

Н.В. Русакова, А.Ю. Коровин, С.С. Смола

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ Ln(III)—Al(III) КОМПЛЕКСОВ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИН-N,N,N',N',N''-ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

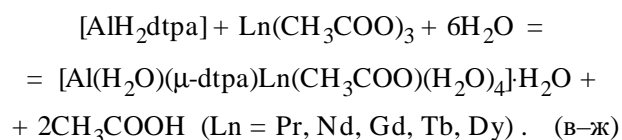
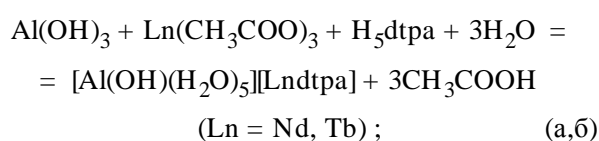
Получены лантанид-алюминийсодержащие соединения на основе диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислоты, обсуждено строение координационного центра, а также исследованы спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов. Установлено, что в гетероядерных тербий- и диспрозийсодержащих комплексах реализуется более высокий квантовый выход 4f-люминесценции, чем в соответствующих моноядерных.

ВВЕДЕНИЕ. Лантаниды занимают особое место по разнообразию форм гетероядерных комплексов с аминополикарбоновыми кислотами и, в частности, с диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислотой (H₅dtpa). При этом влияние второго металла, например, алюминия, на спектральные свойства комплексов лантанидов в растворах практически не изучено. С другой стороны, число соединений на основе алюминия чрезвычайно разнообразно. Будучи активированными ионами лантанидов, некоторые из них применяются в качестве лазерных материалов, используются при производстве твердотельных люминесцентных дозиметров и люминесцентных детекторов [1, 2]. Так, люминофоры на основе алюминия, активированные лантанидами, стали использовать в производстве светоизлучающих диодов белого цвета свечения [3]. Поэтому проведение исследований, направленных на увеличение квантового выхода люминесценции лантанидов в гетероядерных комплексонатах алюминия, и выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый эффект не только в твердых матрицах, но и в растворах, является актуальным.

Цель настоящей работы — разработка методов синтеза гетероядерных диэтилентриаминпентаацетатов алюминия с некоторыми лантанидами и исследование спектральных характеристик лантанид-алюминийсодержащих комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Гетероядерные Ln—Al-комплексы получали двумя методами: в результате одновременного взаимодействия всех исходных веществ — метод “самосборки” (комплексы а,б) и блоковым синтезом — в результате взаимодействия двух гомоядерных комплексов — диэтилентриаминпентаацетата алюминия и ацетата соответствующего

лантанида (комплексы в-ж):



Суть метода “самосборки” (а,б) заключается в том, что к горячему водному раствору H₅dtpa добавляли эквимольные количества свежееосажденного гидроксида алюминия и водный раствор ацетата лантанида. pH раствора поддерживали в области 3.0—4.0, нагревали до 60—80 °С и перемешивали в течение 12 ч. Затем горячий раствор фильтровали и упаривали до небольшого объема (15—20 мл). Концентрированный раствор охлаждали и через определенное для каждого синтеза время из растворов выпадали кристаллы образовавшегося комплекса. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили при 20—22 °С.

В отличие от предыдущего метода нагревание раствора, содержащего Ln(CH₃COO)₃ и [AlH₂dtpa] в мольных соотношениях 1:1, происходило в интервале 40—50 °С до полного растворения реагентов. Затем раствор охлаждали и через трое суток выпадали кристаллы. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили при 20—25 °С.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2 с фотоумножителем ФЭУ-100. Люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, выделяя светофильтрами излучение с длинами волн 313, 365 нм, а также све-

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа лантанид-алюминийсодержащих комплексов

Комп-лекс	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
	C	H	Al	Ln		C	H	Al	Ln
а	25.39	4.53	3.96	21.79	$C_{14}H_{21}N_3O_{11}NdAl \cdot 5H_2O^*$	25.23	4.38	4.05	21.64
б	24.82	4.41	3.82	23.46	$C_{14}H_{21}N_3O_{11}TbAl \cdot 5H_2O$	24.68	4.29	3.96	23.33
в	28.64	3.94	4.16	21.29	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}PrAl \cdot 3H_2O^{**}$	28.71	4.07	4.03	21.05
г	28.72	3.90	3.89	21.57	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}NdAl \cdot 3H_2O$	28.57	4.05	4.01	21.44
д	28.25	4.21	4.08	22.76	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}GdAl \cdot 3H_2O$	28.03	3.97	3.94	22.93
е	27.09	4.27	3.95	22.38	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}TbAl \cdot 4H_2O$	27.25	4.14	3.83	22.53
ж	27.01	4.02	3.66	23.07	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}DyAl \cdot 4H_2O$	27.10	4.12	3.81	22.92

* Разнометалльные комплексы, синтезированные методом “самосборки” 1 (а,б); ** гетероядерные комплексы, синтезированные блоковым методом 1 (в-ж).

