

О.И.Теслюк, Е.Д.Килименчук, Н.С.Новикова, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2,4-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Получены комплексные соединения тербия с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. Оценено влияние концентрации лантанида, органических реагентов, кислотности среды, природы растворителя, а также донорно- и поверхностно-активных веществ на интенсивность люминесцентного сигнала комплексов. Установлены оптимальные условия комплексообразования и состав соединений. Изучены основные спектрально-люминесцентные характеристики лигандов и полученных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Координационные соединения (КС) лантанидов (Ln(III)), обладающие люминесцентными свойствами, постоянно привлекают внимание исследователей. Сочетание в одной молекуле ионов металла и органических лигандов позволяет целенаправленно изменять состав и строение КС и открывает возможности создания на их основе молекулярных материалов с широким диапазоном функциональных свойств. Особенности электронного строения соединений позволяют использовать их в качестве узкополосных люминофоров разнообразного назначения [1, 2]. Комплексы данного типа перспективны как материалы для создания защитных покрытий с заданными светопреобразующими свойствами, люминесцентных зондов и меток, новых источников света, органических светодиодов и функциональных материалов различного назначения в химии и биологии [3–5].

Большинство работ по люминесцирующим комплексам Ln(III) с органическими лигандами посвящено β -дикетонатам и пиразолонатам лантанидов [6–9]. Однако комплексные соединения лантанидов с производными ароматических карбоновых кислот обладают не только хорошими поглощающими свойствами в УФ-области, высокой интенсивностью люминесценции, но также фото- и термической стабильностью. Этот факт является существенным преимуществом и позволяет производить на основе КС ароматических кислот высококачественные промышленные изделия, превосходящие по основным характеристикам соответствующие аналоги [10, 11].

Широкое применение материалов на основе

соединений лантанидов в различных областях науки и техники вызывает необходимость поиска новых люминесцентных материалов, обладающих высокими фотолюминесцентными характеристиками. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать возможность и условия получения КС ионов лантанидов с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты: 5-(4-гексадецилоксибензоилокси)-2-метоксикарбонилфенолом (ГДБКФ), 5-(4-гептилоксибензоилокси)-2-метоксикарбонилфенолом (ГОБКФ) и 5-[4-(4-гептилоксибензоилокси)бензоилокси]-2-метоксикарбонилфенолом (ГОБОФ) [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Хлориды Ln(III) готовили растворением высокочистых оксидов (99.988 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию РЗЭ устанавливали комплексонометрическим титрованием. Растворы производных метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты готовили растворением точных навесок веществ в этиловом спирте и ацетоне соответственно. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) очищали перекристаллизацией из этанола, а затем точные навески растворяли в бидистиллированной воде. Раствор 1,10-фенантролина готовили растворением точной навески вещества в бидистиллированной воде с подкислением соляной кислотой до pH 5, растворы триоктилфосфиноксида (ТОФО) и трифенилфосфиноксида (ТФО) — растворением соответствующих навесок веществ в этаноле.

Спектры люминесценции и возбуждения, а

Т а б л и ц а 1

Спектрально-люминесцентные характеристики производных метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты

Реагент		ϵ , л/моль·см	$\lambda_{\text{погл}}$	$\lambda_{\text{возб}}$	E_T , см ⁻¹
Название	Формула				
5-(4-Гексадецил-оксibenзоилокси)-2-метоксикарбонилфенол (ГДБКФ)		23200	266.1	273, 345	21186
5-(4-Гептилоксибензоилокси)-2-метоксикарбонилфенол (ГОБКФ)		41700	265.6	340	21090
5-[4-(4-Гептилоксибензоилокси)бензоилокси]-2-метоксикарбонилфенол (ГОБОФ)		44000	265.0	340	20700

также времена жизни регистрировали с помощью спектрометра Cary Eclipse Varian (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150 Вт сплошного спектра и импульсная лампа) и спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin Yvon (Франция) с ксеноновой лампой 450 Вт. Все измерения проводили при комнатной температуре (21—23 °С). Спектры люминесценции ионов Eu(III) и Tb(III) записывали в области 560—650 и 450—650 нм соответственно.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометрах Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer) и UV-2401 PC Shimadzu (Япония).

Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли по спектрам фосфоресценции их комплексов с иттрием или гадолинием при 77 К.

Величину pH растворов измеряли pH-метром ОР-211/1 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили по стандартным буферным растворам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оптические характеристики производных метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. Для оценки реакционной способности производных метилово-

го эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты, содержащих в своей структуре потенциальную комплексообразующую группу, были определены основные спектральные характеристики соединений. Перечень и люминесцентные характеристики органических соединений приведены в табл. 1. Как видно из данных таблицы, ГДБКФ, ГОБКФ и ГОБОФ поглощают коротковолновое излучение в области 220—300 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 265$ —266 нм и характеризуются высокими значениями молярных коэффициентов поглощения. Величина энергии триплетных уровней ГДБКФ, ГОБКФ и ГОБОФ выше энергии возбужденного ⁵D₄-уровня иона Tb(III) (20500 см⁻¹), вследствие чего принципиально возможен эффективный перенос энергии возбуждения на резонансный уровень Tb(III). В то же время значительный энергетический зазор между триплетными уровнями лигандов и излучающим уровнем иона Eu(III) ⁵D₀ (17300 см⁻¹) способствует увеличению степени безызлучательных потерь энергии возбуждения, и интенсивность сенсibilизированной люминесценции ($I_{\text{люм}}$) в этом случае практически равна нулю.

Спектры люминесценции лигандов пред-

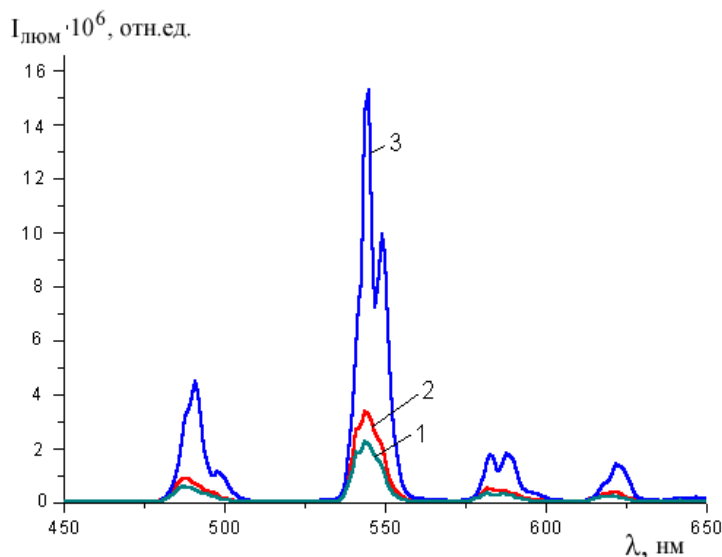


Рис. 1. Спектры люминесценции Tb(III) в комплексе с ГДБКФ ($\lambda_{\text{возб}} = 345$ нм) (1), ГОБОФ ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) (2) и ГОБКФ ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) (3). $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М.

ставляют собой широкие полосы с максимумами при 454—462 нм, так что наиболее интенсивные полосы в спектре люминесценции Tb(III), соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda = 490$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda = 545$ нм), перекрываются длинноволновым крылом спектра лигандов.

Установлено, что производные метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты образуют комплексные соединения с ионами Tb(III), проявляющие интенсивную люминесценцию. В спектре люминесценции Tb(III), обусловленной переходами с излучающего уровня 5D_4 на подуровни основного уровня: 7F_6 ($\lambda = 490$ нм), 7F_5 ($\lambda = 544$ нм), 7F_4 ($\lambda = 584$ нм), 7F_3 ($\lambda = 592$ нм) и 7F_2 ($\lambda = 620$ нм), наиболее интенсивной является полоса, соответствующая электродипольному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, сверхчувствительному к влиянию поля лиганда (рис. 1).

