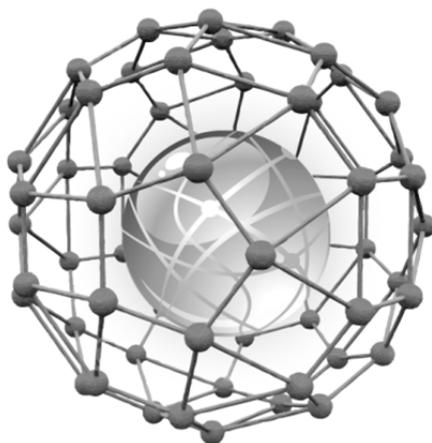


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Химический факультет

# **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Материалы Международной научной конференции  
21–22 мая 2015 г.**

**Том 1**



**Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2015**

### Список литературы

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, №11. С. 1170-1177.
2. Шахмалиева С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка: дис. ... канд. хим. наук. Северо-Кавказский государственный технический университет. Ставрополь, 2001. 146 с.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.
4. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореф. дис ... докт. хим. наук. СПб., 1995. 20 с.
5. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С., Ю.С. Саркисов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.

### References

1. Bahmet'ev V.V., Sychev M.M., Korsakov V.G. Model' aktivnyh kislotno-osnovnyh centrov na poverhnosti cink-sul'fidnyh `elektrolyuminoforov // Zhurnal prikladnoj himii. 2010. T. 83, No 11. S. 1170-1177.
2. Shahmalieva S.Sh. Sintez i fiziko-himicheskie issledovaniya `elektrolyuminescentnyh materialov na osnove sul'fida cinka: dis. ... kand. him. nauk. Severo-Kavkazskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet. Stavropol', 2001. 146 s.
3. Tanabe K. Tverdye kisloty i osnovaniya. M.: Mir, 1973. 184 s.
4. Nechiporenko A.P. Donorno-akceptornye svojstva poverhnosti oksidov i hal'kogenidov: avtoref. dis ... dokt. him. nauk. SPb., 1995. 20 s.
5. Teoriya i praktika rN-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnyh svojstv poverhnosti tverdyh tel: uchebnoe posobie / K.V. Ikonnikova, L.F. Ikonnikova, T.S., Yu.S. Sarkisov. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011. 85 s.

УДК 535.37; 541.49; 546.663

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ НА ОСНОВЕ НАЛИДСОВОЙ И ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТ

**Понарин Никита Владимирович**, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: nikitaponarin@gmail.com

**Самсонова Любовь Гавриловна**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории органической электроники, Национальный исследовательский Томский государственный университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: slg@phys.tsu.ru

В работе исследованы спектральные и люминесцентные свойства комплексов европия и тербия с налидиксовой и дегидрацетовой кислотами в растворах этанола, тетрагидрофурана (ТГФ) и пленках поливинилкарбазола (PVC). Установлено, что излучающие уровни металлов эффективно заселяются через триплетные состояния лигандов. Показано, что времена затухания излучения ионов металлов зависят от молекулярной структуры лиганда: в комплексах на основе НК  $\tau \sim 1$  мс, а на основе ДК –  $\tau \sim 0.5$  мс. В пленках PVC времена затухания в два раза выше, чем в растворе ТГФ.

**Ключевые слова:** комплексы РЗЭ, тербий(III), европий(III), спектральные свойства, этанольные и тетрагидрофурановые растворы, PVC пленки, фотолюминесценция, тушение люминесценции

## SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF THE Tb(III) AND Eu(III) ON THE BASE OF NALIDIXIC AND DEHYDROACETIC ACIDS

**Nikita V. Ponarin**, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: nikitaponarin@gmail.com

**Lubov G. Samsonova**, Ph.D., Senior Researcher of Organic Electronic Laboratory, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: slg@phys.tsu.ru

Spectral and luminescence properties of the terbium(III) and europium(III) complexes on the base of nalidixic (NA) and dehydroacetic (DA) acids have been investigated in ethanol, tetrahydrofuran solutions and polyvinylcarbazole films. It was established that metal emitting levels have been populated effectively through the ligand triplet states. It was shown that emitting delay times of the metal ions depend on the ligand molecule structure. For the NA complexes  $\tau$  is about 1 ms and for DA complexes  $\tau$  is about 0,5 ms. In the PVC films delay times are twice more then in TGF solutions.