том ксеноновой лампы ДКсШ-150. Для расчета относительных квантовых выходов люминесценции (Φ) ионов Tb(III) и Dy(III) в исследуемых комплексах использовали формулу [4], применяя в качестве эталона раствор сульфата хинина в 1 М H_2SO_4 ($\Phi = 0.55$ [5]) и учитывая показатель преломления среды.

При анализе продуктов синтеза по двум методам было установлено образование комплексов с мольным соотношением Ln : Al : лиганд = 1:1:1. Гидратный состав комплексов определен термогравиметрически. Необходимо отметить, что данные элементного анализа комплексов алюминия, полученные указанными методами, разнятся (табл. 1).

ИК-спектры гетероядерных Ln(III)—Al(III)-комплексов, синтезированных по блоковой схеме, в существенной степени сходны: значения $\nu_{as}(C=O)$ и $\nu_s(C=O)$ находятся, соответственно, в области 1570—1580 и 1385—1400 cm^{-1} , что свидетельствует о более ионном характере связи ионов лантанидов с атомами кислорода COO-групп лиганда по сравнению со связью Al—O в моноядерном комплексе алюминия. В области колебаний $\nu(C-N)$ имеется одна полоса 1120 cm^{-1} , что соответствует наличию в гетероядерных комплексах только депротонированных атомов азота. Группу полос в области 2980—2850 cm^{-1} с практически одинаковой интенсивностью для всех гетероядерных комплексов, очевидно, следует отнести к колебаниям $\nu(C-H)$. Высокочастотные компоненты данных полос отсутствуют (наиболее высокочастотная компонента при 2955 cm^{-1}) и проявляется по-

лоса низкой частоты (2810 cm^{-1}), что указывает на отсутствие в этом соединении связи N—H. О наличии внутри- и межмолекулярных водородных связей свидетельствует широкая полоса $\nu(OH)$ в области 3450—3380 cm^{-1} [6].

ПМР-спектры комплексов, синтезированных двумя разными методами, существенно отличаются. В ПМР-спектре комплекса, синтезированного на основе диэтилентриаминпентаацетата алюминия, присутствуют сигналы протонов метиленовых групп, связанных с карбоксильными группами комплексона при δ 3.30 м.д. (10H), 2.46 м.д. (8H) метиленовых групп этилендиаминовых циклов и метильной группы ацетат-иона при 2.08 м.д. (3H), что подтверждает структуру, полученную в результате теоретических расчетов (ММ⁺-метод, HyperChem 7.01) (рис. 1, а).

На основании совокупности полученных результатов можно сделать вывод о том, что синтезированные по блоковой схеме лантанид-алюминийсодержащие комплексы построены однотипно на основе комплекса $[Al(H_2O)H_2dtpa] \cdot nH_2O$. Атомы лантанидов координируются двумя свободными атомами кислорода и атомом азота лиганда, а также образуют разнолигандные комплексы с ацетат-ионом. Расчетные данные по длинам связей Al—O, Al—N, Ln—O и Ln—Al (1.82—1.86 Å; 1.93—1.94 Å; 2.24—2.29 и 6.59 Å соответственно) согласуются с известными [7].

В ПМР-спектре комплекса, полученного методом “самосборки”, также присутствуют сигналы двух типов протонов: глициновых CH_2 -групп при $\delta = 3.30$ м.д. (10H) и этиленовых групп при $\delta =$

