

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.В. БОГАТСКОГО

На правах рукописи

ФАДЕЕВ ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

УДК 535.37:541.49:541.65:546.284:546.287:546.65

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ
ЛИГАНДАМИ, ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук,
Старший научный сотрудник
Русакова Н.В.

Одесса – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Перечень условных сокращений и обозначений	4
Введение	6
Раздел 1. Комплексы лантанидов как основа для создания люминесцентных гибридных материалов	12
1.1. Особенности получения гибридных материалов и их классификация	12
1.2. Строение и спектрально-люминесцентные свойства гибридных систем на основе комплексов лантанидов	20
1.3. Применение лантанидсодержащих гибридных материалов	30
Выводы к разделу 1	35
Раздел 2. Синтез соединений, материалов и методы их исследования	37
2.1. Исходные вещества	37
2.2. Синтез комплексов лантанидов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами и β -дикетонами	37
2.2.1. Синтез модифицированных аминополикарбоновых кислот	37
2.2.2. Синтез лантанидсодержащих комплексов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами	41
2.2.3. Синтез комплексов с модифицированными β -дикетонами	42
2.3. Получение гибридных материалов на основе комплексов лантанидов	49
2.4. Приборы, аппаратура и техника эксперимента	55
Выводы к разделу 2	59
Раздел 3. Модифицированные аминополикарбоксилаты лантанидов и гибридные системы на их основе	60
3.1. Модификация аминополикарбоновых кислот кремнийсодержащими фрагментами	60
3.2. Строение и спектрально-люминесцентные свойства	

лантанидсодержащих комплексов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами	67
3.3. Гибридные материалы на основе ковалентно и нековалентно закрепленных аминополикарбоксилатов лантанидов	74
3.4. Характеристика 4f-поглощения и люминесценции ионов лантанидов в комплексах и гибридных материалах на их основе	80
Выводы к разделу 3	102
Раздел 4. Гибридные материалы, модифицированные кремнийсодержащими β -дикетонатами лантанидов: особенности строения и спектральные свойства	103
4.1. Особенности получения триалкоксисилилсодержащих β -дикетонатов лантанидов	104
4.2. Спектрально-люминесцентные свойства кремнийсодержащих β -дикетонатов лантанидов	113
4.3. Характеристика гибридных материалов, содержащих β -дикетонаты лантанидов	117
4.3.1. Физико-химические свойства гибридных материалов	117
4.3.2. 4f-Люминесценция гибридных материалов, содержащих ковалентно и нековалентно иммобилизированные β -дикетонаты Ln(III)	121
Выводы к разделу 4	138
Раздел 5. Использование лантанидсодержащих гибридных материалов для получения светопреобразующих полимерных пленок	139
Выводы к разделу 5	151
Выводы	152
Список литературы	154

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

TESPIC – 3-(триэтоксисилил)пропил изоцианат

APTMS – (3-аминопропил)триметоксисилан

TEOS – тетраэтилортосиликат

АПК – аминополикарбоновая кислота

Dota – 1,4,7,10-тетраазациклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота

Do3a – 1,4,7,10-тетраазациклододекан-N,N',N''-триуксусная кислота

Edta – этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота

Dtpa – диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусная кислота

Aa – ацетилацетон

Ba – бензоилацетон

Btfa – бензоилтрифторацетон

Tta – теноилтрифторацетон

Dbm – дибензоилметан

Ln – лантанид

M – металл

ESI – электроспрей-масс-спектрометрия

FAB – масс-спектрометрия с бомбардировкой быстрыми атомами

DMFA – N,N-диметилформамид

КЧ – координационное число

СЧП – сверхчувствительный переход

ТСХ – тонкослойная хроматография

УФ – ультрафиолетовый

ИК – инфракрасный

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

д. – дублет (в спектрах ПМР)

м. – мультиплет

с. – синглет

уш. – уширенный

E_S – энергия синглетного уровня

E_T – энергия триплетного уровня

ΔE – разность энергии синглетного и триплетного уровней

I_{rel} – относительная интегральная интенсивность люминесценции

ε – молярный коэффициент поглощения

λ_{lum} – длина волны максимума полосы в спектрах люминесценции

$\lambda_{возб}$ – длина волны возбуждения люминесценции

λ_p – длина волны фосфоресценции

τ_p – время жизни фосфоресценции

A_r – вероятность излучательных переходов с возбужденного уровня

A_{nr} – вероятность безызлучательных переходов с возбужденного уровня

A_{tot} – суммарная вероятность всех переходов с возбужденного уровня

τ_r – излучательное время жизни возбужденного состояния

τ_{exp} – экспериментальное время жизни возбужденного состояния

Φ_{ET} – эффективность переноса энергии на ион лантанида

Φ_{Ln} – внутренний квантовый выход люминесценции иона лантанида

Φ_{tot} – квантовая эффективность (общий квантовый выход) люминесценции

ω – массовое содержание элемента в материале

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время интерес, проявляемый к люминесцирующим координационным соединениям, имеет несколько аспектов. Первый из них связан с установлением влияния состава и строения координационных соединений на их фотофизические характеристики. Второй аспект носит прикладной характер и связан с возможностью использования данных соединений, прежде всего, в качестве функциональных компонентов материалов, применяемых для изготовления сенсоров, светотрансформирующих покрытий, оптических усилителей, волноводов, светодиодов, а также соединений, обладающих биологическими, каталитическими, ионообменными и другими свойствами.

Преимуществом координационных соединений лантанидов по сравнению с органическими люминофорами и комплексами s-, p-, d-металлов является то, что ионы лантанидов характеризуются узкополосной люминесценцией в широком спектральном диапазоне, обусловленной переходами между 4f-подуровнями, и большими значениями времен жизни возбуждённых состояний. Безызлучательные потери энергии в данных системах зачастую приводят к ухудшению 4f-люминесцентных характеристик. Поэтому разработка методов, позволяющих минимизировать их, является одной из актуальных задач. Создание и исследование лантанид-содержащих гибридных материалов позволяет в определенной мере решить данные задачи. В таких системах, с одной стороны, минимизируются процессы тушения эмиссии, а с другой - благодаря высокой концентрации излучающих центров могут быть достигнуты высокие значения интенсивности люминесценции. Наиболее часто в качестве носителей используют органические полимеры и неорганические матрицы, такие как оксиды кремния, алюминия, титана, цеолиты, глины и т.д. Преимуществами диоксида кремния как матрицы являются высокая химическая и термостабильность, инертность, возможность получения различных

структурных типов материалов (стекло, волокон, плёнок, порошков, наночастиц).

Координационные соединения лантанидов с аминополикарбонными кислотами и β -дикетонами являются хорошими модельными системами для изучения влияния матрицы. Высокая устойчивость аминополикарбоксилатов лантанидов и насыщенность координационной сферы могут служить предпосылками для изучения фотосенсибилизации 4f-люминесценции гибридной матрицей. Кроме того, эффективный перенос энергии с органических лигандов, который наблюдается в β -дикетонатах лантанидов, позволяет более детально проанализировать влияние ковалентного закрепления комплексов на люминесцентные характеристики, равномерность распределения излучающих центров и процессы концентрационного тушения.

