

УДК 535.37:544.77.022.822:546.287:541.49:547.466:546.65

Є.М.Фадєєв, С.С.Смола, О.В.Снурнікова, О.К.Трунова, Н.В.Русакова

НОВІ ІЧ-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ГІБРИДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИХ АМІНОПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ ЛАНТАНІДІВ (III) *

За допомогою золь-гель методу отримані люмінесцентні органо-неорганічні гібридні матеріали, що містять іммобілізовані комплекси лантанідів (III) ($L_n = Nd, Yb, Lu$) з модифікованими етилендіамінтетраоцтовою і діетилентриамінпентаоцтовою кислотами. Одержані композити виявляють флуоресценцію у видимій області та 4f-люмінесценцію у ближньому ІЧ-діапазоні. Ковалентне закріплення комплексів у матриці дозволяє розглядати ці матеріали як перспективні для створення фото- та хімічно стабільних люмінесцентних сенсорів та пристроїв оптичного призначення.

ВСТУП. В останні роки все більшу увагу привертають дослідження нових лантанідвмісних люмінесцентних сполук як активних компонентів функціональних матеріалів [1]. Модифікація неорганічних матриць комплексами лантанідів дозволяє отримати композити, в яких на молекулярному рівні комбінуються фрагменти неорганічних речовин, що формують просторовий каркас, з фрагментами органічних сполук, які певним чином розподіляються всередині. Такі матеріали, одержані у вигляді керамічних порошків, стекл, плівок або волокон, є перспективними для створення сенсорів, лазерів, оптичних перетворювачів та підсилювачів, що випромінюють у широкому спектральному діапазоні [1—3].

Для отримання гібридних органо-неорганічних матеріалів на основі комплексів лантанідів оптимальним є золь-гель метод [3—7]. Основними його перевагами, в порівнянні з синтезами в розплавах, є більш м'які умови, а саме: проведення реакції при температурах, близьких до кімнатної, а також відсутність процесів кристалізації і поділу фаз. Золь-гель метод дозволяє одержувати матеріали на основі оксидів кремнію, титану, алюмінію, цирконію, гафнію, германію тощо [2]. Зазвичай їх отримують гідролізом алкоксидів або водних розчинів хлоридів металів. Однак тільки у випадку матриць на основі оксиду силіцію існує широкий вибір прекурсорів, необхідних для синтезу гібридних матеріалів.

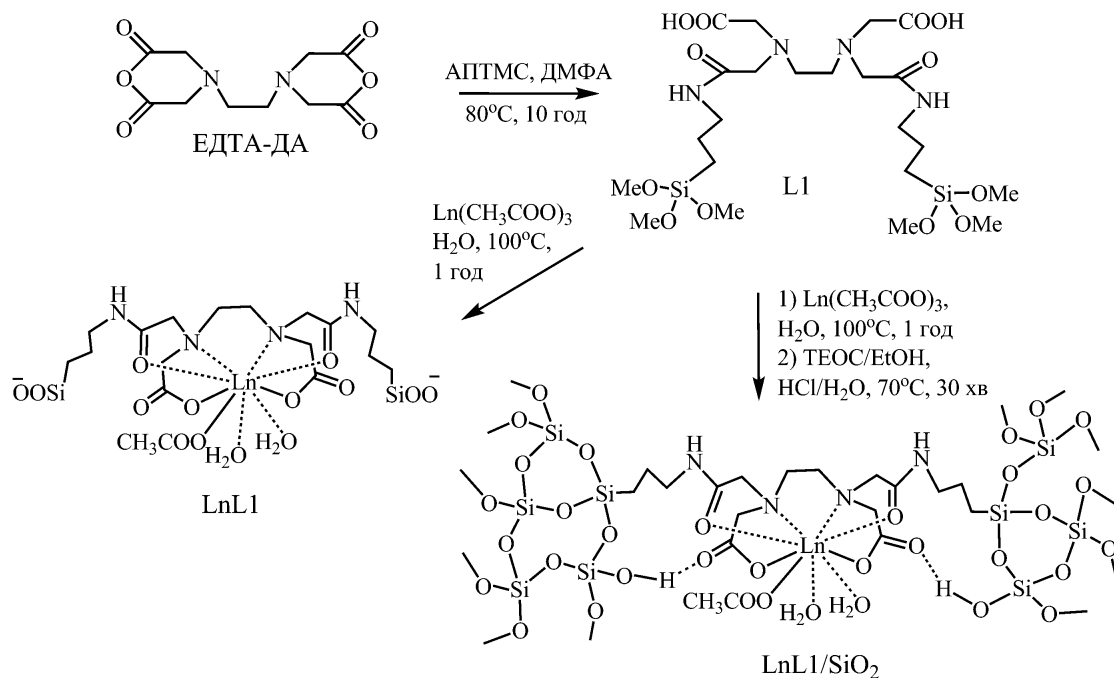
У залежності від способу одержання та структурних особливостей гібридні матеріали

можуть бути розділені на два типи [4, 5]. Перший — матеріали без ковалентного закріплення лігандів/комплексів у неорганічній матриці, які формуються за рахунок відносно слабких іон-дипольних і ван-дер-ваальсових взаємодій. Другий шлях передбачає модифікацію структури неорганічного носія фрагментами, здатними до комплексоутворення, або, навпаки, попередню функціоналізацію ліганду алкоксисилільними замісниками з подальшим проведенням золь-гель процесу. В останньому випадку отримують хімічно-, фото- та термостабільні матеріали з рівномірним розподілом випромінюючих центрів у неорганічному носії. Вибір амінополікарбоксилатів лантанідів для отримання люмінесцентних золь-гель матеріалів обґрунтований їх стійкістю до дії кислот та основ — каталізаторів золь-гель процесу, а також можливістю їх модифікації через утворення амідних, естерних зв'язків тощо.