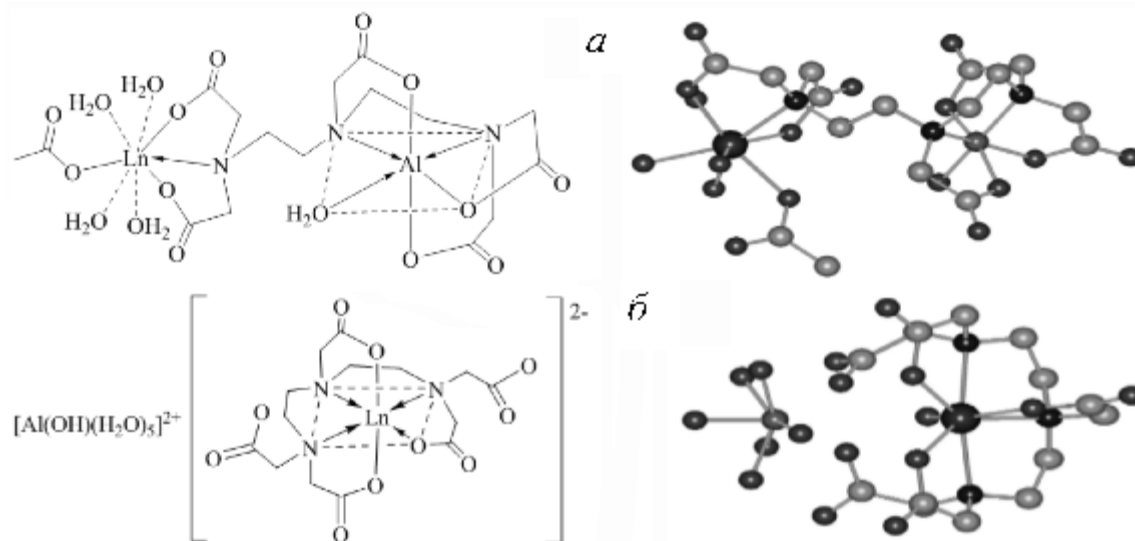


Рис. 1. Схематичное строение и пространственное изображение комплексов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dtpa})\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Lndtpa}]^{2-}$ (б).

=2.46 м.д. (8Н), но отсутствует сигнал метильной группы ацетат-иона. При этом наблюдается совпадение данного спектра с ПМР-спектром гомоядерного лантанидсодержащего комплекса с H_5dtpa , что позволяет сделать вывод об аналогичном строении координационного центра лантанида как в гомо-, так и в гетероядерном комплексах.

Принимая во внимание данные о дентатности комплексона, координационных числах изучаемых металлов и на основании данных элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии, а также результатов расчетов молекулярной механики можно предположить, что при “самоорганизационном” синтезе гетероядерных лантанид-алюминийсодержащих комплексонатов образуются комплексы катион-анионного типа. В соединениях данного типа в качестве аниона выступает комплекс лантанида с H_5dtpa , в котором ион лантанида образует по три связи с карбоксильными группами и с атомами азота диэтилентриаминпентауксусной кислоты, а в качестве катиона — частично гидролизованый ион алюминия $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. В итоге структуру комплексов $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}[\text{Lndtpa}]^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}$), синтезированных методом “самосборки”, можно представить следующим образом (рис. 1, б). Данные соединения являются двойными ионными солями [8], содержащими комплексные частицы — анионы, в которых диэтилентриаминпентауксусная кислота координирует только ион лантанида, а так-

же катионы (аква-комплексы алюминия, не образующие связей с комплексом).

Для сверхчувствительных переходов (СЧП) в спектрах поглощения комплексов празеодима характерным является то, что первый из них (переход ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, $\lambda_{\text{max}} = 444$ нм) мало изменяется при комплексообразовании, в отличие от второго — ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 588$ нм). Необходимо отметить, что в спектре поглощения комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dtpa})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4]$ для перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ наблюдается увеличение сил осцилляторов в 1.7 раза по сравнению с моноаналогом. Интенсивность перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ изменяется в меньшей степени (значения сил осцилляторов составляют 12.10 и 12.89 для моно- и гетерокомплекса соответственно). Кроме того, для всех полос характерен небольшой сдвиг в длинноволновую область ($\Delta\nu = 30\text{—}50$ cm^{-1}).

Для комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dtpa})\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4]$ силы осцилляторов переходов ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 525$ нм) и ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}\text{G}_{7/2,5/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 575/583$ нм) увеличиваются практически в 2 раза по сравнению с $[\text{NdH}_2\text{dtpa}]$. Полоса, соответствующая переходу ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$, по сравнению с акваионом расщеплена на две компоненты в гомо- и в гетероядерных комплексах. Максимумы полос поглощения гетероядерного комплекса неодима, аналогично комплексам празеодима, смещены в длинноволновую область — $\Delta\nu = 110\text{—}150$ cm^{-1} .