Гибридные материалы с нековалентным закреплением активных компонентов в матрице обладают рядом недостатков: относительно низкой термо-, фото- и химической стабильностью; зачастую наблюдается разделение фаз или вымывание компонентов под действием растворителей. Таким образом, разработка методов получения координационных соединений лантанидов, модифицированных кремнийсодержащими фрагментами, как компонентов для создания материалов с ковалентным закреплением является актуальной задачей.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа выполнялась в Физико-химическом институте им. А.В. Богатского НАН Украины в отделе химии лантанидов в соответствии с планами научно-исследовательских работ: «Новые типы нанокомпозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих инфракрасных излучателей» (2010 - 2014 гг, № госрегистрации 0107U001300), «Люминесцентные наночастицы на основе гетероядерных соединений лантанидов и р-металлов с комплексонами и функционализированными каликс[4]аренами» (2011 - 2012 гг, № госрегистрации 0107U001300), «Зависимость люминесцентных свойств систем на основе

соединений лантанидов от природы анионов и органических лигандов и характера их координации» 2012 - 2015 гг, № госрегистрации 0113U001341).

Цель работы: синтез комплексов лантанидов с аминополикарбоновыми кислотами и β -дикетонами, модифицированными кремнийсодержащими фрагментами, и гибридных материалов на основе диоксида кремния; установление связи между составом, строением и спектрально-люминесцентными характеристиками полученных систем.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- разработать методики синтеза модифицированных триалкоксисилильными группами аминополикарбоновых кислот и лантанидсодержащих комплексов на их основе;

- определить рациональные пути синтеза комплексов лантанидов с β -дикетонами, модифицированными триэтоксисилилпропильными фрагментами;

- изучить состав, строение и спектрально-люминесцентные свойства функционализированных аминополикарбоксилатов и β -дикетонатов лантанидов, выявить основные факторы, влияющие на эмиссионные свойства;

- получить гибридные материалы с ковалентно и нековалентно закрепленными комплексами лантанидов и изучить их спектрально-люминесцентные свойства.

Объекты исследования: комплексные соединения Ln(III) с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами и β -дикетонами как основа для получения гибридных материалов.

Предмет исследования: синтез, состав, строение и спектрально-люминесцентные свойства комплексов функционализированных триалкоксисилилсодержащими заместителями аминополикарбоксилатов и β -дикетонатов лантанидов и кремнийсодержащих органо-неорганических материалов на их основе.

Методы исследования: Синтезированные лиганды, комплексы и органо-неорганические материалы охарактеризованы с привлечением методов элементного и рентгенофазового анализа, ИК-, УФ-, ^1H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрии, кондуктометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгено-спектрального микроанализа, стационарной и кинетической люминесцентной спектроскопии. Анализ пространственного строения соединений проводили с привлечением метода молекулярной механики.

Научная новизна полученных результатов:

Разработаны методики синтеза производных этилендиамин- $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -тетрауксусной и диэтилентриамин- $\text{N,N,N}',\text{N}',\text{N}''$ -пентауксусной кислот, содержащие один или два триметоксисилилпропильных фрагмента.

Впервые осуществлен направленный синтез гибридных материалов, включающий стадию модификации β -дикетонатов лантанидов триэтоксисилилпропильным фрагментом. Установлено, что в результате предложенной схемы синтеза координационный полиэдр лантанида не изменяется.

Показано, что ковалентное закрепление комплексов лантанидов в неорганической матрице позволяет получать материалы с равномерным распределением излучающих центров, значительно снизить безызлучательные потери энергии и повысить интенсивность люминесценции по сравнению с нековалентно связанными системами.

Получены европийсодержащие гибридные материалы с квантовой эффективностью люминесценции 24-58%, что является одним из наиболее высоких показателей для подобных систем.

Практическая значимость результатов работы. Результаты работы существенно дополняют знания в области координационной химии комплексов лантанидов и гибридных люминесцентных материалов и могут быть использованы при подготовке соответствующих монографий и пособий. Предложены методики синтеза функционализированных триалкоксисилильными группами аминополикарбоксилатов и β -дикетонатов, которые

использованы в качестве активных компонентов для получения люминесцентных органо-неорганических материалов. Такого рода системы являются перспективными при создании новых функциональных материалов с заданными оптическими свойствами. Был разработан временный технологический регламент на производство светопреобразующих пленок из полиэтилена низкой плотности с присадками гибридных материалов на основе диоксида кремния и комплексов лантанидов.

Личный вклад соискателя. Анализ литературных данных, синтез большинства соединений и материалов, основной объем их физико-химических исследований, обработка, анализ и обобщение полученных результатов выполнены непосредственно соискателем. Постановка цели и задач исследования, обсуждение его результатов проведены совместно с научным руководителем д.х.н., вед.н.с. Н.В. Русаковой. ЯМР-спектроскопические и масс-спектрометрические исследования выполнены совместно с к.х.н. Н.Н. Семенишиным и к.х.н. А.В. Мазепой (ФХИ им. А.В. Богатского НАНУ). Регистрация ИК-спектров проведена совместно с к.х.н. С.В. Топоровым (ОНУ им. И.И. Мечникова). Спектрально-люминесцентные исследования проведены совместно с к.х.н. С.С. Смолой и д.х.н., проф. В.П. Доценко (ФХИ им. А.В. Богатского НАНУ). Автор выражает глубокую признательность своим коллегам, которые принимали участие в проведении экспериментальных исследований и в обсуждении результатов.

Апробация работы. Основные результаты исследования были представлены и обсуждены на XIV и XVI Конференциях молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины (Одесса, 2012, 2014), Второй конференции стран СНГ «Золь-гель-2012» (Севастополь, 2012), International summer school «Nanotechnology: from fundamental research to innovations» (Буковель, 2012), XIV Науковій конференції «Львівські хімічні читання - 2013» (Львів, 2013), Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпропетровськ, 2013), II International

Conference «Applied Physico-Inorganic Chemistry» (Севастополь, 2013), VIII Всеукраинской конференции «Химические проблемы современности» (Донецк, 2014), Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Химические Каразинские чтения – 2014» (Харьков, 2014), XIX Украинской конференции по неорганической химии с участием зарубежных ученых (Одесса, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 11 тезисов докладов на научных конференциях, получен 1 патент Украины на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, выводов, списка литературы, который насчитывает 170 источников. Общий объем работы составляет 171 страницу и включает 59 рисунков и 22 таблицы.

РАЗДЕЛ 1

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. 1. Особенности получения гибридных материалов и их классификация

Гибридными материалами называют системы, полученные взаимодействием неорганических и органических составляющих, в которых носитель (матрица) формирует пространственную структуру, отличающуюся от структур исходных веществ, а активный компонент придает определённые свойства [1, 2]. Данные характеристики могут быть присущи как исходным компонентам, так и появляться в результате формирования структуры материала. Если «основа» материала – органическая (различные карбоцепные или элементарноорганические полимеры), то такие материалы называют неорганно-органическими; если же наоборот – органо-неорганическими. В качестве неорганических матриц используют оксиды кремния, алюминия, титана, циркония, ванадия и других элементов, металлокомплексные каркасные структуры, глины, цеолиты, фосфаты и халькогениды металлов, графит и др. [3]. В ряде случаев смесь пространственно распределённых фаз (композиты, нанокомпозиты) тоже считают гибридными материалами (например, наночастицы или нановолокна в полимерной матрице), однако более корректно относить к гибридным материалам лишь композиты с достаточно очевидными химическими взаимодействиями между компонентами. Этому определению соответствуют и многие супрамолекулярные соединения, в том числе металлокомплексные, но их обычно рассматривают как отдельный класс соединений. Иногда к гибридным относят также материалы в виде наночастиц с химически модифицированной поверхностью.

Гибридные материалы находят применение при создании различных покрытий, материалов для протезирования, твёрдых электролитов, электродных материалов для современных химических источников тока,

сорбентов для хроматографии, химических сенсоров, гетерогенных катализаторов, магнитных жидкостей, подложек для иммобилизации ферментов, сорбентов тяжелых металлов и органических загрязнителей, оптических материалов и т.д. [4-7].

