

УДК 541.127

ОСОБЕННОСТИ МЕЖЛИГАНДНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ
В МЕЗОГЕННОМ АДДУКТЕ ЕВРОПИЯ(III)© 2009 Д.В. Лапаев^{*1}, В.Г. Никифоров¹, Г.М. Сафиуллин¹, И.Г. Галявиев¹,
В.И. Джабаров², А.А. Князев², В.С. Лобков¹, Ю.Г. Галяметдинов^{1,2}¹Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН²Казанский государственный технологический университет

Статья поступила 21 июня 2008 г.

На основе анализа спектров поглощения, спектров люминесценции и кинетики люминесценции показано, что в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин (bpy_{17-17}) активно участвует в процессах переноса энергии на ион Eu^{3+} . При этом основным механизмом возбуждения bpy_{17-17} является межлигандный перенос энергии от β -дикетонатных (DK) лигандов. Важно отметить, что межлигандный перенос возбуждения существенно снижает излучательные потери при переносе энергии от поглощающих лигандов DK на излучающий уровень иона Eu^{3+} .

Ключевые слова: редкоземельные комплексы, β -дикетоны, европий(III), внутримолекулярный перенос энергии, спектроскопические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Среди лантаноидов одним из наиболее эффективных излучателей в красной области спектра является трехвалентный ион европия. На его основе синтезировано множество соединений [1], в которых световая энергия поглощается ближайшим окружением иона Eu^{3+} через присоединенные органические лиганды (хромофоры). Затем возбуждение внутримолекулярно передается иону Eu^{3+} и испускается в виде люминесценции. Среди координационных соединений европия(III) большой интерес со стороны исследователей вызвали аддукты *трис*-(β -дикетонатов) европия(III) с основаниями Льюиса типа 2,2'-бипиридина, поскольку они демонстрируют высокую интенсивность люминесценции [2–4]. Согласно литературным данным [5], развитие процесса люминесценции в подобных соединениях происходит по следующей схеме. Лиганды, поглотив квант света, переходят сначала в возбужденное синглетное состояние, а затем за счет быстрой интеркомбинационной конверсии ($\sim 10^{-8}$ с) — в триплетное. Далее энергия возбуждения из триплетного состояния лигандов безызлучательно передается на 5D_1 -уровень иона Eu^{3+} , с которого происходит заселение 5D_0 -уровня за время порядка 10^{-6} с. И, наконец, за счет излучательной и безызлучательной релаксации осуществляется переход с 5D_0 -уровня иона Eu^{3+} на подуровни основного терма 7F_J ($J = 0-4$).

Обычно в аддуктах *трис*-(β -дикетонатов) европия(III) лиганды (β -дикетоны) выступают в качестве основного хромофора [3, 4, 6]. Роль оснований Льюиса типа 2,2'-бипиридина сводится, главным образом, к замещению молекул воды во внутренней координационной сфере Eu^{3+} , что способствует увеличению интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} вследствие снижения безызлучательных потерь и стабилизации комплекса. Отметим, что, согласно работам [7–9], 2,2'-бипиридин поглощает УФ свет и передает энергию иону Eu^{3+} . Одним из недостатков β -дикетонатных комплексов европия(III) является низкая фото- и термическая стабиль-

* E-mail: lapaev@kfti.knc.ru

ность [10—12]. Этот недостаток является существенным препятствием для их использования в оптоэлектронных устройствах.