Уровни возбужденного состояния иона гадо-

линия смещены в УФ-область и имеют лишь один основной уровень $^8S_{7/2}$, характерный для наполовину заполненной $4f$ -оболочки [9]. Поскольку полосы сверхчувствительных переходов соединений гадолиния $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ ($\lambda_{\max} = 305$ нм) и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ ($\lambda_{\max} = 311$ нм) характеризуются низкой интенсивностью, была исследована наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$ ($\lambda_{\max} = 272$ нм). Силы осцилляторов данного перехода увеличиваются при переходе от гомо- к гетероядерному комплексу в 1.8 раза, однако максимум полосы при этом не изменяется (табл. 2). Следует отметить, что аналогично ионам Pr(III) при комплексообразовании иона Gd(III) в спектрах поглощения происходит изменение интенсивности также и других полос. На основании того, что для комплексов с празеодимом и неодимом наблюдается длинноволновый сдвиг, а для комплексов с гадолинием он практически отсутствует, можно предположить, что связь в соединениях более ковалентная для первых двух лантанидов.

На основании анализа спектров фосфоресценции комплекса $[Al(H_2O)(\mu-dtpa)Gd(CH_3COO)(H_2O)_4]$ при 77 К определена энергия триплетного уровня (26800 см^{-1}), свидетельствующая о возможности реализации $4f$ -люминесценции в гете-

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики лантанидсодержащих гетероядерных комплексов

Ln	Электронный переход	Параметр	
		$P \cdot 10^6$	$P_{\text{гетеро}}/P_{\text{моно}}$
Pr	$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	12.9	1.2
	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	6.5	1.7
Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$	10.1	1.8
	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	18.4	2.2
Gd	$^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$	3.7	1.8
		Φ^* , отн.ед.	$\Phi_{\text{гетеро}}/\Phi_{\text{моно}}$
Tb	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6; ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	$4.10 \cdot 10^{-1}$	1.2
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4; ^5D_4 \rightarrow ^7F_3$		
Dy	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	$0.24 \cdot 10^{-1}$	1.4
	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$		

* Ошибка эксперимента ± 20 %.

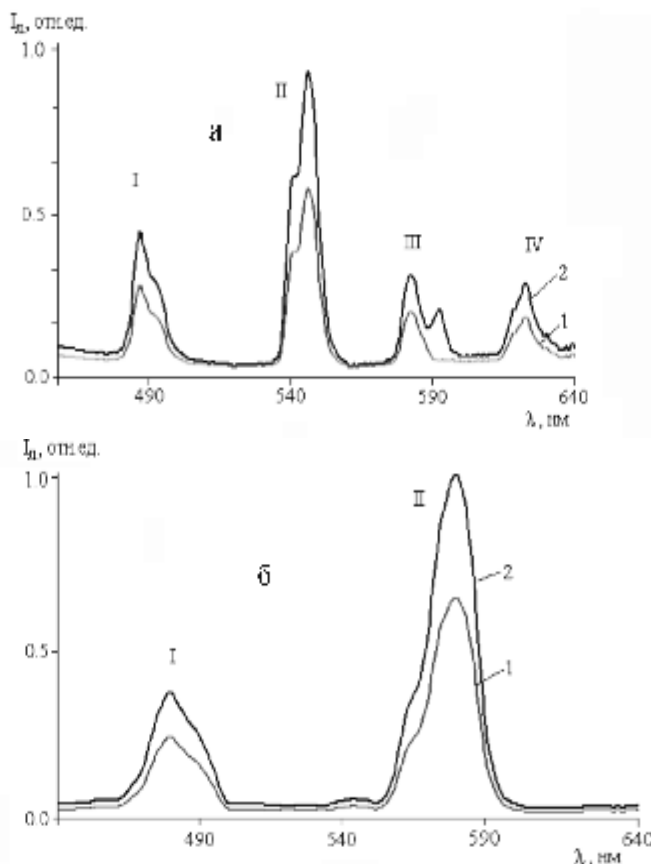


Рис. 2. Спектры $4f$ -люминесценции моно- (1) и гетероядерных (2) комплексов тербия (а, $\lambda_b = 280$ нм) и диспрозия (б, $\lambda_b = 265$ нм).

роядерных комплексах тербия и диспрозия, резонансные уровни которых расположены при 20550 и 20960 см^{-1} соответственно. Действительно, для изученных гетероядерных комплексов данных лантанидов наблюдается достаточно интенсивная $4f$ -люминесценция, что свидетельствует о внутримолекулярном переносе энергии возбуждения от органической части молекул лиганда к иону лантанида.