Наиболее распространенными методами получения гибридных материалов являются: 1) интеркаляция соединений, полимеров и наночастиц в слоистые структуры носителей; 2) гидротермальный синтез; 3) темплатный синтез; 4) золь-гель метод [1-3]. Однако такое деление является условным. Например, получение мезопористых кремнеземов, которое осуществляют темплатным синтезом с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ), часто относят к золь-гель процессам. Следует отметить, что с помощью указанных методов можно получать композиты, содержащие не только синтетические, но и природные, в том числе биологически активные молекулы. Так, на основе ферментов созданы биосенсоры, ферментные электроды и другие материалы, которые уже сегодня находят применение в биохимии, медицине, биотехнологии и охране окружающей среды.

Под интеркаляцией в химии твердого тела обычно понимают процесс обратимого внедрения каких-либо молекул или ионов в межслоевое или другое пространство внутри кристаллических веществ [8-11]. Веществом-«хозяином» могут служить графит, халькогениды переходных металлов, слоистые двойные гидроксиды, природные глины и др.; «гостем» - атомы или ионы металла, заряженные комплексы или нейтральные молекулы, образующие дискретные слои, разделенные элементами структуры «хозяина». Важной особенностью данных соединений является сохранение целостности кристаллической структуры «хозяина». Как правило, наблюдается лишь некоторое увеличение параметров решетки в одном или нескольких направлениях. Указанные процессы могут сопровождаться существенными изменениями физико-химических свойств, электронной структуры, электрических, магнитных и спектральных характеристик вещества-«хозяина». Полученные таким образом материалы используют в

качестве катализаторов, твердых электролитов, анодных и катодных материалов в первичных и вторичных источниках тока, твердых смазок, селективных сорбентов при разделении и очистке веществ.

Гидротермальный синтез – метод получения различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов в системах, протекающих в водных растворах при температурах свыше 100°C и давлениях выше 1 атм. [12-14]. Метод основан на способности воды растворять при высоких температурах (до 500°C) и давлении (10–80 МПа, в некоторых случаях до 300 МПа) практически нерастворимые в обычных условиях вещества – некоторые оксиды, силикаты, сульфиды. Синтез осуществляется в автоклавах, способных выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени. Для получения материалов этим методом обычно используются либо реакции высокотемпературного гидролиза различных соединений непосредственно в автоклаве, либо гидротермальная обработка продуктов реакций при комнатной температуре. В первом случае в автоклав загружается водный раствор прекурсоров, во втором – суспензия продуктов реакции в растворе, полученная при обычных условиях. Преимуществом гидротермального метода является возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, а также крупных кристаллов. Существенным ограничением – необходимость поддержания определённых условий синтеза и роста кристаллов достаточно длительное время (от нескольких дней до месяца).

Под темплатным или матричным синтезом подразумевают процессы полимеризации или поликонденсации, при которых строение образующегося полимера и (или) кинетика полимеризации определяются макромолекулами, находящимися в непосредственном контакте с одним или несколькими молекулами мономеров и растущими цепями [15-18]. В качестве темплатных соединений могут использоваться пористые оксидные или полимерные матрицы с упорядоченным расположением пор определенного размера и геометрической формы. При этом пористая матрица (основа) задает не

только форму и размеры наночастиц, но и пространственное расположение. Полученные данным способом нанокомпозиты, которые содержат наночастицы определенного размера, формы и обладающие магнитными или полупроводниковыми свойствами, применяют в качестве носителей для записи информации. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы ПАВ, полиароматические углеводороды и др. органические молекулы. Удаление темплата приводит к образованию полости заданного размера. Полученные пористые материалы могут применяться для детектирования и селективного выделения газов, поллютантов и т.п.

В настоящее время наиболее распространенным и эффективным способом получения новых материалов является золь-гель метод [19-25]. Общее название «золь-гель процесс/метод» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, хлоридов или алкоксидов различных элементов $M(OR)_x$ ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$ и др.), в водной или органической, чаще спиртовой, среде. На первой стадии золь-гель процесса реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидной системы – золя, состоящего из частиц гидроксидов, размер которых не превышает нескольких десятков нанометров. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (например, pH или замена растворителя) приводят к образованию геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Последующими стадиями являются старение и сушка геля, приводящие к получению материалов с заданными свойствами. Прекурсором в золь-гель методе называют вещество, которое при определенных условиях может образовывать полимолекулы, полисольватированные группы, мицеллы, из которых будут сформированы зародыши наночастиц золя. Поскольку данная

работа посвящена гибридным органо-неорганическим материалам на основе диоксида кремния, в дальнейшем будет рассмотрено получение гибридных материалов на примере данной неорганической матрицы.

До настоящего времени единая классификация гибридных органо-неорганических материалов не предложена. Наиболее часто употребляются названия, связанные с соотношением органической и неорганической фаз, структурой, исходными компонентами синтеза и функциональными свойствами [26]. Например:

- ОРМОСИЛ (ORMOSIL) – к этому типу относят большинство материалов, получаемых при смешении кремнийсодержащих прекурсоров и органических молекул-допантов [20, 21];

- ОРМОКЕР (ORMOCER) – керамика, модифицированная органическим веществом;

- КЕРАМЕР (CERAMER) – стекловидные или керамические материалы, содержащие сопоставимые количества органического и неорганического компонентов [27];

- ВПС (IPN – Interpenetrating polymer networks) – гибридные материалы, образованные взаимопроникающими полимерными сетками неорганических и органических полимеров [28];

- ОРМОЛИТ (ORMOLYT) – модифицированный кремнийорганический электролит [29].

Классификация материалов в зависимости от процессов их получения впервые предложена в работе [30]. Оксидная керамика и стекловидные материалы относятся к «материалам первого поколения», а золь-гель процессы, в результате которых их получают – «процессы первого поколения» (рис. 1.1, а).

Материалами «второго поколения» являются органо-неорганические либо неорганно-органические композиты. Данные гибриды получают инкорпорацией неорганических фрагментов в органические матрицы или,

наоборот, – органических мономеров или олигомеров в неорганические сети (рис. 1.1, б). Их обычно синтезируют с использованием золь-гель метода.

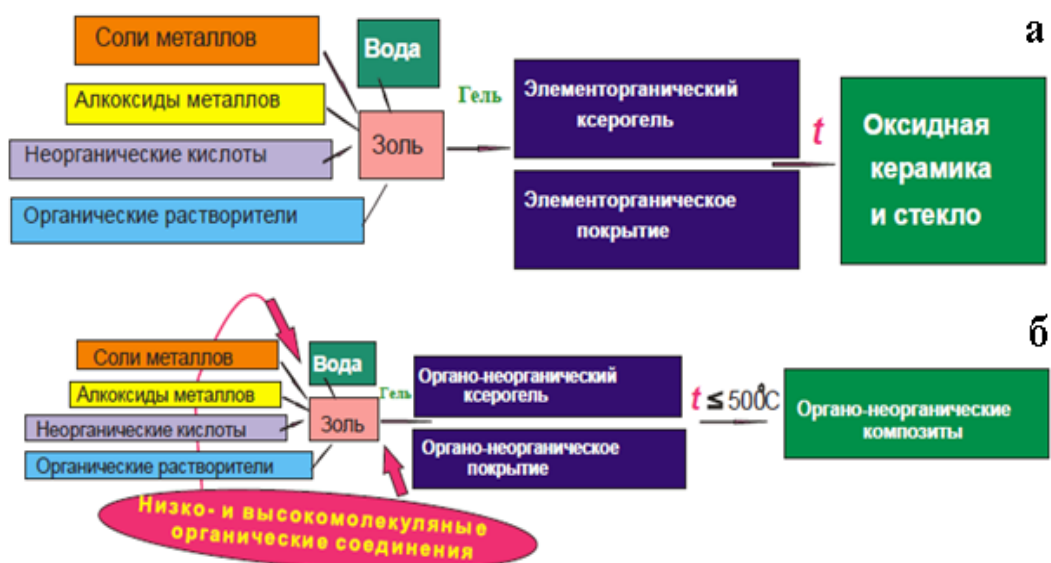


Рис. 1.1. Схема процессов первого (а) и второго поколения (б) для синтеза золь-гель материалов.