Условия образования комплексов в системах Tb(III)—ГДБКФ; Tb(III)—ГОБОФ; Tb(III)—ГОБКФ. Изучение влияния pH растворов на люминесценцию комплексных соединений Tb(III) с исследуемыми лигандами показало, что комплексы образуются в широком интервале значений pH (3–9) с максимумом люминесценции при pH 6.8–7.1, который достигается добавлением 0.2 мл 40 %-го раствора уротропина. В кислых растворах степень образования комплексных соеди-

нений мала, а в щелочных происходит разрушение комплексов с образованием гидроксидов лантанидов. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ достигается при комплексообразовании в водных растворах. Изучена зависимость $I_{\text{люм}}$ комплексов от концентрации тербия и лигандов. Оптимальное содержание Tb составило $1 \cdot 10^{-4}$, лигандов — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимальная $I_{\text{люм}}$ комплексов наблюдается сразу после сливания компонентов и остается постоянной в течение 72 ч. По значениям $I_{\text{люм}}$ растворов комплексов с помощью метода ограниченного логарифмирования было определено соотношение компонентов в комплексных соединениях Tb : Lig = 1:2.

За счет большой координационной емкости ионы Ln(III) в комплексах с органическими лигандами разных классов координируют максимально возможное количество молекул воды (“ОН-осцилляторов”) —

сильных тушителей люминесценции. С целью снижения (исключения) их тушащего действия используют вытеснение H_2O из внутренней координационной сферы комплекса путем введения второго лиганда, органических растворителей, ПАВ, увеличения гидрофобности лигандов [13—15]. Известно, что в комплексных соединениях ПАВ и донорно-активные добавки (ДАД) могут принимать участие в процессах передачи энергии возбуждения от лиганда к иону Ln(III) [13]. Вследствие этих процессов возможно снижение безызлучательных потерь энергии, а также увеличение интенсивности и квантового выхода люминесценции. Было исследовано влияние катионных, анионных, неионогенных ПАВ и ДАД, содержащих в своей структуре донорные атомы азота и кислорода.

Наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в комплексах с ГДБКФ наблюдали в присутствии органических оснований ТОФО, ТФФО и α, α' -Дип (в 1.2; 1.3 и 1.6 раза соответственно) (табл. 2). Увеличение аналитического сигнала происходит в результате вытеснения молекул воды из внутренней координационной сферы лантанида и образования разнолигандных комплексов (РЛК), что способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения. В случае комплекса Tb(III) с ГОБКФ в присутствии α, α' -Дип интен-

Т а б л и ц а 2

Влияние ДАД на интенсивность люминесценции комплексов Тб(III) с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты

Комплекс	I_0 , отн.ед.	I , отн.ед.			I/I_0 , n раз		
		ГОФО	ТФО	α,α' -Дип	ГОФО	ТФО	α,α' -Дип
Тб-(ГДБКФ) ₂	502	590	645	781	1.2	1.3	1.6
Тб-(ГОбКФ) ₂	3060	1820	3100	3645	0.6	1.0	1.2
Тб-(ГОбОФ) ₂	723	721	925	715	1.0	1.3	0.9

П р и м е ч а н и е. $C_{\text{Тб}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{ДАД}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{\text{люм}} = 544$ нм; ширина щели 1.0–1.0.