Для комплекса с тербием в спектрах люминесценции наблюдаются полосы, соответствующие переходам I—IV с возбужденного уровня 5D_4 на подуровни мультиплета 7F_n (рис. 2, а). Коротковолновая полоса, являющаяся СЧП (переход I — $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), характеризуется максимумом при 491 нм. Наиболее интенсивной является полоса с $\lambda_{\max} = 549$ нм, переход II ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), а также две относительно слабые полосы переходов III и IV: $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda_{\max} = 586$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ($\lambda_{\max} = 624$ нм) соответственно. Для комплексов диспро-

зия (рис. 2, б) наблюдаются две полосы: с максимумами при 485 нм (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ — переход I) и более интенсивная полоса, являющаяся СЧП, при $\lambda_{\max} = 587$ нм (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ — переход II).

В комплексе $[Al(H_2O)(\mu-dtpa)Tb(CH_3COO)(H_2O)_4]$ наблюдается небольшой ($\Delta\nu = 5\text{—}10\text{ см}^{-1}$) батохромный сдвиг всех полос люминесценции. При этом отличительной особенностью полосы с максимумом при 491 нм является увеличение ее интенсивности (I_{λ}) по сравнению со второй, наиболее интенсивной полосой ($\lambda_{\max} = 549$ нм) — 92 и 100 % соответственно. Увеличение интенсивности люминесценции характерно и для комплекса диспрозия. Однако, в отличие от гетероядерных комплексов тербия, наибольшие изменения — батохромный сдвиг ($\Delta\nu = 130\text{ см}^{-1}$) и расщепление на две компоненты, наблюдаются для полосы СЧП ($\lambda_{\max} = 587$ нм).

Для гетероядерных комплексов Tb(III) и Dy(III) были рассчитаны значения квантового выхода 4f-люминесценции (табл. 2). При переходе к гетероядерным комплексам эти значения возрастают в 1.2 и 1.4 раза соответственно для тербия и диспрозия. Значение квантового выхода люминесценции комплекса с тербием на порядок больше, чем для комплекса с диспрозием, что связано с величиной энергетического зазора между основным и возбужденными уровнями данных лантанидов: $\Delta E_{Tb} = 14700\text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_{Dy} = 10700\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, впервые проведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств лантанид-алюминийсодержащих соединений на основе диэтиленetriаминпентауксусной кислоты, синтезированных двумя методами — блоковым и “самосборки”. Определено, что синтезированные методом “самосборки” Ln(III)—Al(III)-комплексы не являются гетероядерными, а для полученных блоковым способом гетероядерных соединений установлено, что в них по сравнению с моноядер-

ными происходит увеличение сил осцилляторов и квантовых выходов 4f-люминесценции.

РЕЗЮМЕ. Отримано лантанід-алюмінієвімісні сполуки на основі діетилентриамін-N,N,N',N',N''-пентаоцтової кислоти, обговорено будову координаційного центру, а також досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики гетероядерних комплексів. Встановлено, що у гетероядерних тербій- і диспрозійвмісних комплексах реалізується більш високий квантовий вихід 4f-люмінесценції, ніж у відповідних моноядерних.

SUMMARY. The lanthanide-aluminium containing complexes on the base of diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acid were obtained, the structure of coordination center was discussed, and spectral-luminescent characteristics of heteronuclear complexes were also investigated. It was established that more high quantum yield of 4f-luminescence is realized in heteronuclear complexes what in proper mononuclear.

1. Hyoung S., Won B., Jong H., Duk Y. // *Optic. Mater.* -2008. -**31**. -P. 131—135.
2. Gaskell M., Przybylak S., Jones A. et al. // *Chem. Mater.* -2007. -**19**. -P. 4796—4803.
3. Li Yu-C., Changa Y.-H., Lin Y.-F. et al. // *J. Alloys Comp.* -2007. -**439**. -P. 367—375.
4. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // *J. Luminescence.* -1997. -**75**, № 2. -P. 149—169.
5. Melhuish W.H. // *J. Phys. Chem.* -1960. -**64**. -P. 762—764.
6. Печурова И.И., Капитанова Р.П., Варламова Г.Л. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* -1972. -№ 7. -С. 1501—1503.
7. Stavila V., Davidovich R.L., Gulea A., Whitmire K.H. // *Coord. Chem. Rev.* -2006. -**250**, № 21–22. -P. 2782—2810.
8. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
9. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.