Мета даної роботи — дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей гібридних матеріалів, що випромінюють у ІЧ-діапазоні, на основі амінополікарбоксилатів лантанідів, модифікованих триметоксисилілпропільними фрагментами.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували тетраетилортосилікат (ТЕОС), (3-амінопропіл)триметоксисилан (АПТМС), етилендіамінтетраоцтову кислоту (ЕДТА), діетилентриамінпентаоцтову кислоту (ДТПА) та їх діангідриди (ЕДТА-ДА, ДТПА-ДА), концентровану соляну та оцтову кислоти, гідроксид натрію та

* Роботу виконано при фінансовій підтримці НАН України (ДЦНТП “Нанотехнології та наноматеріали”, проект 6.22.7.43).



органічні розчинники кваліфікації х.ч. (Aldrich). Ацетати (Ln(CH₃COO)₃·xH₂O) та амінополікарбоксилати лантанідів (Ln-ЕДТА, Ln-ДТПА, Ln = Nd, Yb, Lu) отримували із відповідних оксидів (99.98—99.99 %, Aldrich).

Схему синтезу гібридних матеріалів на основі комплексів лантанідів з модифікованими ЕДТА (L¹) та ДТПА (L²) представлено на прикладі ЕДТА.

Діангідрид кислоти (1 ммоль) розчиняли в 20 мл абсолютного диметилформаміду (ДМФА, тут і далі використовували тільки абсолютовані розчинники) при температурі 80 °С і поступово додавали 2.2 ммоль (3-амінопропіл)триметоксисилану. Синтез продовжували при перемішуванні протягом 10 год. Аморфний білий осад відфільтровували, розчиняли при нагріванні у мінімальній кількості ДМФА і осаджували бензолом.

L¹. Вихід 86 %. Т.пл. >250 °С (розкл.). Елементний аналіз: C₂₂H₄₆N₄O₁₂Si₂. Знайдено, %: С 43.03; Н 7.60; N 9.09. Розраховано, %: С 42.98; Н 7.54; N 9.11. ESI-мас-спектр, *m/z*: 614 ([M]), 494 ([M -4CH₃ -OCH₃]), 290 ([M -2(CH₂)₃Si(OMe)₃]). ЯМР ¹H-спектр, δ, м.ч. (D₂O): 0.63 т (4Н, -CH₂-Si), 1.56 м (4Н, -CH₂-CH₂-Si), 2.63 с (4Н, N-CH₂-CH₂-N), 2.93 т (4Н, -CH₂-CH₂-Si), 3.05–3.30 м (8Н, -CH₂-CO-). ІЧ-спектр, см⁻¹: 479 (δ O-Si-O), 850 (ν Si-C), 1056–1128 (ν_{as}

Si-O-C), 1395, 1439 (ν_s COO⁻), 1647 (ν_{as} COO⁻), 3450 (ν O-H).

L²: Вихід 83%. Т.пл.>250 °С (розкл.). Елементний аналіз: C₂₆H₅₃N₅O₁₄Si₂. Знайдено, %: С 43.65; Н 7.43; N 9.74. Розраховано, %: С 43.62; Н 7.46; N 9.78. ESI-мас-спектр, *m/z*: 715 ([M]), 655 ([M -2OCH₃]), 519 ([M -CH₂Si(OCH₃)₃-2CH₃ -OCH₃]), 434 ([M -CH₂CONH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃-2CH₃ -OCH₃]). ЯМР ¹H-спектр, δ, м.ч. (D₂O): 0.43 т (4Н, -CH₂-Si), 1.37 м (4Н, -CH₂-CH₂-Si), 2.84 т (4Н, -CH₂-CH₂-CH₂-Si), 2.53 с (8Н, N-CH₂-CH₂-N), 2.90–3.15 м (10Н, -CH₂-CO-). ІЧ-спектр, см⁻¹: 484 (δ O-Si-O), 850 (ν Si-C), 1051–1132 (ν_{as} Si-O-C), 1400, 1440 (ν_s COO⁻), 1632 (ν_{as} COO⁻), 3435 (ν O-H).

Для одержання комплексів LnL¹ і LnL² (Ln = Nd(III), Yb(III), Lu(III)) ліганд розчиняли у воді при додаванні 1 М розчину NaOH (рН 7–8) і прибавляли еквівалентну кількість ацетату відповідного лантаніду. Розчин кип'ятили протягом години, упарювали і твердий залишок перекристалізовували з суміші вода—етанол. Комплекс з парамагнітним іоном Lu(III) був отриманий для проведення ЯМР-спектроскопічних досліджень.

LuL¹: Вихід 87 %. Т.пл.>250 °С (розкл.). Елементний аналіз: LuC₁₈H₃₃N₄Na₂O₁₄Si₂. Знайдено, %: С 26.76; Н 4.16; N 6.92; Lu 21.75. Розрахо-

вано, %: С 26.80; Н 4.12; N 6.95; Lu 21.69. ESI-мас-спектр, m/z : 761 ($[M - 2Na]^+$), 666 ($[M - 2Na - 2H_2O - CH_3COO]^+$), 606 ($[M - Na - 2H_2O - SiOONa]^+$). ЯМР 1H -спектр, δ , м.ч. (D_2O): 0.72 т (4H, $-CH_2-Si$), 1.62 м (4H, $-CH_2-CH_2-Si$), 1.72 с (3H, CH_3COO), 3.04 т (4H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Si$), 2.75 с (4H, $N-CH_2-CH_2-N$), 3.05–3.65 м (8H, $-CH_2-CO-$). ІЧ-спектр, cm^{-1} : 468 ($\delta O-Si-O$), 853 ($\nu Si-C$), 1054–1105 ($\nu Si-OH$, $\nu_{as} Si-O-Si$), 1404, 1447 ($\nu_s COO^-$), 1590 ($\nu_{as} COO^-$), 3418 ($\nu O-H$).