Заметные преимущества имеют мезогенные аддукты *трис*-(β -дикетонатов) европия(III), сочетающие в себе свойства жидких кристаллов вместе с монохроматической люминесценцией иона Eu^{3+} [13, 14]. Как известно из литературы, термотропные жидкие кристаллы при резком охлаждении могут стекловаться с сохранением упаковки мезофазы [15]. То есть получаются не имеющие дефектов пленки с равномерным и упорядоченным расположением молекул, в которых уменьшается влияние процессов самогашения люминесценции [16, 17], характерное для пленок нежидкокристаллических комплексов лантаноидов. Ранее [18] нами были исследованы в диапазоне температур 77—348 К абсорбционные и эмиссионные свойства мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (DK — β -дикетон (1-(4-додецилоксифенил)-3-(4-гексадецилоксифенил)-пропан-1,3-дион), bpy_{17-17} — 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин). Было показано, что данное соединение характеризуется высокой химической термостабильностью, а приготовленная из него застеклованная пленка демонстрирует высокую фотостабильность при $T = 300$ К. Целью данной работы было исследование при $T = 77$ К методами оптической спектроскопии особенностей переноса энергии от лигандов к иону Eu^{3+} в застеклованной пленке $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Для определения роли лиганда bpy_{17-17} в процессе переноса энергии нами были дополнительно синтезированы и изучены люминесцентные свойства соединений $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Это позволило провести сравнительный анализ экспериментальных данных, который показал принципиальное значение роли лиганда bpy_{17-17} в процессе переноса энергии в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ от хромофора DK к иону Eu^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ приведена в работе [14]. Существенным отличием данного аддукта от описанных в литературе координационных соединений европия [1] является наличие у лигандов длинных торцевых алкильных заместителей, придающих ему жидкокристаллические свойства в области температур $T = 368$ —403 К. Синтез мезогенного аддукта $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, немезогенных аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) и β -дикетонатов $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) проводили аналогично. Структурные формулы соединений показаны на рис. 1.

Мезогенные свойства аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) определяли по данным поляризационной политермической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Аддукты $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ проявляют энантиотропный смектический А мезоморфизм и при охлаждении стеклуются с сохранением упаковки мезофазы. Для приготовления пленок из мезогенных аддуктов Ln^{3+} порошки синтезированных соединений нагревали между двумя кварце-

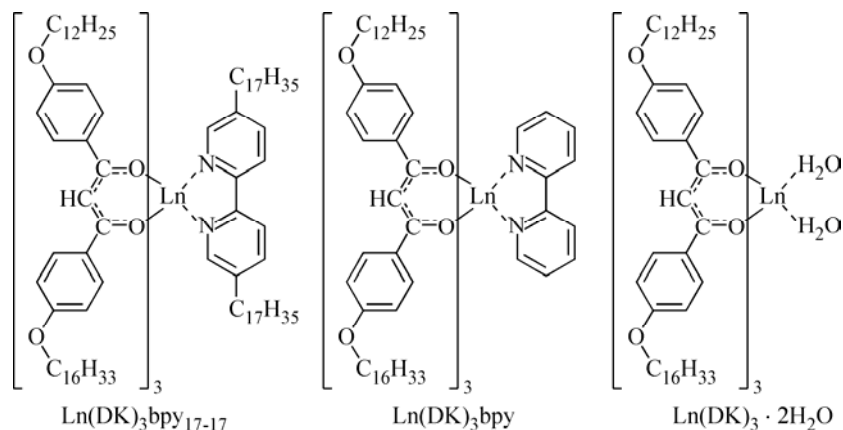


Рис. 1. Структурные формулы комплексов Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$)

выми подложками до изотропного состояния ($T \sim 415$ К), далее нагрев прекращали и при достижении мезофазы ($T = 393\text{—}403$ К) резко охлаждали до комнатной температуры. Пленки аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ при охлаждении стекловались с сохранением полученной в мезофазе упаковки молекул. Для получения пленок из немезогенных аддуктов $\text{Ln}(\text{DK})_3\text{bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) и β -дикетонатов $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) порошки синтезированных соединений нагревали между двумя кварцевыми подложками до температуры изотропного расплава, а затем охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении пленки кристаллизовались.