Можно выделить два основных подхода к синтезу золь-гель материалов [24-26]. Первый основан на формировании органо-модифицированных силикатов, содержащих атомы кремния с алкокси- или другими органическими группами, способными вступать в реакции сополиконденсации, например, с тетраалкоксисиланами. Это наиболее многочисленный тип гибридных композитов. Материалы, полученные данным методом, характеризуются ковалентным закреплением и равномерным распределением активного компонента в матрице-носителе. Фиксация функциональных центров в матрице осуществляется посредством органических спейсеров, варьируя природу которых, можно влиять на условия синтеза, структуру и свойства получаемых материалов.

Второй подход основан на создании нековалентно связанных систем. Формирование такого рода материалов происходит за счёт специфических взаимодействий (ион-ионных или ион-дипольных, водородных связей,

л-стэкинга и т.д.) между органическим и неорганическим компонентами. В большинстве случаев интенсивность подобных взаимодействий недостаточна для гомогенизации системы и в конечных продуктах наблюдается фазовое разделение. Однако, в ряде случаев смешивание происходит с формированием прозрачных гибридных нанокомпозитов. Необходимо отметить, что закономерности направленного изменения фазовой структуры материалов данного типа до настоящего времени не установлены.

Рассмотренные подходы, в основе которых лежит золь-гель процесс, включают следующие стадии: образование золя, гелеобразование, процессы старения и сушки (рис. 1.2) [19].

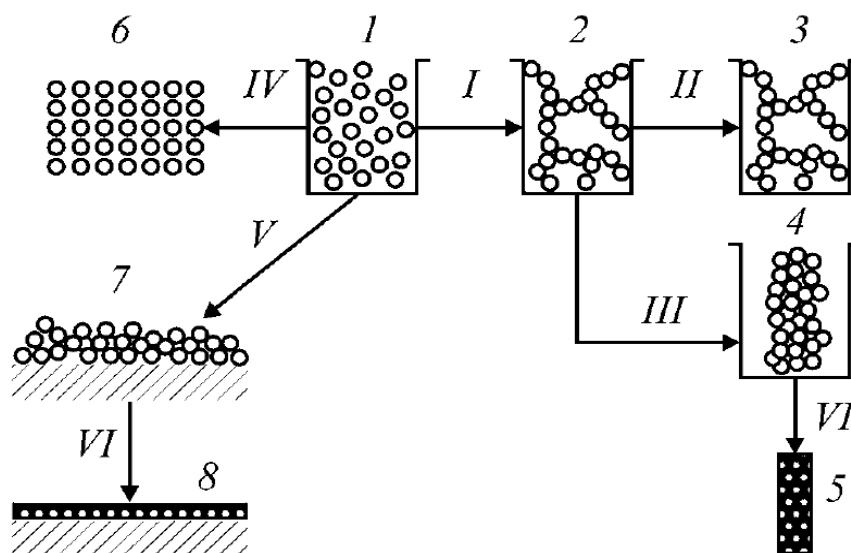


Рис. 1.2. Основные стадии золь-гель процесса: I – созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); II – сушка при повышенных температурах или промывание геля в растворителях: гель (2) → аэрогель (3); III – сушка при температурах до 200 °С: гель (2) → ксерогель (4); IV – осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); V – нанесение золя на подложки → золь (1) – пленка ксерогеля (7); VI – обжиг: ксерогель (4) или пленка ксерогеля (7) → монолитные стекло или керамика (5), пленки или покрытия (8).

Как было сказано выше, на первой стадии протекают процессы гидролиза и поликонденсации. Обычно оба процесса проходят одновременно, но с различными скоростями. Скорость гидролиза при нейтральном значении pH минимальна, поэтому для его проведения всегда используют кислотную либо основную среду. Механизмы гидролиза тетраалкоксисиланов, катализируемых кислотой или основанием, показаны на рис. 1.3.

Кисотно-катализируемый гидролиз (рис. 1.3, а) включает стадию протонирования алкоксигруппы, которая впоследствии подвергается нуклеофильной атаке молекулой воды. В результате формируется пентакоординированный интермедиат, от которого отщепляется молекула спирта. Типичным кислотным катализатором является соляная кислота, тогда как типичные основные катализаторы - гидроксиды натрия, калия или аммония.



Рис. 1.3. Механизмы кислотного (а) и основного (б) гидролиза тетраалкоксисиланов

Реже в качестве катализатора используют сильный нуклеофил, например, фторид-ион. Гидролиз, катализируемый основаниями (рис. 1.3, б), включает нуклеофильную атаку атома кремния отрицательно заряженным гидроксид-анионом, формирование пентакоординированного интермедиата и отщепление алкоксид-аниона. Частичный гидролиз алкоксидов приводит к образованию силанольных групп и выделению молекул соответствующего спирта.

Реакции поликонденсации возможны как между двумя силанольными группами, так и между силанольной и негидролизованной алкоксидной группами. В результате реакции поликонденсации образуются олигомеры и полимеры, которые формируют коллоидные частицы в растворе.

Таким образом, оба процесса (гидролиз и поликонденсация) приводят к образованию золя. Затем коллоидные частицы вступают в дополнительные реакции полимеризации, формируя пространственные сети из полимерных цепочек, при этом вязкость раствора увеличивается и, в конечном итоге, образуется гель.

В дальнейшем гели хранят в течение определенного времени в закрытом сосуде для предотвращения испарения растворителя (т.н. процесс «старения геля», в ходе которого продолжаются реакции конденсации и образуются дополнительные силоксановые связи). После старения, гели подвергают сушке, при которой происходит удаление жидкости из пористой структуры геля. Если жидкость удаляется при атмосферном давлении, образуется ксерогель. Стадию сушки можно также проводить как при комнатной, так и при высоких температурах ($<200^{\circ}\text{C}$). Во время сушки непрореагировавшие ОН- или ОР-группы формируют дополнительные связи, при этом гель «сжимается». Конечный объем ксерогеля составляет, как правило, приблизительно $1/8$ от исходного объема.

Следует отметить, что достаточно сложно получить качественный ксерогель, так как он имеет тенденцию покрываться трещинами во время сушки из-за поверхностного натяжения жидкости, оставшейся в порах. Растрескивания можно избежать, либо увеличивая время высушивания ксерогеля до нескольких месяцев, либо добавлением в исходную смесь веществ, уменьшающих поверхностное натяжение, например, диметилформамида.

1.2. Строение и спектрально-люминесцентные свойства гибридных систем на основе комплексов лантанидов

В органо-неорганических композитах достаточно часто используются в качестве активных компонентов металлокомплексы. В частности, на основе координационных соединений лантанидов возможно создание гибридных

материалов с уникальными люминесцентными свойствами [31-37]. Улучшение люминесцентных характеристик при введении комплексов лантанидов в силоксановую матрицу связано с минимизацией безызлучательных потерь энергии возбуждения по сравнению с растворами либо органическими полимерными матрицами, поскольку удастся избежать тушащего действия O-H и C-H связей. При этом устраняются такие важные для практического применения недостатки, как низкая термическая и фотохимическая стабильность, выделение из растворов в виде гидратов и других сольватов.