**Key words:** terbium(III), europium(III), complexes, spectral properties, ethanol and tetrahydrofuran solutions, polyvinylcarbazole films, photoluminescence, luminescence decay times

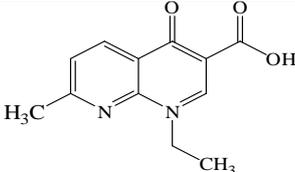
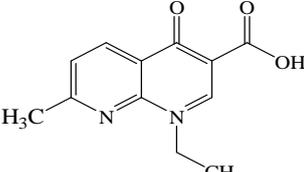
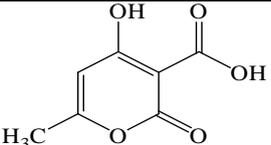
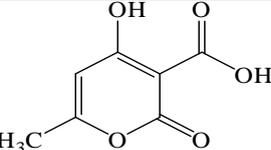
Благодаря уникальным характеристикам люминесцентного излучения координационных соединений лантанидов, они широко используются в качестве люминесцентных материалов различного назначения [1], светоизлучающих компонентов электролюминесцентных диодов (OLED) [2, 3], концентраторов солнечной энергии [4], молекулярных репортеров в биологии [5].

Наиболее привлекательны в этом плане комплексы с ионами европия(III) и тербия(III), излучающие с достаточно высокой эффективностью при удачно подобранных лигандах в красной (613 нм) и зеленой (546 нм) областях спектра, соответственно.

В настоящей работе исследованы спектральные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) с налидиксовой (шифр комплексов по тексту Z1 и Z2) и дегидрацетовой (шифр комплексов по тексту K1 и K2) кислотами. Налидиксовая (НК) и дегидрацетовая (ДК) кислоты являются биологически активными веществами: НК является лекарственным препаратом урологического ряда, а ДК используется как фунгицид и бактерицидное средство. Координационные соединения на основе НК и ДК могут представить интерес не только для материаловедения, но, в перспективе, решить проблему утилизации лекарств, утративших срок годности или снятых по тем или иным причинам с производства. Структурный состав комплексов и их обозначения по тексту представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав комплексов и их обозначения по тексту

Шифр	Состав	R
Z1	$\text{EuR}_3\text{nH}_2\text{O}$	
Z2	$\text{TbR}_3\text{nH}_2\text{O}$	
K2	$\text{TbR}_3\text{nH}_2\text{O}$	
K1	$\text{EuR}_3\text{nH}_2\text{O}$	

Известно, что комплексы европия и тербия с органическими лигандами эффективно излучают, когда триплетное состояние лиганда находится в резонансе или немного выше излучающего уровня лантонида, т.е. при тех условиях, когда возможен эффективный перенос энергии с лиганда на металл по каналу триплетных состояний. Триплетное состояние НК находится на  $21000 \text{ см}^{-1}$  [6], а ДК – на  $21970 \text{ см}^{-1}$ , а излучающие состояния Tb(III) и Eu(III) лежат в области  $18300$  и  $16300 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, возможно, ожидать интенсивное излучение металлов.

Спектральные свойства комплексов исследованы на флуориметре «Carry Eclipse» в режиме работы прибора «флуоресценция» и «фосфоресценция». Во втором режиме есть возможность измерения времени затухания люминесценции, что было выполнено в растворах и пленках поливинилкарбазола (PVC). На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции, характеризующие спектральную область поглощения света веществом и люминесценции ионов тербия и европия, представляющей набор из узких полос.