Нами были созданы спектрометры с использованием стандартных монохроматоров, детекторов и электронных блоков. Спектры поглощения, спектры люминесценции и кинетику люминесценции регистрировали с помощью оптического спектрометра, реализованного на базе монохроматора МДР-23. Для проведения люминесцентных экспериментов в качестве источника возбуждения использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны $\lambda_{\text{exc}} = 337,1$ нм, частота следования импульсов 50 Гц, длительность импульсов 10 нс). Для проведения абсорбционных экспериментов применяли дейтериевую лампу ДДС-30. В качестве фотоприемника использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100, оснащенный предварительным усилителем сигнала. Оцифровку аналогового сигнала и управление спектрометром от компьютера осуществляли интерфейсной РСІ-платой (L-780). Кинетику люминесценции регистрировали посредством цифрового осциллографического блока BORDO 220 (максимальная полоса пропускания входного тракта ~ 150 МГц).

Для регистрации спектров стационарной люминесценции при возбуждении на разных длинах волн использовали спектрометр, реализованный на базе двух модернизированных монохроматоров МДР-2, МДР-12, интерфейсной РСІ-платы (L-783) для оцифровки аналогового сигнала и управления спектрометром от компьютера. В качестве детектора использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, оснащенный предварительным усилителем сигнала. Для возбуждения образца из спектра ксеноновой лампы ДКСЭл-1000 монохроматором МДР-2 выделяли полосу с заданной длиной волны в максимуме интенсивности. Ширину полосы задавали шириной щелей монохроматора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны спектры поглощения пленок bpy_{17-17} , $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ при $T = 77$ К. Поскольку длина волны лазера (337,1 нм) попадает в край крыла спектра поглощения чистого лиганда bpy_{17-17} , однозначный вывод об эффективном участии данного лиганда в поглощении света сделать нельзя.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции комплексов европия при $T = 77$ К. В спектре люминесценции застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ преобладают узкие полосы, соответствующие переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) и ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$). Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 611,5 нм обусловлена переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, который ответственен за красную люминесценцию комплекса. Слабые эмиссионные полосы в области 527, 534, 558, 580, 593, 652 и 701 нм соответствуют переходам ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Сопоставление излучательных линий Eu^{3+} с соответствующими переходами проводили по энергетической структуре $4f^6$ -электронных конфигураций иона Eu^{3+} в кристаллах EuCl_3 [19]. В спектре люминесценции закристаллизованных пленок $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ помимо переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) наблюдаются широкие полосы излучения лигандов DK в области 450 нм.

Анализ спада кинетических кривых люминесценции, приведенный ниже, основан на экспоненциальном разложении $f(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i)$ с числом слагаемых $n = 2, 3$ в зависимости от критерия согласия χ^2 . Данное ограничение используемого нами ряда для аппроксимации экспериментальных данных вызвано тем, что увеличение числа слагаемых $n > 3$ не приводит к существенному уменьшению критерия согласия χ^2 .

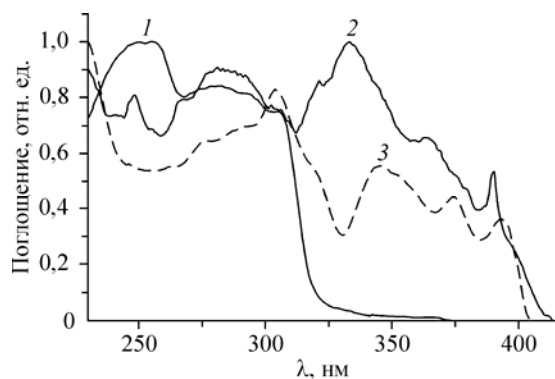


Рис. 2. Спектры поглощения пленок bpy_{17-17} (1), $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ (2) и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (3)