LuL^2 : Вихід 89 %. Т.пл. > 250 °С (розкл.). Елементний аналіз: $LuC_{20}H_{34}N_5Na_2O_{13}Si_2$. Знайдено, %: С 28.99; Н 4.19; N 8.41; Lu 21.07. Розраховано, %: С 28.95; Н 4.13; N 8.44; Lu 21.09. ESI-мас-спектр, m/z : 785 ($[M - 2Na]^+$), 693 ($[M - H_2O - Na - CH_2SiOONa]^+$), 607 ($[M - Na - CH_2CONH(CH_2)_3SiOONa]^+$). ЯМР 1H -спектр, δ , м.ч. (D_2O): 0.53 т (4H, $-CH_2-Si$), 1.64 м (4H, $-CH_2-CH_2-Si$), 2.64 т (4H, $N-CH_2-CH_2-N$), 2.83 т (4H, $N-CH_2-CH_2-N$), 2.94 т (4H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Si$), 3.05–3.70 м (10H, $-CH_2-CO-$). ІЧ-спектр, cm^{-1} : 472 ($\delta O-Si-O$), 849 ($\nu Si-C$), 1052–1136 ($\nu Si-OH$, $\nu_{as} Si-O-Si$), 1409, 1446 ($\nu_s COO^-$), 1593 ($\nu_{as} COO^-$), 3418 ($\nu O-H$).

Силікатні ксерогелі на основі іммобілізованих комплексів лантанідів отримані за адаптованою методикою [8]. Молярне співвідношення компонентів у синтезі становило ТЕОС : комплекс : $H_2O = 50:1:3000$. Одержані зразки у вигляді монолітних стекол після сушки розтирали у порошок для проведення досліджень.

Синтезовані сполуки та матеріали охарактеризовані методами елементного аналізу, ESI-мас-спектрометрії, ІЧ- та ЯМР 1H -спектроскопії.

Елементний аналіз проведений на С, Н, N-аналізаторі Perkin-Elmer CHN-240. Вміст лантанідів у комплексах визначали комплексонометричним титруванням. ESI-мас-спектри записані на спектрометрі Waters ESI TOF Premier. ЯМР 1H -спектри отримані на спектрометрі Bruker Avance AV 400 (400 МГц) у D_2O при $pH \approx 10$ (додавання $NaOD$) при 25 °С. ІЧ-спектри реєстрували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Perkin-Elmer Frontier у таблетках з KBr. Спектри поглинання знімали на спектрофотометрі Specord M40 UV/VIS. Спектри збудження та люмінесценції твердих зразків записані на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon, Хелампа 450 Вт) при 298 та 77 К.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримані ліганди та комплекси — це порошки білого кольору (за винятком комплексів $Nd(III)$, які мають слабке фіолетове забарвлення). L^1 та L^2 розчинні у воді при $pH > 7$ та малорозчинні у ДМФА і ДМСО. У водних розчинах відбувається гідроліз триметоксисилільних груп, у результаті якого утворюються силанольні групи $Si-OH$, здатні до конденсації з утворенням силоксанових зв'язків $Si-O-Si$ [9]. При додаванні $NaOH$ утворюються алкілсилоксаноляти лужних металів, будову яких можна виразити загальною формулою $RSiO-Me \cdot xH_2O$ (R — алкільний радикал) [9, 10]. Вони можуть існувати у вигляді як ізольованих молекул, так і олігомерів $(RSiOOMe)_n \cdot xH_2O$ ($n = 2-4$), причому ці форми можуть співіснувати одночасно.

Для реєстрації мас-спектрів обраний метод з відносно “м'якою” іонізацією — електроспрей-мас-спектрометрія (ESI), дані якого підтверджують приєднання триметоксисилілпропільних замісників до молекул кислот. У спектрах лігандів були виявлені сигнали, що відповідають як негідролізованій (піки молекулярних іонів з m/z 614 і 715 для L^1 і L^2 відповідно), так і гідролізованій формам сполук. У мас-спектрах комплексів LnL^1 та LnL^2 спостерігаються сигнали, що відповідають молекулярним іонам (сигнали з m/z 761 і 785 для LuL^1 та LuL^2 відповідно), а також фрагментам, в яких відбувається відрив гліцинових груп, координованих молекул води і розрив зв'язків сильнішого фрагменту.

Про утворення модифікованих лігандів і їх комплексів з Lu також свідчать ЯМР 1H -спектри L^1 і LuL^1 , наведені на рис. 1. Так, у спектрі L^1 (рис. 1, а) при 0.63, 1.56, 2.93 м.ч. з'являються три сигнали, які відповідають трьом метиленовим групам пропільного фрагменту; сигнали метиленових груп етилендіамінового фрагменту присутні у вигляді синглету при 2.63 м.ч., гліцинових фрагментів — у вигляді розширеного синглету при 3.05–3.30 м.ч. Комплексоутворення з парамагнітним іоном $Lu(III)$ приводить до зміщення сигналів протонів пропільного фрагменту в область слабких полів на 0.09–0.11 м.ч. (рис. 1, б). Сигнал від протонів етилендіамінового фрагменту зсувається до 2.75 м.ч., а сигнали протонів гліцинових груп з'являються у вигляді мультиплету при 3.05–3.70 м.ч.. Подібні зміни в спектрах характерні для комплексонатів лантанідів