При создании гибридных органо-неорганических материалов, допированных лантанидсодержащими комплексными соединениями, необходимо учитывать несколько факторов:

- выбор лигандов, в комплексах с которыми ионы лантанидов характеризуются высокими квантовыми выходами, и структура которых позволяет осуществить взаимодействие с реакционноспособными органическими группами прекурсоров, способных в дальнейшем образовывать органические или неорганические решетки;

- выбор стратегии синтеза гибридных материалов;

- выбор носителей с учетом наличия функциональных групп и возможности их модификации, растворимости и устойчивости в широком интервале pH.

Одними из наиболее перспективных соединений для получения лантанидсодержащих гибридных материалов являются аминополикарбоксилаты и β -дикетонаты лантанидов. Это связано с коммерческой доступностью лигандов и относительной легкостью получения комплексов лантанидов с ними, а также с высокими люминесцентными характеристиками последних.

Рост числа исследований по модификации аминополикарбоновых кислот алкоксисилилсодержащими заместителями связано с возможностью использования их для получения гибридных материалов с ковалентным

закреплением. Подобные композиты перспективны в качестве сорбентов тяжелых металлов и органических загрязнителей, химических сенсоров, зондов и меток для флуоресцентного иммуноанализа и т.д.

Необходимо отметить работы, посвященные изучению наночастиц диоксида кремния, поверхность которых модифицирована комплексами Gd(III) с моно- и дизамещенными комплексонами [38, 39]. Гибридные наночастицы (рис. 1.4), допированные $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (Bpy - 2,2'-бипиридил), получали микроэмульсионным методом при смешивании раствора комплекса лантанида, TEOS и Triton X-100 в среде гексанол-циклогексан.

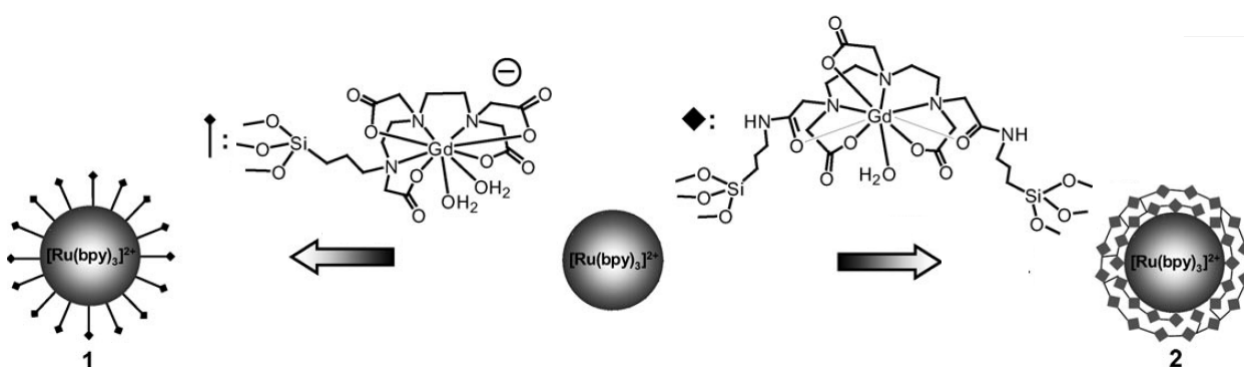


Рис. 1.4. Схема синтеза наночастиц, покрытых оболочкой из моно- (1) и бифункционализированных (2) аминополикарбоксилатов Gd(III).

Полученные значения релаксометрических параметров позволили сделать вывод, что в случае бифункционализированной кислоты (◆) формируется многослойная оболочка, в результате чего ионы Gd(III) не могут свободно обмениваться молекулами воды с внешней средой. Такие гибридные наночастицы рассматриваются как перспективные МРТ-агенты и флуоресцентные зонды.

В работах [40, 41] были получены наночастицы бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$), поверхность которых покрыта комплексами Eu(III), Gd(III) и Tb(III) с модифицированной кремнийсодержащим фрагментом 1,4,7,10-тетрааза-циклододекан-N, N', N''-триуксусной кислотой (рис. 1.5).

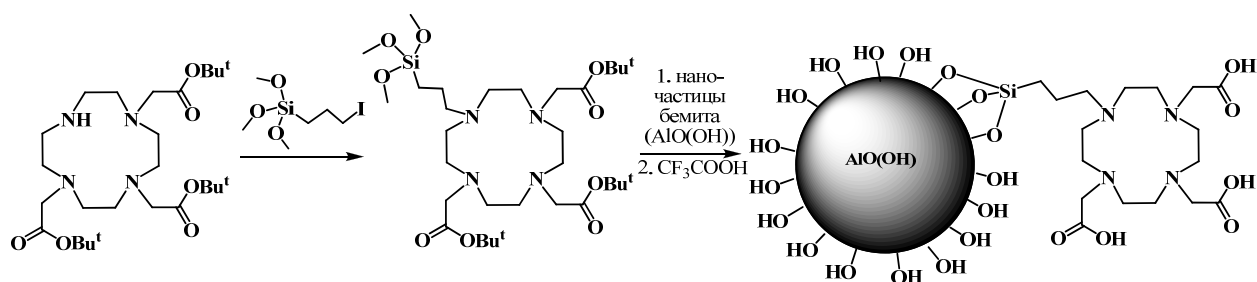


Рис. 1.5. Схема синтеза наночастиц бемита, модифицированных Do3a.

Для получения данных частиц трис-*tert*-бутиловый эфир кислоты подвергали действию (3-йодпропил)триметоксисилана, затем перемешивали с суспензией наноразмерного бемита, выделяли частицы центрифугированием и гидролизовали эфирные связи с образованием карбоксильных групп. Комплексообразование проводили смешиванием наночастиц с растворами солей лантанидов. Средний диаметр частиц составляет 18 нм, а каждая частица согласно данным различных методов анализа содержит 800-1500 ионов лантанидов [40, 41].

Описанные композиты получены благодаря предварительной функционализации молекул лигандов. Альтернативный путь заключается в модификации поверхности наночастиц активными группами, способными образовывать химические связи с молекулами лиганда/комплекса. Так, в работе [42] наночастицы SiO_2 модифицировали с помощью (3-аминопропил)-триметоксисилана (APTMS), затем обрабатывали избытком диангидридов Edta или Dtpa, получая системы, подобные описанным выше частицам бемита. Примером аналогичного синтеза может быть также модификация частиц SiO_2 фрагментами триэтоксисилилпропил изоцианата (TESPIC), дальнейшее взаимодействие которых с теноилтрифтоацетоном (Tta) приводит к ковалентному закреплению лигандов на поверхности. Далее проводилось взаимодействие с солями лантанидов с образованием разнолигандных комплексов состава $\text{Ln}:\text{Edta}:\text{Tta} = 1:1:1$, ковалентно закрепленных на поверхности с помощью β -дикетонатного фрагмента [43].

Для получения гибридных материалов на основе аминополикарбоксилатов лантанидов также используют золь-гель метод. В работе [44] описан синтез кремнийсодержащей циклической аминополикарбоновой кислоты при взаимодействии циклама с 2-бром-N-триэтоксисилилпропилацетамидом. В дальнейшем был получен моноядерный комплекс европия, который смешивали с TEOS для образования на его основе гибридных материалов. Недостатком таких систем является низкая стабильность комплексов лантанидов.

Гибридные материалы, содержащие высокостабильные комплексы европия с производным Do3a, получали по сложной многостадийной схеме золь-гель методом (рис. 1.6) [45]. Однако, эффективность данного способа получения материалов с ковалентно закрепленными соединениями сомнительна, поскольку фрагмент Si-O-C является гидролитически нестабильным.

