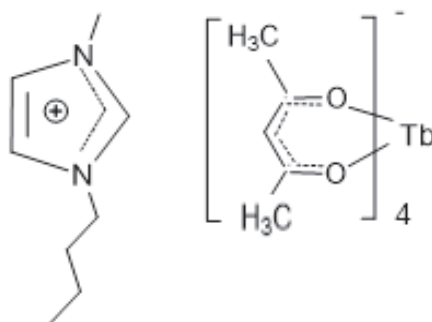


Рис. 1. Структура комплекса  $[\text{Bmim}][\text{Tb}(\text{Acac})_4]$

Синтез комплекса  $[\text{Bmim}][\text{Tb}(\text{Acac})_4]$ . Для получения комплекса  $[\text{Bmim}][\text{Tb}(\text{Acac})_4]$  навеска ацетилацетона  $m=0,0400$  г. растворялась в 1,429 г. этанола, с последующим перемешиванием и подщелачиванием 0,01 М NaOH  $m=0,766$  г. до  $\text{pH}>8$ . Затем добавляли ионную жидкость  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$   $m=0,0226$  г. предварительно растворенную в 0,474 г. этанола, нагревали до  $50^\circ\text{C}$  при перемешивании в течение 30 мин. После этого пентагидрат нитрата тербия  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $m=0,0037$  г. растворенный в 0,099 г. воды по каплям добавляли к раствору и оставляли перемешиваться при  $50^\circ\text{C}$  2 ч. Мольное соотношение компонентов комплекса  $[\text{Bmim}][\text{Tb}(\text{Acac})_4]$  составляло 1:4:1. После образования осадка раствор оставляли охлаждаться на 24 часа, далее раствор промывали и фильтровали. Образовавшийся осадок сушился в вакуумном шкафу при  $50^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Структурная формула комплекса представлена на рис. 1.

Синтез лиотропной системы Pluronic P123/ $[\text{Bmim}][\text{Tb}(\text{Acac})_4]$ . Первоначально готовилась система P123/ $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  путем смешения компонентов при соотношении 75 %/25 % мас. с дальнейшим ультразвуковым

перемешиванием и нагреванием при 35 °С. В систему P123/[Bmim][PF<sub>6</sub>] (m=0,0996 г.) вводился комплекс [Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>] (m=0,0004 г.). Система подвергалась многократным циклам нагрева и перемешивания. (32 °С) и перемешивания на вибрационной мешалке в течение 24 часов. После, образцы системы оставались при 25 °С на две недели в темном месте, для дальнейших измерений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образца системы P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>] в поляризованном свете показало наличие жидкокристаллической мезофазы. На рис. 2 приведена негеометрическая текстура лиотропной мезофазы. Мезофаза существует при 23 °С, температура начала фазового перехода в изотропную жидкость составила 39,8 °С, полный переход наблюдался при 47,6 °С. Данные ПОМ указывают на формирование гомогенной системы, где отсутствует кристаллическая фаза комплекса тербия.

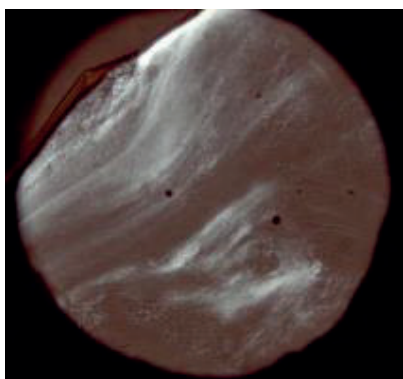


Рис. 2. Негеометрическая текстура образца системы P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>].

Для оценки оптических свойств лиотропной системы допированной комплексом тербия были получены спектры возбуждения и люминесценции.

Анализ спектра возбуждения P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>] (рис. 3) показал, что для данного комплекса наблюдается два пика с максимумами при  $\lambda=245$  нм и 322 нм. Спектр люминесценции синтезированного комплекса

характеризуется наличием 4 пиков, соответствующих излучательным переходам иона Tb<sup>III</sup> 1. <sup>5</sup>D<sub>4</sub>–<sup>7</sup>F<sub>6</sub> (~489 нм), 2. <sup>5</sup>D<sub>4</sub>–<sup>7</sup>F<sub>5</sub> (~545 нм), 3. <sup>5</sup>D<sub>4</sub>–<sup>7</sup>F<sub>4</sub> (~585 нм), 4. <sup>5</sup>D<sub>4</sub>–<sup>7</sup>F<sub>3</sub> (~622 нм) (рис. 4).

Сверхчувствительному переходу соответствует полоса с максимумом при длине волны 545 нм, что обуславливает наблюдаемое излучение в зеленой области спектра.

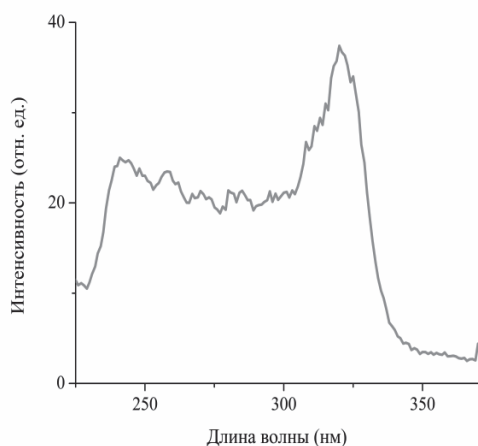


Рис. 3. Спектр возбуждения образца системы P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>].