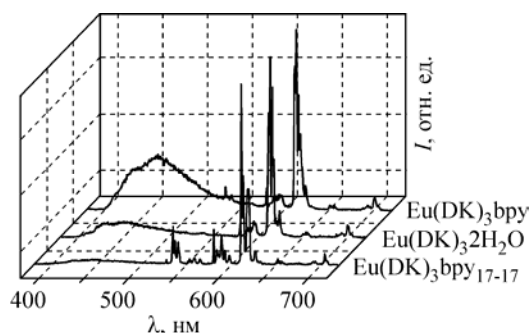


Рис. 3. Спектры люминесценции пленок комплексов Eu^{3+}

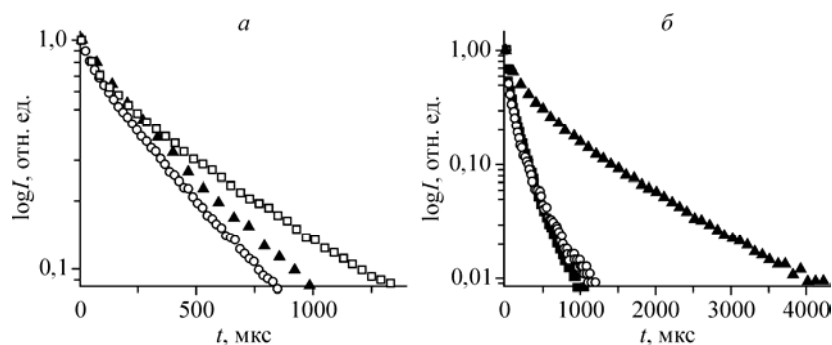


Рис. 4. Кинетические кривые люминесценции, соответствующие переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, для пленок $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (\circ), $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ (\blacktriangle) и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (\square) (а); кинетические кривые люминесценции для пленок $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (\blacksquare), $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ (\circ) и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ (\blacktriangle) (б)

Кинетические кривые люминесценции, соответствующие переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, мезогенного аддукта $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, приведены на рис. 4, а. Они наиболее точно описываются экспоненциальным разложением с $n = 3$ с параметрами, представленными в таблице.

Параметры затухания $f(t) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-t/\tau_i)$ кинетики люминесценции соединений

$\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$

Соединение	A_1	τ_1 , мкс	A_2	τ_2 , мкс	A_3	τ_3 , мкс	Критерий согласия $\chi^2, 10^{-6}$
$\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,13	42,3	0,26	162,3	0,63	407,8	3,3
	0,27	85,3	0,73	382,3	—	—	4,5
$\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$	0,27	149,1	0,36	435,7	0,36	435,8	30
	0,27	149,1	0,73	435,7	—	—	30
$\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$	0,16	21,9	0,29	148,1	0,62	650,5	2,4
	0,33	99,5	0,66	625,3	—	—	6,5
$\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,46	13,8	0,52	72,8	0,33	244,3	2,0
	0,53	32,2	0,65	187,1	—	—	20,0
$\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$	0,56	20,9	0,52	89,2	0,19	338,0	3,6
	0,78	36,3	0,4	214,4	—	—	20,0
$\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$	0,28	52,8	0,4	290,4	0,37	1049,9	1,8
	0,48	134,7	0,51	866,0	—	—	20,0

Для сравнительного анализа особенностей внутримолекулярного переноса энергии в мезогенном аддукте $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ были исследованы фотофизические свойства комплексов $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$. Кинетические кривые люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ этих соединений (см. рис. 4, а) имеют спад, который описывается приведенным выше разложением, содержащим $n = 2$ слагаемых (параметры см. в таблице). Заметим, что для β -дикетоната $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ в пленке [20] наблюдается аналогичный характер затухания люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Для определения особенностей переноса энергии в лигандном окружении соединений $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ нами были исследованы люминесцентные свойства комплексов $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. В данных соединениях эмиссионный уровень иона Gd^{3+} расположен намного выше нижнего триплетного уровня лигандов и поэтому не может быть им накачен [21], что позволяет изучить люминесцентные свойства лигандного окружения. Для соединений $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ кинетические кривые люминесценции эмиссионных полос с максимумами на 554 и 504 и 490 нм соответственно (см. рис. 4, б) характеризуются экспоненциальным разложением с параметром $n = 3$.