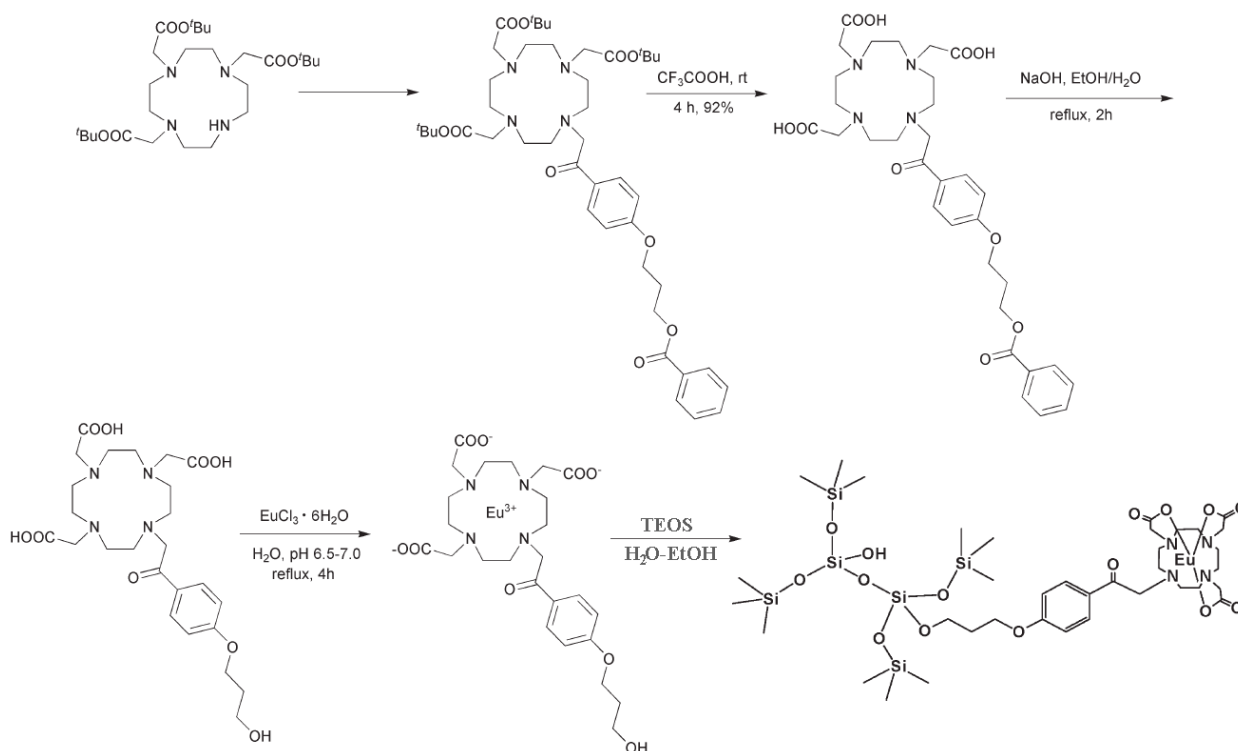


Рис. 1.6. Схема получения гибридного материала на основе европийсодержащего комплекса с производным Do3a.

Можно выделить несколько подходов для ковалентной иммобилизации β -дикетонатов и их комплексов в неорганических матрицах. Первый – это функционализация с использованием реакционноспособных заместителей на периферии молекул, таких как гидрокси-группа в гидроксидибензоилметане (рис. 1.7, а) [46, 47]. Недостатком данного метода является усложнение синтеза, связанное с необходимостью дополнительной модификации β -дикетонатов активными группами. Второй подход состоит в функционализации не β -дикетоната, а «второго» лиганда, например, 1,10-фенантролина (рис. 1.7, б) [48-50].

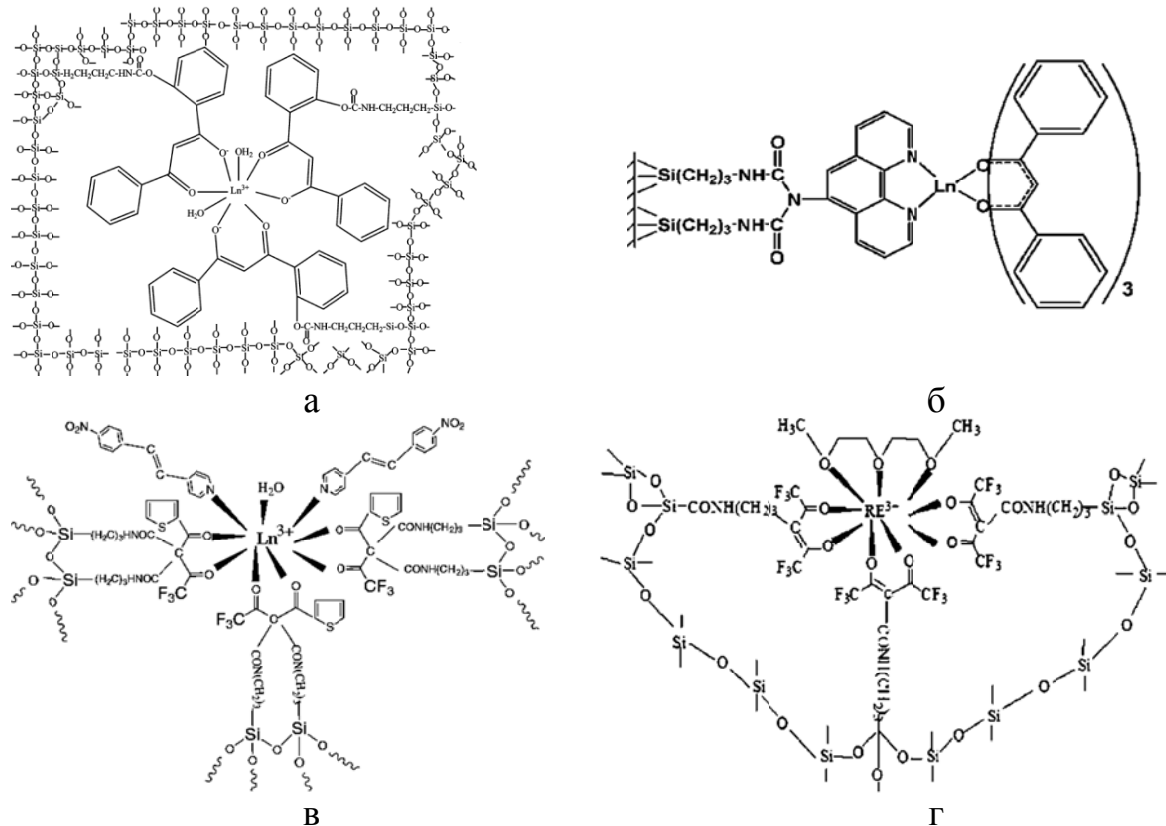


Рис. 1.7. Схематичное изображение гибридных материалов на основе β -дикетонатов лантанидов.

Еще один способ заключается в электрофильном замещении «кислого» протона метиленовой группы. При этом становится возможным модификация β -дикетонатов алкоксисилильными заместителями, которые в дальнейшем обеспечивают ковалентное закрепление комплекса в матрице [51-55]. Для усиления диссоциации С-Н протонов используют сильные

основания, такие как триэтиламин, гидрид натрия и др. Образующийся карбанион присоединяет электрофильные реагенты, например, TESPIC или триэтоксисилилпропил хлорид. Гибридные материалы с ковалентным закреплением получают смешиванием продукта реакции, содержащего два триалкоксисилильных заместителя, с солью лантанида и тетраэтоксисиланом в водно-органической среде (рис. 1.7, в, г). [56, 57]

Однако, данный метод обладает значительным недостатком, так как электрофильные реагенты могут атаковать одновременно как углеродный (С-присоединение), так и кислородный атомы (О-присоединение). При этом образуется смесь продуктов, состав которой зависит от ряда факторов, например, от «мягкости»/«жесткости» соответствующих нуклеофильных и электрофильных центров, от используемого основания и т.д. Так, в случае ацетилацетона продукты С- и О-присоединения под действием TESPIC образуются в соотношении 7:3 (рис. 1.8) [58].