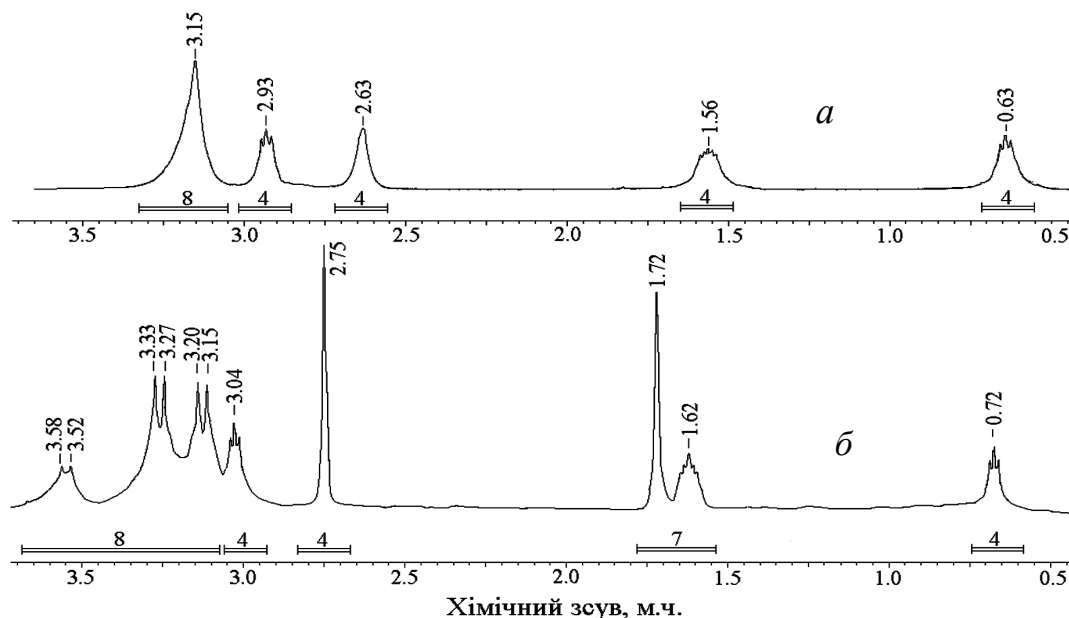


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектри L^1 (а) та $\text{Lu}L^1$ (б) (D_2O , рН 10, 25 °С).

[11, 12], оскільки координація металу обмежує можливість конформаційного обертання навколо простих зв'язків С–С і С–N, яке, на відміну від вихідних лігандів, призводить до магнітної нееквівалентності протонів. Сигнал від координованого ацетат-іона знаходиться при 1.72 м.ч.

Аналіз даних мас-спектрометрії, елементного аналізу, ЯМР ^1H - та ІЧ-спектроскопії свідчить про аналогічну будову комплексів у серії з однаковим лігандом для $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$ та $\text{Lu}(\text{III})$.

Подальше одержання ксерогелів з іммобілізованими комплексами лантанідів золь–гель методом складається з трьох послідовних стадій. Перша стадія полягає в утворенні золю, під час якої відбуваються процеси гідролізу і поліконденсації вихідних сполук (ТЕОС та комплекс), що приводять до утворення прозорого колоїдного розчину. На другій стадії колоїдні частки вступають у додаткові реакції поліконденсації, формуються просторові сітки з полімерних ланцюжків, при цьому в'язкість розчину збільшується і утворюється гель. Третя стадія полягає в старінні гелю та його висушуванні при температурі 60–100 °С і зниженому тиску, при цьому відбувається видалення розчинників з пористої структури гелю. В отриманих матеріалах комплекс ковалентно закріплений на силосановій матриці через триалкоксисилільний фрагмент, оскільки тет-

раалкокси- та алкілтриалкоксисилани виявляють східну реакційну здатність у реакціях гідролізу та поліконденсації, що призводить до рівномірного розподілу випромінюючих центрів [2, 10].

При утворенні комплексів з L^1 і L^2 у спектрах поглинання відбуваються зміни в області електронних переходів ліганду і $f-f$ -переходів. Так, інтенсивність смуги в області 250–260 нм, що відповідає $n-p^*$ -переходам амінополікарбоксилатного фрагменту, при комплексоутворенні збільшується приблизно в п'ять разів. При переході від комплексів до гібридних матеріалів ця смуга стає більш розширеною, що може бути пов'язано із суперпозицією смуг поглинання комплексу та неорганічної матриці [13]. Найбільш інформативними є спектри поглинання комплексів $\text{Nd}(\text{III})$, які містять набір смуг: дві — в ближній УФ-області, сім — у видимій і ще дві — у ближній ІЧ-області спектру (рис. 2). Смуги в області 500–600 нм є надчутливими і відповідають переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$ та $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ (рис. 3, криві 2–4) [14].

Значення хвильових чисел для компонентів переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ наведені в табл. 1. При переході від водного розчину NdCl_3 до комплексонатів $\text{Nd}(\text{III})$ відбувається розщеплення цієї смуги на декілька компонент, які зсуваються bathochromно на 160–280 cm^{-1} . Положення кожної з цих