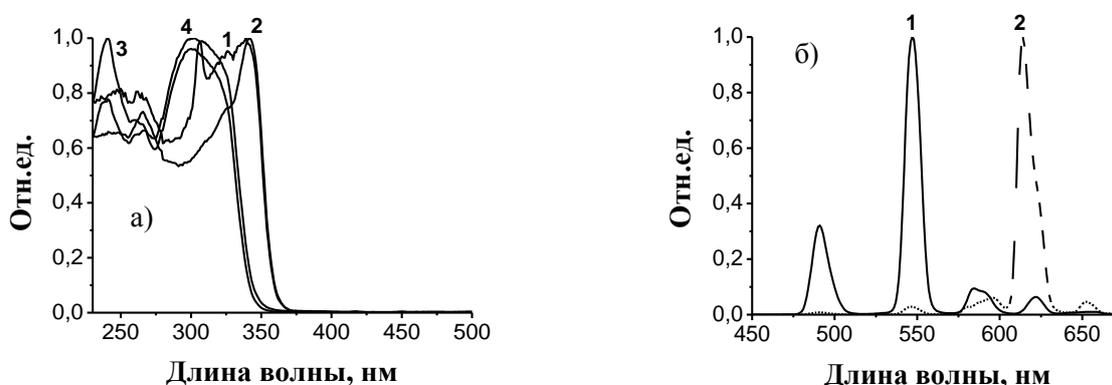


Рис. 1. а) Спектр возбуждения фосфоресценции соединений 1) Z1, 2) Z2, 3) K2, 4) K1; б) спектры люминесценции 1) K2 и Z2; 2) K1 и Z1

Спектральная область поглощения комплексов характеризуется поглощением его органической частью (лигандами). Для НК длинноволновая полоса поглощения лежит в области  $330 \text{ нм}$ , а ДК –  $300 \text{ нм}$ . Излучение Tb(III) представлено полосами с максимумами  $490, 546, 585, \text{ и } 620 \text{ нм}$ , а Eu(III) –  $594, 613, 702 \text{ нм}$ . Было установлено, что интенсивность излучения ионов металлов при регистрации в режиме «фосфоресценция» примерно в десять раз выше, чем при записи в режиме «флуоресценция». Это в общем не удивительно, поскольку по природе излучение этих ионов является фосфоресценцией.

Таблица 2

**Времена затухания люминесценции комплексов**

Шифр	Среда	Время жизни, мс
Z1	Этанол	1,03
Z2	Этанол	1,04
K1	ТГФ	0,50
	PVC	0,70
K2	ТГФ	0,44
	PVC	0,90

В растворах затухание люминесценции металлов носило моноэкспоненциальный характер. Рассчитанные по этим кривым времена затухания представлены в табл. 2. Для K1 и K2 люминесценция исследована не только в растворах, но и в пленках PVC. Этот полимер

выбран по причине того, что часто используется в OLED ячейках в качестве транспорта дырок и матрицы для люминофора. Из табл. 2 видно, что времена затухания люминесценции для обоих ионов весьма близки, однако очень зависят от природы лиганда и матрицы. Так, в комплексах на основе ДК времена затухания в два раза меньше, чем в комплексах на основе НК. С другой стороны, комплексы на основе ДК в пленках PVC показывают более долгоживущую люминесценцию – времена затухания больше почти в два раза, чем в растворе ТГФ.

Таким образом, показано, что комплексы на основе НК и ДК обладают интенсивной люминесценцией, обусловленной внутриорбитальными переходами в ионах металлов. Люминесценция «разгорается» не мгновенно после акта фотовозбуждения, а с задержкой в миллисекундной временной шкале. Времена затухания люминесценции зависят от молекулярной структуры лиганда.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание №16.578.2014/к) на выполнение проектной части госзадания в сфере научной деятельности.*

### Список литературы

1. Quici S., Barigelletti F. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. Armelao L. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 2. P. 487–505
2. Junji Kido, Yoshi Okamoto *Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials* // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 2357–2368
3. Marina A. Katkova, Mikhail N. Bochkarev *New Trends in Design of Electroluminescent Rare Earth Metallo-Complexes for OLEDs* // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 6599–6612
4. Гранчак В.М., Сахно Т.В., Кучмий С.Я. Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов. // *Теор. и экспер. химия.* 2014. Т. 50. С. 1–20.
5. Reddy M.L., Diviya V., Pavithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- $\beta$ -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 15249–15262.
6. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. Использование налидиксовой кислоты в люминесцентном анализе // *ДАН Украинской ССР.* 1983. № 12. С. 29–31

### Rererences

7. Quici S., Barigelletti F. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. Armelao L. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 2. P. 487–505
8. Junji Kido, Yoshi Okamoto *Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials* // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 2357–2368
9. Marina A. Katkova, Mikhail N. Bochkarev *New Trends in Design of Electroluminescent Rare Earth Metallo-Complexes for OLEDs* // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 6599–6612
10. Гранчак В.М., Сахно Т.В., Кучмий С.Я. Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов. // *Теор. и экспер. химия.* 2014. Т. 50. С. 1–20.
11. Reddy M.L., Diviya V., Pavithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- $\beta$ -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P.15249–15262.
12. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. Использование налидиксовой кислоты в люминесцентном анализе // *ДАН Украинской ССР.* 1983. № 12. С. 29–31