Анализ параметров кинетических кривых люминесценции, приведенных в таблице, позволяет нам сделать следующие выводы. Немоноэкспоненциальный характер затухания люминесценции соединений $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в субмиллисекундном диапазоне указывает на то, что перенос энергии с лигандов DK на ион Eu^{3+} не соответствует рассматриваемой в литературе традиционной схеме [5].

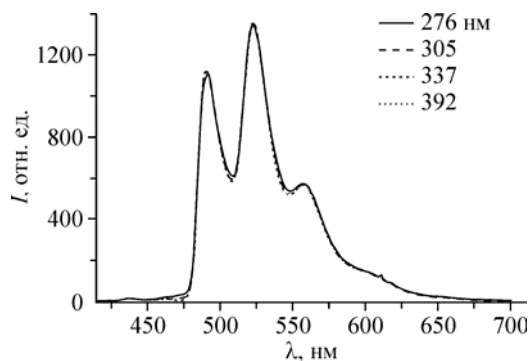
Замещение молекул воды лигандом bpy в соединениях $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ практически не оказывает влияния на процессы переноса энергии, поэтому мы полагаем, что лиганд bpy не участвует в процессах переноса энергии в соединении $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$, что согласуется с литературными данными [3, 6].

Однако замещение молекул воды лигандом bpy_{17-17} в соединениях $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ значительно увеличивает время затухания люминесценции. Учитывая, что затухание триплетного уровня лигандов DK в соединениях $\text{Gd}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}$ происходит за время порядка 300 мкс, мы считаем, что слагаемое экспоненциального затухания с характерным временем $\tau_3 = 1068$ мкс в комплексе $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ связано с процессом фосфоресценции с триплетного уровня лиганда bpy_{17-17} . При этом "быстрые" составляющие экспоненциальных спадов с параметрами $\tau_1 = 54,2$ и $\tau_2 = 299,7$ мкс связаны с затуханием триплетного уровня лигандов DK. Соответственно, увеличение времени затухания люминесценции в комплексе $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ по сравнению с комплексами $\text{Eu}(\text{DK})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}$ мы также связываем с участием лиганда bpy_{17-17} в процессе накачки иона Eu^{3+} .

Мы рассматриваем две возможности возбуждения лиганда bpy_{17-17} в мезогенных аддуктах $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ и $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$. Спектр поглощения на рис. 2 показывает, что чистый bpy_{17-17} практически не поглощает свет на длине волны лазера 337,1 нм. Известно, что окружение хромофора в соединении (например, наличие сопряженных π -связей) может оказывать сильное возмущение, что приводит к сдвигу спектра поглощения хромофора в красную область [22]. Первый механизм допускает, что в комплексе возмущение ближайшего окружения приводит к сдвигу полосы поглощения хромофора bpy_{17-17} в красную область, в результате чего он может возбуждаться на длине волны лазера 337,1 нм. В этом случае в комплексе существуют разные хромофоры, что обуславливает сложный характер затухания кинетики люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Второй механизм реализуется, если существует межлигандный перенос энергии, когда лиганд bpy_{17-17} возбуждается за счет частичного тушения лигандов DK. В этом случае в комплексах световую энергию поглощают, главным образом, лиганды DK, и характер спектра люминесценции комплекса $\text{Gd}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ не будет существенно зависеть от длины волны лазерного возбуждения.