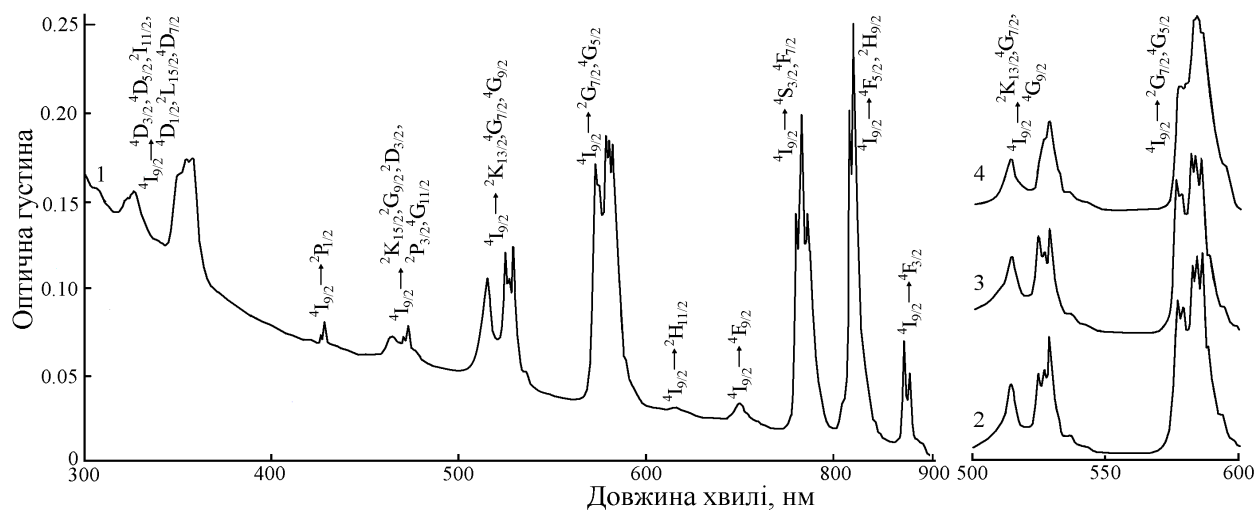


Рис. 2. Спектри поглинання NdL² (1, 3), Nd-ДТПА (2) (*l*=1 см, C_{Nd}=2·10⁻² М, Н₂O) та NdL²/SiO₂ (4) (зразок з *l*=0.43 см, C_{Nd} = 0.41 М).

компонент при порівнянні Nd-ЕДТА з NdL¹ та Nd-ДТПА з NdL² досить близьке, але співвідношення їх інтенсивностей відрізняється (в таблиці найбільш інтенсивні компоненти виділені жирним шрифтом). Положення інших смуг Nd (III) у спектрах поглинання також змінюється, при чому ці зміни більш виражені для етилендіамінтетраацетатів Nd(III). При переході від комплексів до ксерогелів смуги стають більш дифузними, а максимуми менш вираженими, деякі компоненти складних сигналів проявляються у вигляді плечей (рис. 2, крива 4). Це може свідчити про формування водневих зв'язків між функціональними групами комплексу та силанольними групами жорсткого неорганічного каркасу, що при збереженні складу комплексу призводить до незначного викривлення координаційного поліедру у зв'язку зі зміщенням донорних атомів зі свого рівноважного положення. Подібне явище, яке спостерігається при переході від спектрів кристалів до аморфних стекло, називається неоднорідним розширенням [15].

Питання про розташування випромінюючих центрів у силікатній матриці є одним з найбільш важливих та малодосліджених. Застосування теорії Джадда–Офелта дає можливість дослідити, як змінюється будова комплексу під час утворення ксерогелю, а також особливості взаємодії іммобілізованих молекул з матрицею. За цією теорією сили осциляторів вимушених електроди-

польних переходів (*P*) пропорційні сумі добутків феноменологічних параметрів Ω_t (*t*=2,4,6), що залежать від оточення іона лантаніду, на квадрати матричних елементів *U_t* певного переходу. Для кожного 4*f*-переходу в спектрі поглинання і люмінесценції лантанідвмісного комплексу існує набір з трьох параметрів *U_t*, значення яких визначається теоретично і майже не залежить від оточення. Параметри Ω_t , навпаки, є однаковими для всіх 4*f*-переходів лантаніду у складі певної сполуки. Відомо, що параметр Ω_2 є найбільш чутливим до найближчого оточення іона лантаніду. При цьому зростання значення цього параметра сприяє як збільшення ступеня ковалентності зв'язків з донорними атомами, так і пониження симетрії оточення іона. Зміна симетрії може бути пов'язана зі зміною геометрії координаційного поліедру лантаніду або структури лігандів при збереженні координаційного поліедру [14, 16].

Значення параметрів Джадда–Офелта (табл. 1) розраховані згідно з роботами [14, 16]. У розрахунку використовували п'ять найбільш інтенсивних переходів Nd(III) у діапазоні 500–900 нм, а саме $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$. Одержані значення Ω для водного розчину NdCl₃ (0.97·10⁻²⁰, 4.74·10⁻²⁰, 7.96·10⁻²⁰ см²) добре збігаються з даними, наведеними в літературі [17]. Відомо, що у водних розчинах для іона Nd(III)

Т а б л и ц я 1

Характеристики переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ в спектрах поглинання неодимвісних зразків і параметри Джадда–Офелта

Сполука	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$P_{\text{exp}} \cdot 10^6$	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Сполука	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$P_{\text{exp}} \cdot 10^6$	Ω_2	Ω_4	Ω_6
			$\cdot 10^{-20}, \text{см}^2$						$\cdot 10^{-20}, \text{см}^2$		
Nd-EDTA	17361	15.1	2.57	5.59	7.82	Nd-DTPA	17410	15.4	1.75	6.93	9.44
	17253						17337				
	17211						17215				
	17132						17159				
NdL ¹	17331	17.4	3.37	5.85	8.20	NdL ²	17410	15.1	2.38	5.70	9.20
	17262						17330				
	17203						17215				
	17123						17159				
NdL ¹ /SiO ₂	17316	20.1	3.56	7.61	7.18	NdL ² /SiO ₂	17391	18.2	2.75	6.56	7.65
	17179						17331				
							17153				
							17094				

переважають дев'ятикоординовані аквакомплекси, геометрія яких представляє собою високосиметричні трьохшарпкові тригональні призми (точкова група симетрії D_{3h}) [18]. Тому для нього характерні найнижчі значення Ω_2 ($0.97 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$). У разі комплексу Nd-ЕДТА оточення Nd (III) являє собою одношарпкову квадратну антипризму (C_{4v}), утворену двома атомами нітрогену і чотирма атомами кисню молекули ЕДТА, а також трьома молекулами води (координаційне число 9) [19]. Значення Ω_2 NdL¹ у порівнянні з Nd-ЕДТА збільшуються з $2.57 \cdot 10^{-20}$ до $3.37 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, що вказує на зниження симетрії оточення Nd(III) внаслідок викривлення поліедру при утворенні зв'язків одночасно з молекулою L¹, ацетат-аніоном і двома молекулами води. Близькі значення Ω_2 , отримані для Nd-ЕДТА і NdL² ($2.57 \cdot 10^{-20}$ та $2.38 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ відповідно), можуть свідчити про подібну геометрію координаційного поліедру цих сполук. Координаційний поліедр Nd-ДТПА, наближений до одношарпкової квадратної антипризми (C_{4v}), утворюється трьома атомами нітрогену, п'ятьма атомами кисню молекули ДТПА і однією молекулою води [19].