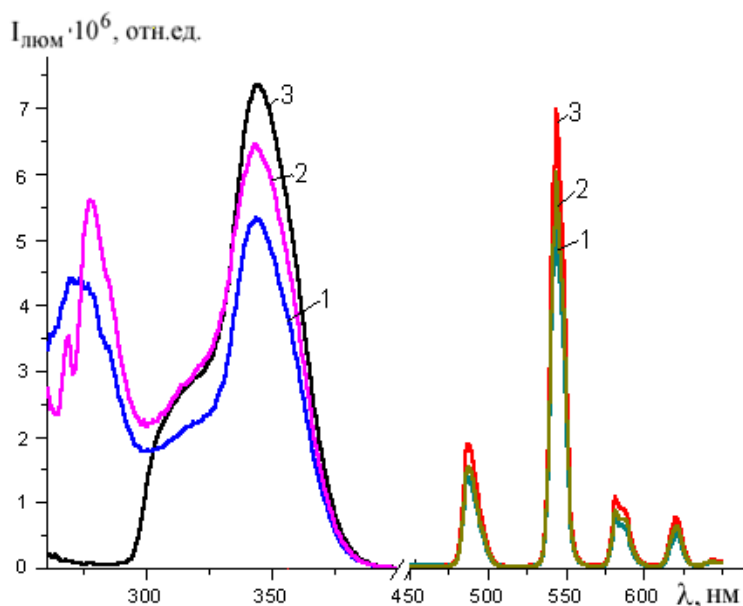


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции Тб(III) в комплексах с ГДБКФ (1); РЛК в присутствии ТФО (2) и α,α' -Дип (3). $C_{\text{Тб}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{ГДБКФ}} = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{Лиг2}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М.

сивность люминесценции возрастает в 1.2 раза. Для соединения Тб(III) с ГОбОФ характерно образование РЛК с ТФО, интенсивность люминесценции при этом увеличивается в 1.3 раза.

Образование разнолигандных комплексов подтверждено спектрофотометрическим и люминесцентным методами, как результат наблюдения смещения и расщепления полосы, соответствующей сверхчувствительному переходу Ln(III) при вхождении в комплекс второго лиганда. Так, при образовании РЛК Тб(III)—ГДБКФ— α,α' -Дип наблюдали изменение характера спектра возбуждения люминесценции (рис. 2). В спектрах

возбуждения люминесценции соединения Тб(III) с ГДБКФ имеется широкая полоса в области 250—400 нм с максимумами при 273 и 345 нм. В случае РЛК Тб(III) с ГДБКФ и α,α' -Дип полоса в области 250—300 нм не обнаруживается, остается только полоса в области 300—400 нм с максимумом при $\lambda_{\text{макс}} = 345$ нм. При образовании РЛК с ТФО в полосе 250—300 нм наблюдали расщепление спектра и bathochromный сдвиг максимума на 5 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 278$ нм). Для комплексного соединения Тб(III)

с ГОбКФ в присутствии α,α' -Дип отмечены изменения, аналогичные для РЛК Тб(III)—ГДБКФ— α,α' -Дип. Максимум люминесценции при этом bathochromно сдвинут на 10 нм и находится при $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм.

Методом ограниченного логарифмирования установлено, что во внутреннюю координационную сферу комплексов входит одна молекула органического основания, и соотношение компонентов в разнолигандных комплексах составляет Тб(III)—ГДБКФ(ГОбКФ)(ГОбОФ)—Лиг2 = 1:2:1.

Значительное увеличение люминесцентного сигнала отмечено при добавлении высокомолекулярных неионогенных ПАВ — Твин-80 и поливинилового спирта (ПВС). Для соединения Тб(III)—ГДБКФ $I_{\text{люм}}$ при этом возрастает в 1.5 раза и в 2 раза — для комплекса Тб(III)—ГОбОФ. Оптимальное содержание ПАВ составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В этом случае комплексообразование протекает в мицеллярной среде и образующиеся комплексы фиксированы на мицеллах ПАВ за счет поверхностной сольubilизации.