Рис. 5. Стационарные спектры люминесценции застеклованной пленки $Gd(DK)_3bpy_{17-17}$



Поскольку спектры поглощения лигандов DK и bpy_{17-17} перекрываются лишь частично, можно подобрать длину волны возбуждения, когда поглощать будут только лиганды DK. Соответственно, возбуждение только лигандов DK или одновременно лигандов DK и bpy_{17-17} должно отразиться на характере стационарного спектра фосфоресценции комплекса $Gd(DK)_3bpy_{17-17}$. На рис. 5 представлены стационарные спектры люминесценции застеклованной пленки мезогенного аддукта $Gd(DK)_3bpy_{17-17}$ при возбуждении на разных длинах волн. Важно отметить, что возбуждение на длине волны 276 нм попадает в полосу поглощения обоих лигандов DK и bpy_{17-17} . Возбуждение на длине волны 392 нм попадает в полосу поглощения только лигандов DK и гарантировано находится вдали от полосы поглощения лиганда bpy_{17-17} . Хорошо видно, что стационарный спектр люминесценции практически не зависит от длины волны светового возбуждения. Это обстоятельство позволяет сделать выбор в пользу второго механизма, когда главными хромофорами являются лиганды DK, и реализуется перенос энергии от лигандов DK к лиганду bpy_{17-17} . Заметим, что поглощение излучения лигандом bpy_{17-17} на длине волны 276 нм не оказывает заметного влияния на процессы переноса энергии в комплексе $Gd(DK)_3bpy_{17-17}$. Мы полагаем, это связано с тем, что поглощательная способность лиганда bpy_{17-17} много меньше лигандов DK. Следует также учитывать, что комплекс состоит из трех лигандов DK и одного лиганда bpy_{17-17} .

Мы обращаем внимание, что в спектрах люминесценции пленок аддукта $Eu(DK)_3bpy$ и β -дикетоната $Eu(DK)_3 \cdot 2H_2O$ (см. рис. 3) в области 450 нм присутствует полоса излучения лигандов DK, при этом в спектре люминесценции мезогенного аддукта $Eu(DK)_3bpy_{17-17}$ лигандного излучения не наблюдается. Данное обстоятельство также может быть объяснено частичным переносом энергии с лигандов DK на лиганд bpy_{17-17} , что приводит к подавлению люминесценции в области 450 нм и более эффективному переносу энергии на ион Eu^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная цель представленных исследований состоит в выяснении роли лиганда bpy_{17-17} в процессах накачки иона Eu^{3+} в застеклованной пленке мезогенного аддукта $Eu(DK)_3bpy_{17-17}$. Для изучения особенностей переноса энергии в данном соединении дополнительно синтезированы и изучены β -дикетонаты $Ln(DK)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Eu, Gd$), аддукты $Ln(DK)_3bpy$ ($Ln = Eu, Gd$) и мезогенный аддукт $Gd(DK)_3bpy_{17-17}$.

На основании сравнительного анализа люминесцентных свойств данных соединений установлено, что в отличие от комплексов $Eu(DK)_3 \cdot 2H_2O$ и $Eu(DK)_3bpy$ в мезогенном аддукте $Eu(DK)_3bpy_{17-17}$ имеется дополнительный накачивающий ион Eu^{3+} канал. Мы связываем данный канал с переносом энергии от лиганда bpy_{17-17} к иону Eu^{3+} . В работе [9] показано, что 2,2'-бипиридин в криптате $[Eu \leftarrow bpy \cdot bpy \cdot bpy]^{3+}$ выступает в качестве антенны и накачивает ион Eu^{3+} . Согласно этой работе, время затухания люминесценции 5D_0 -уровня иона Eu^{3+} при $T = 77$ К составляет 810 мкс. Эта величина близка к нашему результату – 650 мкс. Проведенные исследования показали, что в мезогенном аддукте $Eu(DK)_3bpy_{17-17}$ свет поглощается, главным образом, лигандами DK, затем энергия передается иону Eu^{3+} и лиганду bpy_{17-17} , который в свою очередь также накачивает ион Eu^{3+} .