При переході від водних розчинів комп-

лексів до ксерогелів як у разі NdL¹/SiO₂, так і NdL²/SiO₂ відбувається зростання Ω_2 на 0.19 — $0.46 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Аналогічно спектрам поглинання, це може свідчити про викривлення геометрії комплексу під дією оточуючих груп неорганічної матриці, які при сушці займають різні, іноді досить енергетично не вигідні позиції, і впливають на положення функціональних груп лігандів через водневі зв'язки та інші типи взаємодій. Аналогічний ефект був продемонстрований на прикладі спектрів поглинання Nd(III) та спектрів люмінесценції Eu(III) у гібридних алюмосилікатних матрицях [20].

Для лютеційвісних зразків LuL¹/SiO₂ і LuL²/SiO₂ були зареєстровані спектри збудження та флуоресценції (рис. 3), які при 298 К представляють собою широкі смуги з максимумами в області 350—360 і 410—420 нм відповідно. В даній області випромінюють одночасно як амінополікарбоніві кислоти, так і гібридна органо-неорганічна матриця. Люмінесценція останньої може бути спричинена багатьма факторами, у тому числі процесом переносу заряду між атомами силіцію та кисню, присутністю карбон- та нітрогенвісних домішок, різного роду дефектами [21]. Під час реєстрації спектрів при 77 К ін-

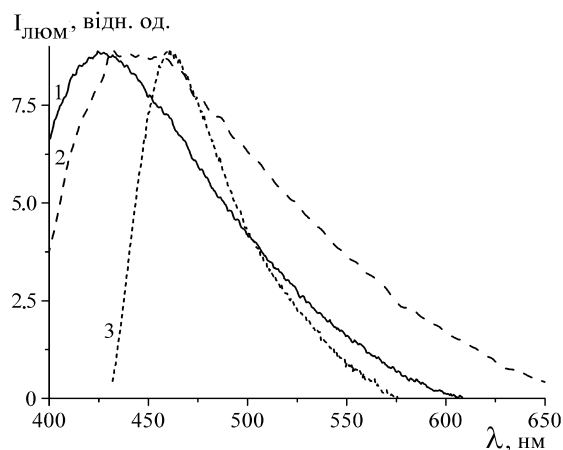


Рис. 3. Спектри флуоресценції $\text{LuL}^1/\text{SiO}_2$ при 298 К (1), 77 К (2) і фосфоресценції при 77 К і затримці у часі (3), $\lambda_{\text{зб}}=350$ нм.

тенсивність флуоресценції зменшується, в спектрі з'являються довгохвильові плечі, що, ймовірно, пов'язано з суперпозицією смуг флуоресценції та фосфоресценції. Застосування затримки у часі (50 мкс) дозволило зареєструвати фосфоресценцію при 77 К досліджуваних зразків з максимумами в області 458—464 нм (рис. 3, крива 3). Встановлені значення енергій синглетних станів сягають 23750 і 24200 см^{-1} , а триплетних — 22420 і 21900 см^{-1} для зразків $\text{LuL}^1/\text{SiO}_2$ і $\text{LuL}^2/\text{SiO}_2$ відповідно. Це свідчить про можливість внутрішньомолекулярного переносу енергії в даних системах на збуджені рівні іонів лантанідів, енергії яких складають приблизно 11460 і 10200 см^{-1} для $\text{Nd}(\text{III})$ і $\text{Yb}(\text{III})$ відповідно [22].

У всіх отриманих матеріалах, що містять комплексонати $\text{Nd}(\text{III})$ та $\text{Yb}(\text{III})$, спостерігається 4f-люмінесценція в ближній ІЧ-області (рис. 4, 5). У спектрах збудження Nd -ДТПА та Nd -ЕДТА в області 300—400 нм знаходяться найбільш інтенсивні вузькі смуги з максимумами при 325 і 351 нм, що відповідають $f-f$ -переходам іона $\text{Nd}(\text{III})$ (рис. 4, крива 1). В той же час у спектрах збудження комплексів NdL^1 і NdL^2 і ксерогелів на їх основі присутня широка смуга з максимумом при 355 нм і плечима при 330 і 370 нм (рис. 4, крива 2). Таким чином, спектри збудження NdL^1 і NdL^2 і матеріалів на їх основі є результатом накладання смуг збудження гібридної матриці та власне іонів $\text{Nd}(\text{III})$. При цьому силіційвмісний фрагмент у складі комплексів, а

також орґано-неорґанічна матриця у складі матеріалів відіграють вирішальну роль при сенсифікації 4f-люмінесценції $\text{Nd}(\text{III})$.

У спектрах люмінесценції неодимвмісних зразків спостерігаються три смуги 4f-люмінесценції з максимумами при 868—899, 1062—1065 і 1330—1333 нм, що відповідають переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2$) іона $\text{Nd}(\text{III})$ (рис. 4, криві 3,4). Відносні вклади інтегральних інтенсивностей цих смуг у сумарну інтенсивність у відсотках складають приблизно 29.5, 65.7 і 4.8 % для $\text{NdL}^1/\text{SiO}_2$ і 36.2, 59.1, 4.7 % для $\text{NdL}^2/\text{SiO}_2$. При цьому спостерігається розщеплення смуги ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ на дві компоненти при 873, 894 нм у разі $\text{NdL}^1/\text{SiO}_2$ і 868, 891 нм для $\text{NdL}^2/\text{SiO}_2$.