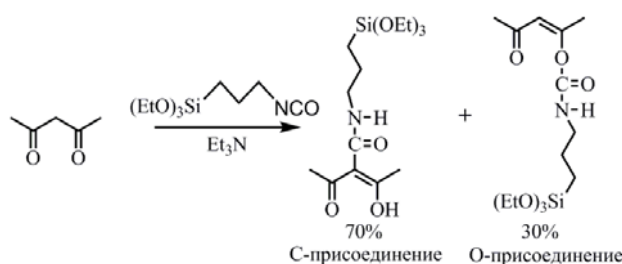


Рис. 1.8. Схема взаимодействия ацетилацетона с триэтоксисилилпропил изоцианатом.

Что касается молекул, содержащих объёмные ароматические заместители, таких как бензоилацетон, дибензоилметан и др., то для них доля продукта О-замещения будет возрастать, учитывая как пребывание их преимущественно в енольной форме, так и стерические препятствия для атаки углеродного атома. Кроме того, возможно присоединение к метиленовой группе как одного, так и двух кремнийсодержащих фрагментов. Поэтому первоначальная модификация β -дикетонных с последующим образованием лантанидсодержащих комплексов и гибридных соединений приводит к тому, что в материале может присутствовать смесь комплексов

разного состава, а также протонированные лиганды. Это исключает возможность систематического изучения спектрально-люминесцентных свойств таких материалов в зависимости от их строения.

Методика синтеза, приводящая к однозначному строению комплексов лантанидов с алкоксисилилсодержащими β -дикетонами, была предложена в работах [59, 60]. Авторы подвергали действию TESPIC не исходный лиганд, а трис- β -дикетонат лантанида. Известно, что из растворов эти комплексы выделяются в виде соединений, содержащих во внутренней сфере несколько молекул растворителя (как правило, воды). Поэтому для предотвращения гидролиза триэтоксисилильных групп в данных работах использовали безводные β -дикетонаты европия и тербия, полученные из изопропоксидов. Применение дегидратированных соединений является принципиально важным, поскольку за гидролизом кремнийсодержащих фрагментов следует их преждевременная поликонденсация с образованием смеси олигомеров и выпадение осадка, который не пригоден для проведения золь-гель процесса. Таким образом, использование β -дикетонатов лантанидов и разнолигандных комплексов с ними для модификации кремнийорганическими фрагментами позволяет исключить O-присоединение, провести замещение только одного протона метиленовой группы лиганда, а также вводить в структуру материала нейтральные комплексы без противоионов.

Намного большее количество работ посвящено нековалентной иммобилизации комплексов лантанидов, которая может осуществляться осаждением, соосаждением, сорбцией, напылением, сублимацией или внедрением в структурированные носители, микроинкапсулированием, диспергированием в полимерах и т.п. Например, в случае пропитки (импрегнирования) золь-гель стекло погружают на некоторое время в раствор с высокой концентрацией комплекса, и в течение определенного периода он диффундирует в каналы или поры стекла. Недостатки метода – неравномерное распределение люминесцирующих центров в материалах и подверженность вымыванию их из пор материала. Чтобы избежать подобных

процессов, комплексы металлов вводят в реакционную смесь на стадии получения золя до начала процесса гелеобразования, во время которого комплекс оказывается в «ловушке» пор и каналов неорганической матрицы. В данном случае закрепление происходит за счет физического взаимодействия, для которого достаточно наличия сравнительно слабых связей с развитой поверхностью неорганической (оксидной или минеральной) матрицы. Зачастую этот способ позволяет получить материалы высокого оптического качества.

Необходимо также упомянуть менее распространённый метод модификации поверхности наночастиц диоксида кремния. Данный метод значительно отличается от описанных выше, поскольку золь-гель процесс используется для получения исходных материалов (силикагелей, алюмогелей, титаногелей и т.д.). Затем, поверхность частиц модифицируется одним из кремнийорганических прекурсоров, которые подходят для любых типов подложек с гидроксильными группами на поверхности. Полученные модифицированные ксерогели содержат на поверхности активные группы, с помощью которых происходит дальнейшее закрепление лигандов. После этого, на последней стадии синтеза, порошки модифицированных материалов суспендируют в растворах солей лантанидов для комплексообразования.

Важным аспектом для получения материалов с заданными свойствами является выбор типа носителя (матрицы). В частности, в случае люминесцентных сенсоров природа носителя может оказывать определяющее влияние на процессы переноса энергии, интенсивность люминесценции, фотостабильность и т.д. Во многих случаях на этой стадии решается и конечная задача - управление селективностью, а иногда и оптическими свойствами полученных продуктов.

Кроме оксида кремния в качестве неорганических носителей используют оксиды других элементов, в частности, алюминия, титана, гафния, циркония и др. [61-63]. Однако, в отличие от SiO_2 , в большинстве

публикаций допирование матрицы осуществлялось не комплексами, а солями лантанидов (хлоридами, нитратами и т.п.). Следует отметить, что синтезом в расплавах трудно получать стекла и пленки на основе оксида алюминия из-за высокой температуры его плавления. Альтернативным для получения таких материалов является золь-гель процесс, проводимый обычно при комнатной температуре, а для проведения сушки образцов достаточно температуры 500-800°C. Как и в случае силикатных, алюмооксидные материалы, синтезированные золь-гель методом, преимущественно аморфны. Пленки на основе оксида алюминия, как правило, превосходят силикатные по теплопроводности и прозрачности.

Примеры лантанидсодержащих материалов на основе алюмооксидных матриц описаны практически для всех 4f-элементов. Широкие полосы люминесценции матрицы были зарегистрированы в области 500-600 нм при возбуждении в диапазоне 300-360 нм. Было установлено, что образцы, полученные без прокаливания и сушкой при 25°C, характеризуются слабой 4f-эмиссией, что связано с большим количеством воды в материале. Более интенсивная 4f-люминесценция была зарегистрирована после прокаливания при 750°C. Необходимость прокаливания образцов при высоких температурах, согласно литературным данным, является причиной отсутствия работ по инкапсулированию органических комплексов лантанидов в матрицах оксидов металлов, в том числе оксиде алюминия.

Таким образом, среди существующих методов получения гибридных материалов на основе лантанидсодержащих комплексов, золь-гель метод обладает рядом преимуществ, которые обеспечивают в «мягких» условиях создание органо-неорганических материалов, сочетающих полезные свойства компонентов, входящих в их состав. Введение комплексов лантанидов в состав неорганических матриц позволяет увеличить их интенсивность люминесценции, термо- и фотоустойчивость. В то же время, метод ковалентной иммобилизации, заключающийся в закреплении органического лиганда или комплекса в неорганических или органических носителях дает

возможность получать прозрачные гомогенные плёнки и стёкла с равномерным распределением излучающих центров, экранированием ионов лантанидов от тушащего действия ОН-групп силикатной матрицы, возможностью управления 4f-люминесцентными свойствами комплексов лантанидов варьированием природы органического лиганда.