Важно отметить, что структура соединения $Eu(DK)_3bpy_{17-17}$ отличается от соединения $Eu(DK)_3bpy$ наличием длинных торцевых алкильных заместителей. На наш взгляд, это обстоятельство является главной причиной значительной разницы люминесцентных свойств этих соединений. А именно, лиганд bpy_{17-17} в отличие от лиганда bpy участвует в процессах переноса энергии. Мы считаем, что роль алкильных заместителей заключается в том, что длинные тор-

цевые цепочки дополнительно упорядочивают молекулы комплекса $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ в застеклованной пленке, что открывает возможность для эффективного переноса энергии между лигандами ближайших соседей.

Подчеркнем, что высокоэффективный перенос энергии от хромофора ДК к иону Eu^{3+} является важным прикладным свойством полученного нами соединения. Поскольку мезогенный аддукт $\text{Eu}(\text{DK})_3\text{bpy}_{17-17}$ обладает ЖК свойствами и высокой фотостабильностью, мы оцениваем данное соединение как перспективный материал для оптоэлектроники.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ "Ведущие научные школы" (НШ-4531.2008.2), грантов Российского фонда фундаментальных исследований (06-02-16491, 08-03-00900-а, 07-03-12163-офи), Фонда содействия отечественной науке и совместной программы CRDF и Министерства образования России "Фундаментальные исследования и высшее образование" (BRHE, REC007, Y5-C07-05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 12. – С. 1193 – 1215.
2. de Sá G.F., Malta O.L., de Mello Donegá C. et al. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – **196**. – P. 165 – 195.
3. Niyama E., Brito H.F., Cremon M. et al. // Spectrochim. Acta A. – 2005. – **61**. – P. 2643 – 2649.
4. Binnemans K. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – P. 107–272.
5. Bhaumik M.L., Nugent L.J. // J. Chem. Phys. – 1965. – **43**. – P. 1680 – 1687.
6. Stanimirov S.S., Hadjichristov G.B., Petkov I.K. // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectroscop. – 2007. – **67**, N 5. – P. 1326 – 1332.
7. Mukkala V.M., Kankare J. // Helv. Chim. Acta. – 1992. – **75**. – P. 1578 – 1592.
8. Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M. // Coord. Chem. Rev. – 1993. – **123**. – P. 201 – 228.
9. Alpha B., Ballardini R., Balzani V. et al. // Photochem. Photobiol. – 1990. – **52**. – P. 299 – 306.
10. Gameiro C.G., da Silva Jr. E.F., Alves Jr. S. et al. // J. Alloys Comp. – 2001. – **323-324**. – P. 820 – 823.
11. Liu H.-G., Lee Y.-I., Park S. et al. // J. Lumin. – 2004. – **110**. – P. 11–16.
12. Nockemann P., Beurer E., Driessen K. et al. // Chem. Commun. – 2005. – **34**. – P. 4354 – 4256.
13. Galyametdinov Yu.G., Malykhina L.V., Haase W. et al. // Liq. Cryst. – 2002 – **29**, N 12. – P. 1581 – 1584.
14. Князев А.А., Лобков В.С., Галяметдинов Ю.Г. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 4. – С. 904 – 905.
15. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 12. – С. 1971 – 2010.
16. Felinto M.C.F.C., Tomiyama C.S., Brito H.F. et al. // J. Solid State Chem. – 2003. – **171**. – P. 189 – 194.
17. Wang L.H., Wang W., Zhang W.G. et al. // Chem. Mater. – 2000. – **12**. – P. 2212 – 2218.
18. Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Князев А.А. и др. // Оптика и спектроскоп. – 2008. – **104**, № 6. – С. 939 – 945.
19. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. – М.: Наука, 1983.
20. Liu H., Park S., Jang K. et al. // J. Lumin. – 2004. – **106**. – P. 47 – 55.
21. Sager W.F. // J. Phys. Chem. – 1965. – **69**. – P. 1092 – 1100.
22. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. и др. Методы спектрального анализа / Под ред. проф. В.Л. Левшина. – М.: МГУ, 1962.