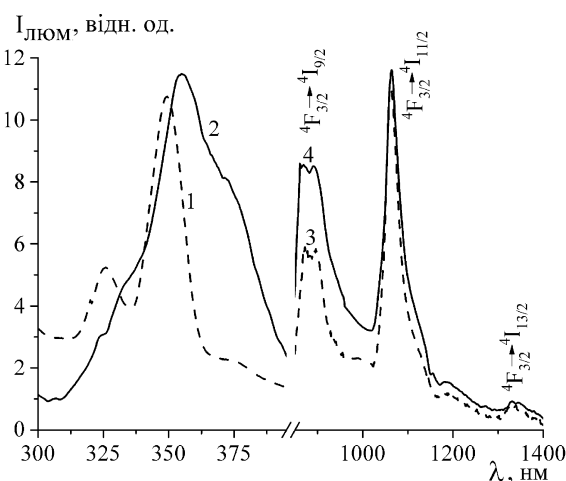


Рис. 4. Спектри збудження Nd -ДТПА (1) і $\text{NdL}^2/\text{SiO}_2$ (2) та 4f-люмінесценції $\text{NdL}^1/\text{SiO}_2$ (3) і $\text{NdL}^2/\text{SiO}_2$ (4).

Інтенсивність 4f-люмінесценції ксерогелю $\text{NdL}^1/\text{SiO}_2$ зменшується в 1.3 і 1.7 разів у порівнянні з комплексами Nd -ЕДТА і NdL^1 , а для $\text{NdL}^2/\text{SiO}_2$ — в 1.2 і 1.6 рази порівняно з відповідними комплексами ДТПА (табл. 2). Однак слід мати на увазі, що масовий вміст $\text{Nd}(\text{III})$ у зразках ксерогелів складає приблизно 4.2—4.4 %, тобто в 7—8 разів менше, ніж у комплексах із ЕДТА та ДТПА і в 5 разів менше, ніж у комплексах з модифікованими лігандами L^1 та L^2 . Разом з 4f-люмінесценцією для неодимвмісних зразків спостерігається флуоресценція матриці при 420—450 нм, яка становить 20—40 % від $\text{LuL}^1/\text{SiO}_2$ і $\text{LuL}^2/\text{SiO}_2$, що свідчить про достатньо ефективний перенос енергії до іона лантаніду. Слід зазначити, що при переході від комплексів NdL^1

Т а б л и ц я 2

Характеристики спектрів люмінесценції матеріалів і вихідних сполук

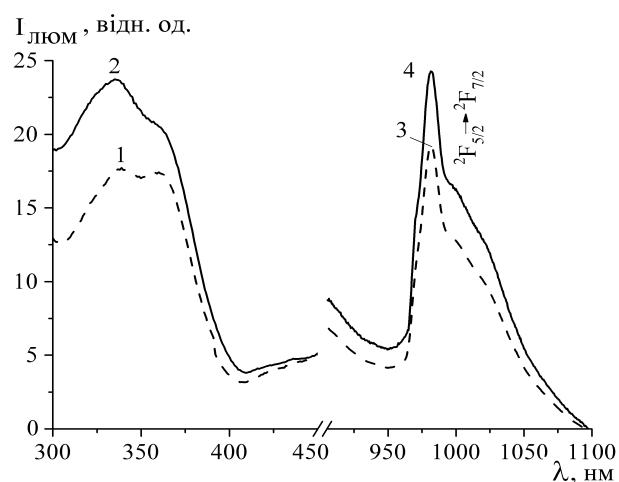
Зразок	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	I_{4f} , %
Nd-ЕДТА	876/899, 68.9	
	1062, 1332	
NdL ¹	877/899, 92.6	
	1062, 1332	
NdL ¹ /SiO ₂	873/894, 54.9	
	1062, 1329	
Nd-ДТПА	872/898, 75.1	
	1064, 1333	
NdL ²	867/898, 100.0	
	1064, 1333	
NdL ² /SiO ₂	868/891, 62.2	
	1065, 1330	
YbL ¹	982	79.4
YbL ¹ /SiO ₂	981	46.2
YbL ²	982	100.0
YbL ² /SiO ₂	981	65.6

та NdL² до ксерогелів положення найінтенсивнішого переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ не змінюється, а компоненти мультиплетів переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ незначно зсуваються гіпсохромно приблизно на 65 та 100 см⁻¹ відповідно, що свідчить про збереження координаційного вузла лантаніду в неорганічній матриці.

Спектри збудження ітербійвмісних матеріалів, на відміну від неодимвмісних, складаються з широкої смуги з максимумами при 330—335 і 357—362 нм (рис. 5, криві 1, 2), яка може бути віднесена до збудження гібридної матриці, оскільки єдина смуга $f-f$ -поглинання іона Yb(III) знаходиться приблизно при 975—980 нм. У спектрах люмінесценції YbL¹/SiO₂ та YbL²/SiO₂ (рис. 5, криві 3, 4) єдиний перехід іона Yb(III) $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ спостерігається у формі смуги з максимумом при 980 нм. Інтенсивність $4f$ -люмінесценції отриманих ксерогелів також порівнювали з відповідними комплексами. Так, інтенсивність $4f$ -люмінесценції YbL¹/SiO₂ і YbL²/SiO₂ в 1.7 та 1.5 рази менша, ніж відповідних комплексів модифікованих кислот (табл. 2). Слід зазначити, що інтенсивність $4f$ -люмінесценції як Nd(III), так і Yb(III) збільшується при переході від LnL¹ до

LnL² і від LnL¹/SiO₂ до LnL²/SiO₂. Цей факт можна пояснити більшим числом молекул води, координованих з іоном Ln(III) у разі ЕДТА-вмісних комплексів та матеріалів, які гасять $4f$ -люмінесцентний сигнал.