Длительность люминесценции, которая определяется временем жизни возбужденного состояния (τ), является одной из ее основных характеристик. Изучена кинетика затухания люминесценции ионов Тб(III) в комплексах с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. Как видно из табл. 3, время

Т а б л и ц а 3

Кинетика затухания люминесценции иона Tb(III) в комплексных соединениях с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты

Соединение	τ , мкс	Соединение	τ , мкс
TbCl ₃ ·6H ₂ O	420	Tb-(ГОбКФ) ₂	1059
Tb-(ГДБКФ) ₂	689	Tb-(ГОбКФ) ₂ -Дип	1089
Tb-(ГДБКФ) ₂ -Дип	708	Tb-(ГОбОФ) ₂	839
Tb-(ГДБКФ) ₂ -ПВС	810	Tb-(ГОбОФ) ₂ -ТФФО	875
		Tb-(ГОбОФ) ₂ -ПВС	905

Примечание. $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_L = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{Lig2} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{люм} = 544$ нм.

жизни возбужденного состояния Tb(III) в комплексах увеличивается в несколько раз, что также подтверждает эффективность переноса энергии от лигандов к иону лантанида.

Из сопоставления значений τ и интенсивностей люминесценции следует, что производные метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты являются эффективными сенситизаторами люминесценции иона Tb(III) в координационных соединениях с ними. Высокие значения $I_{люм}$, получение оптимального аналитического сигнала в водной среде и при физиологическом значении pH позволяет рассматривать комплексные соединения Tb(III) с ГОБОФ и ГДБКФ как потенциальные люминесцентные зонды и метки при определении нуклеиновых кислот в биологии и медицине, а также для целей иммунофлуоресцентного анализа.

РЕЗЮМЕ. Отримано комплексні сполуки тербію (III) з похідними метилового ефіру 2,4-дигідроксibenзойної кислоти. Оцінено вплив концентрації ліганду, кислотності середовища, природи розчинника, а також донорно- і поверхнево-активних речовин на інтенсивність люмінесцентного ($I_{люм}$) сигналу комплексів. Встановлено оптимальні умови комплексоутворення та склад сполук. Вивчено основні спектрально-люмінесцентні характеристики лігандів та одержаних комплексів.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

SUMMARY. New complex compounds terbium with 2,4-dihydroxybenzoic acid derivatives was obtained. The optimal complexation conditions of lanthanide ions have been found. The dependence of the luminescence intensity (I_{lum}) of complexes on pH value, on types of solvents and surfactants has been established. Spectral and luminescent characteristics of ligands and formed complexes have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -74, № 12. -С. 1194—1214.
2. Кузьмина Н.П., Елисеєва С.В. // Журн. неорган. химии. -2006. -51, № 1. -С. 80—96.
3. Brunet E., Juanes O., Rodriguez-Ubis J. // Curr. Chem. Bio. -2007. -№ 1. -P. 11—39.
4. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. -2005. -249, № 24. -P. 2909—2945.
5. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing. -New York: Springer, 2008. -P. 586.
6. Lin A., Fu L., Zheng Y. et al. // J. Rare Earths. -2002. -20, № 4. -P. 264.
7. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. -2008. -№ 6. -С. 28—30.
8. Еремьина Н.С., Мешкова С.Б., Дегтяренко К.М. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -2012. -79, № 2. -С. 214—219.
9. Wu F., Tian W., Zhang Z. et al. // Thin Solid Films. -2000. -363, № 1—2. -P. 214—217.
10. Lin A., Fu L., Zheng Y. et al. // J. Rare Earths. -2002. -20, № 4. -P. 264.
11. Падалка С.Д., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Панюшкин В.Т. // Журн. орган. химии. -2011. -81. -Вып. 10. -С. 1117—1118.
12. Пат. № 99082, Україна. МПК 51 С07С 69/773, С07С 69/78, С07С 69/84, С07С 69/90, С07С 39/235, С07F 5/00. -Опубл. 10.07.2012; Бюл. № 13.
13. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). -М.: Наука, 1991.
14. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
15. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 9. -С. 12—17.

Поступила 01.04.2014