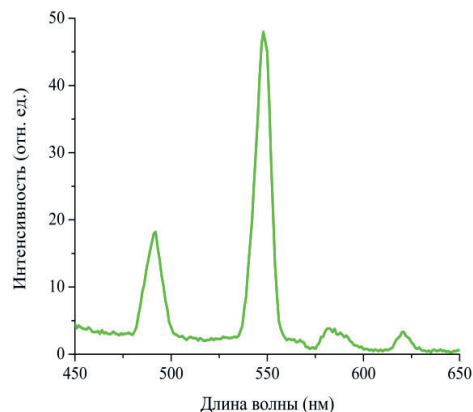


Рис. 4. Спектр люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}}=322$  нм) образца системы P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>].

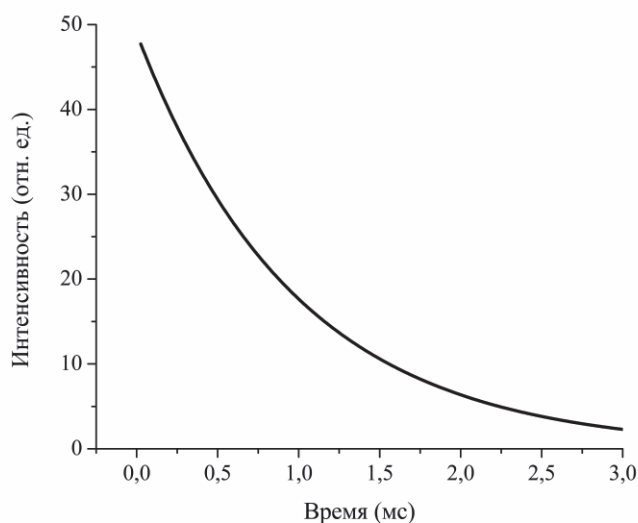


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции образца системы P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>].

На рис. 5 представлена кривая кинетики затухания люминесценции системы P123/[Bmim][Tb(Asac)<sub>4</sub>]. Кинетика люминесценции описывается моноэкспоненциальной зависимостью, из анализа которой было найдено время жизни люминесценции  $\tau$  (таблица 1).

Таблица 1. Люминесцентные характеристики комплексов тербия.

Система	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\eta$	$\tau$ , мс
P123/[Bmim][Tb(Асас) <sub>4</sub> ]	322	2,6	0,968
Tb(Асас) <sub>3</sub>	328	3,6	0,541

С целью оценки эффективности допирования комплекса тербия в лиотропную мезофазу был проведен сравнительный анализ люминесцентных характеристик исследуемой системы P123/[Bmim][Tb(Асас)<sub>4</sub>] и индивидуального комплекса Tb(Асас)<sub>4</sub> в растворе этанола. Отношение интенсивностей основных энергетических переходов  $\eta = I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)/I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$  является критерием монохроматичности излучения, что позволяет оценить эффективность люминесценции. полученные сравнительные данные представлены в таблице 1.

Как видно из анализа данных отношение интенсивностей основных энергетических переходов  $\eta$  при допировании комплекса тербия в лиотропную мезофазу уменьшается. Однако наблюдается увеличение времени жизни на 79 %. Инкорпорирование комплекса  $\beta$ -дикетоната тербия в лиотропную жидкокристаллическую систему Pluronic P123/[Bmim][PF<sub>6</sub>] уменьшает безызлучательную дезактивацию возбужденных состояний, тем самым способствуя более эффективному переносу энергии.

Таким образом, впервые получены nanoорганизованные среды на основе комплекса  $\beta$ -дикетоната тербия, ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата и Pluronic P123, обладающие эффективной люминесценцией и значительным временем жизни. Полученные «soft» композиты благодаря своим уникальным особенностям, таким как формирование легко контролируемых надмолекулярно-организованных структур и эффективной люминесценцией, могут рассматриваться как потенциальные среды, открывающие новые направления для создания оптических устройств молекулярной электроники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Binnemans K.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Chapter 255. Amsterdam: Elsevier, 2005.
2. *Hulsbosch J, De Vos D.E., Binnemans K., Ameloot R.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. №6. P.2917–2931.
3. *Lunstroot K., Driesen K, Nockemann P., Hecke K.V., Meervelt L.V., Gorller-Walrand C., Binnemans K., Bellayer S., Viau L., Le Bideauc J., Viouxb A.* // Dalton Trans. 2009. №2. P.298–306.
4. *Li P., Wang Y, Li H., Calzaferri G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. P.2904–2909.
5. *Lunstroot K., Driesen K., Nockemann P., Viau L., Mutin P.H., Vioux A., Binnemans K.* // Phys. Chem., Chem. Phys. 2010. P.1879–1885.
6. *Yi S., Wang J., Chen X.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. P.20322.
7. *Селиванова Н.М, Мясникова Ю.С., Галяметдинов Ю.Г.* // Вестник Казанского технологического университета. 2016. №18. С.129-132.
8. *Selivanova N.M., Galeeva A.I., Gubaydullin A.T., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G.* // J. Phys, Chem. B 2012. №116. P.735–742.
9. *Selivanova N.M, Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G., Konov A.B., Gubaidullin A.T.* // Soft Matter. 2015. №39. С.7809-7816.
10. *Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V., Cardinaels T., Görller-Walrand C, Biennemans K.* // Advanced Materials. 2008. №20. P.252-257.