ВИСНОВКИ. Отримані гібридні орґано-неорґанічні матеріали з ковалентно закріпленими амінополікарбоксилатами лантанідів, що випромінюють у широкому спектральному діапазоні завдяки накладанню люмінесценції у видимій і ближній ІЧ-області спектру. В результаті аналізу смуг $f-f$ -поглинання в спектрах неодимвмісних зразків встановлено зміни в положенні та інтенсивності надчутливих переходів іона Nd(III). Це пов'язано зі зростанням асиметрії координаційних вузлів лантаніду через викривлення геометрії поліедрів комплексів внаслідок взаємодії неорґанічної матриці з модифікованими комплексами. В матеріалах на основі комплексонатів Nd(III) та Yb(III) зареєстрована $4f$ -люмінесценція. Хоча вміст іонів-випромінювачів у матеріалах фактично зменшується в 5–8 разів у порівнянні з молекулярними комплексами, інтенсивність $4f$ -люмінесценції зберігається на рівні 58–83 % від відповідних комплексів. Реалізації $4f$ -люмінесценції сприяє використання полідентатних хелатуючих лігандів і особливі умови синтезу, а саме сушіння ксерогелів при порівняно високій температурі і зниженому тиску, що, ймовірно, призводить до максимального видалення молекул води з матеріалів та максимального зближення комплексу з ви-

Рис. 5. Спектри збудження та $4f$ -люмінесценції YbL¹/SiO₂ (1, 3) і YbL²/SiO₂ (2, 4).

промінюючими центрами гібридної матриці у результаті стиску матриці при сушці.

РЕЗЮМЕ. С помощью золь–гель метода получены люминесцентные органо-неорганические гибридные материалы, содержащие иммобилизованные комплексы лантанидов (III) (Ln = Nd, Yb, Lu) с модифицированными этилендиаминтетрауксусной и диэтиленetriаминпентауксусной кислотами. Полученные композиты проявляют флуоресценцию в видимой области и 4f-люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне. Ковалентное закрепление комплексов в силикатной матрице позволяет рассматривать полученные материалы как перспективные для создания фото- и химически стабильных люминесцентных сенсоров и устройств оптического назначения.

SUMMARY. Luminescent organic-inorganic hybrid materials containing immobilized lanthanide (III) (Ln = Nd, Yb, Lu) complexes with modified ethylenediaminetetraacetic and diethylenetriaminopentaacetic acids were obtained by means of the sol-gel method. The resulting composites exhibit fluorescence in the visible region and 4f-luminescence in the near-infrared range. Covalent binding of the complexes in silica matrix allows to consider obtained materials as promising for creating of photo- and chemically stable fluorescent sensors and devices for optical applications.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hanninen P., Harma H.* Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. -Berlin: Springer-Verlag, 2011.
2. *Binnemans K.* // Chem. Rev. -2008. -**109**, № 9. -С. 4283—4374.
3. *Yan B.* // RSC Advances. -2012. -**2**, № 25. -С. 9304—9324.

4. *Escribano P., Julian-Lopez B., Planelles-Arago J. et al.* // J. Mater. Chem. -2008. -**18**, № 1. -С. 23—40.
5. *Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z. et al.* // Chem. Soc. Rev. -2011. -**40**, № 2. -P. 536—549.
6. *Armela L., Quici S., Barigelletti F. et al.* // Coord. Chem. Rev. -2010. -**254**, № 5–6. -P. 487—505.
7. *Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z.* // Adv. Mater. -2009. -**21**, № 5. -P. 509—534.
8. *Yan B., Zhang H., Wang S., Ni J.* // Mater. Chem. and Phys. -1997. -**51**, № 1. -P. 92—96.
9. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. -New York: Academic Press, 1990.
10. *Алентьев А.А., Клетченков И.И., Пащенко А.А.* Кремнийорганические гидрофобизаторы. -Киев: Госиздат технической литературы УССР, 1962.
11. *Choppin G.R., Baisden P.A., Khan S.A.* // Inorg. Chem. -1979. -**18**, № 5. -P. 1330—1332.
12. *Baisden P.A., Choppin G.R., Garrett B.B.* // Ibid. -1977. -**16**, № 6. -P. 1367—1372.
13. *Skuja L.* // J. Non-Cryst. Solids. -1992. -**149**, № 1–2. -P. 77—95.
14. *Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K.* // J. Chem. Phys. -1968. -**49**, № 10. -P. 4424—4442.
15. *Пржевуцкий А.К., Никоноров Н.В.* Конденсированные лазерные среды. -СПб: СПбГУ ИТМО, 2009.
16. *Peacock R.D.* // Rare Earths. Structure and Bonding. -1975. -**22**. -P. 83—122.
17. *Серегина Е.А., Кабаков Д.В.* // Оптика и спектроскопия. -2011. -**110**, № 1. -С. 47—52.
18. *Cotton S.* Lanthanide and actinide chemistry. -Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
19. *Wang J., Hu P., Liu B.* // J. Coord. Chem. -2010. -**63**, № 13. -P. 2193—2222.
20. *Kurokawa Y., Ishizaka T., Ikoma T. et al.* // Chem. Phys. Lett. -1998. -**28**, № 5–6. -P. 737—741.
21. *Jakob A.M., Schmedake T.A.* // Chem. Mater. -2006. -**18**, № 14. -P. 3173—3175.
22. *Eliseeva S., Bunzli J.C.* // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 17.12.2012