1.3. Применение лантанидсодержащих гибридных материалов

Гибридные материалы, содержащие координационные соединения лантанидов являются перспективными в качестве эмиссионных элементов люминесцентных сенсорных и сигнальных систем, в частности, оптических газовых сенсоров и молекулярных термометров. К органо-неорганическим гибридным материалам для оптики и фотоники предъявляются определенные требования по химической, механической, термо- и фотостабильности, прозрачности в определенном диапазоне длин волн.

В настоящее время наиболее часто находят применение люминесцентные сенсоры, обладающие рядом достоинств: малыми габаритами, массой и энергопотреблением, высокой точностью и быстродействием при сравнительно небольшой стоимости. В создании оптических схем перспективны фотополимеризующиеся композиции. С их помощью разработанными методами фотолитографии можно формировать как пассивные (волноводы, оптические разветвители), так и активные (усилители) элементы интегральных схем. В последнем случае требуются фотополимеризующиеся композиции, содержащие в своем составе генерирующую компоненту. В качестве таковой могут быть использованы комплексы лантанидов, дающие узкие полосы испускания. Для этого необходимы специальные методы изоляции излучающих центров и минимизации взаимодействия между ними, материалы также должны содержать минимальное количество органических групп, создающих каналы безызлучательной релаксации.

Так, в работах [64, 65] предложены методы создания оптических волноводов методом фотолитографии на основе золь-гель-композиции,

допированной β -дикетонатом эрбия. Было установлено, что в данном материале достигается усиление сигнала на телекоммуникационной длине волны с максимумом при 1550 нм и возбуждении светом диодного лазера с длиной волны 980 нм.

Проводятся исследования, в которых золь-гель материалы на основе комплексов европия предложены для детектирования продуктов гидролиза токсичных фосфорсодержащих газов (зарин, зоман) и пестицидов. Сенсорный отклик в таких системах связан с возможностью управления излучательными свойствами комплекса за счет дополнительной координации молекул определяемых веществ. При этом наблюдается тушение люминесценции, связанное с изменением числа молекул растворителя в координационной сфере иона европия.

Одним из перспективных методов определения кислорода является люминесцентный метод, основанный на взаимодействии молекул кислорода с люминесцирующими индикаторами, иммобилизованными в золь-гель матрицах [66-68]. В работе [69] в качестве индикатора использовали комплексы Tb(III) с ароматическими производными Dota. Значительное внимание также уделяется разработке pH-сенсоров на основе комплексов лантанидов [70-72]. В качестве активных компонентов таких устройств, как правило, выступают комплексы с аминополикарбоновыми кислотами, содержащими ароматические заместители. Изменение pH приводит к их протонированию-депротонированию, вследствие чего изменяется эффективность переноса энергии с фотоантенны на ион лантанида, которая влияет на значения интенсивности и времени жизни 4f-люминесценции.

Золь-гель стекла, допированные гексафторацетилацетонатами европия и тербия, использовали при создании люминесцентного молекулярного термометра (рис. 1.9) [73]. Установлено, что характеристики 4f-люминесценции комплексов, иммобилизованных в диоксиде кремния, чувствительны к изменениям температуры. Цвет люминесценции стекол изменяется от оранжевого при 10 К до красного при 293 К (рис. 1.9, а). Измерение спектров

фотолюминесценции показало, что эффективность передачи энергии от катиона тербия к катиону европия существенно зависит от температуры (рис. 1.9, а). При низких температурах наблюдается приблизительно одинаковая интенсивность зеленого свечения тербия и красного свечения европия. При повышении температуры до 293 К свечение катиона тербия практически исчезает, вследствие передачи энергии электронного возбуждения от Tb(III) к Eu(III) по механизму Ферстера (рис. 1.9, б). Подобные материалы перспективны для использования в качестве температурных датчиков и термически чувствительных оптоволоконных сенсоров.

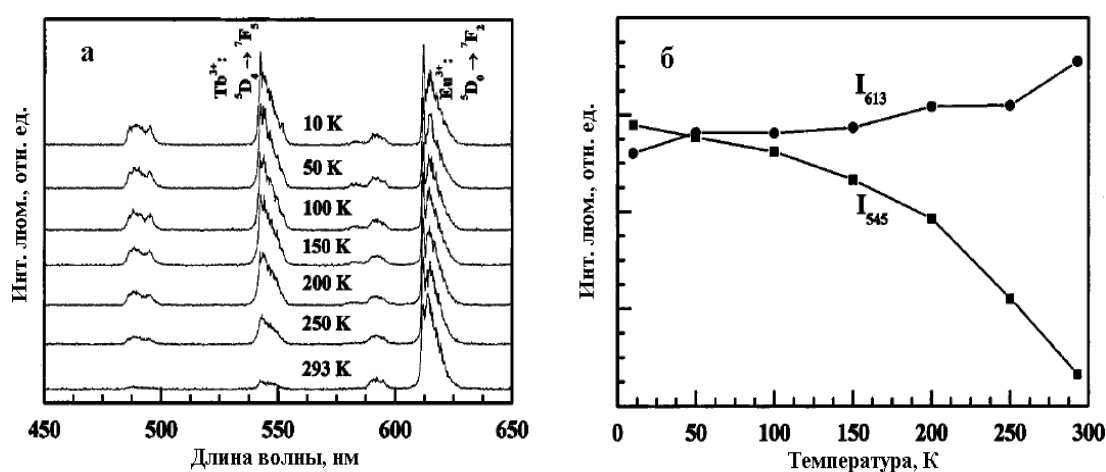


Рис. 1.9. Влияние температуры на спектры 4f-люминесценции (а) и ее интенсивность при 545 нм и 613 нм (б) в гибридном материале, содержащем гексафторацетилацетонаты европия и тербия.

Одним из актуальных направлений применения лантанидсодержащих материалов является создание светотранформирующих покрытий для солнечных панелей. Кремниевые солнечные элементы являются перспективными устройствами для преобразования энергии солнечного света в электрическую энергию, однако для фотоэлектрических элементов на основе как кристаллического, так и аморфного кремния, доля ультрафиолетового излучения, которое преобразуется в ток, невелика. Известно, что эффективно преобразовывать свет пластины кристаллического кремния начинают лишь с 400 нм, а для аморфного кремния этот показатель ниже - 300 нм. Поэтому в

обоих случаях эффективность преобразования УФ-света значительно меньше по сравнению с видимым. Решением данной проблемы является использование светотрансформирующих материалов, например, прозрачных кристаллических неорганических композитов и органических полимеров, содержащих люминесцентные красители (таких, как полиметилметакрилат, допированный периленом). Недостатком покрытий на основе органических полимеров является их низкая термо- и фотостабильность.

Решить данную проблему позволяет использование в качестве покрытий гибридных материалов ормосилов (органически модифицированных силикагелей). В качестве активных компонентов светотрансформирующих материалов применяют тербий- и европийсодержащие соединения для пластин из аморфного ($\lambda_{\max} \approx 500$ нм) и кристаллического ($\lambda_{\max} \approx 700$ нм) кремния, соответственно. Комплексы ионов данных лантанидов способны к поглощению излучения в УФ-диапазоне и преобразованию его в видимый свет. Для исследования эффективности применения покрытий на основе комплексов лантанидов на поверхность фотоэлектрических ячеек были образованы золь-гель пленки, полученные нанесением на кремниевые элементы вязкого раствора, содержащего TEOS, диэтоксидифенилсилан и комплексы лантанидов [74]. Толщина пленок составила приблизительно 0,1 мм. Установлено, что нанесение золь-гель пленки, содержащей 3 мол. % $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3$, на поверхность кристаллического кремния повышает эффективность конверсии солнечной энергии на 15% (абсолютное значение эффективности конверсии составило 9,1%). При увеличении концентрации комплекса эффективность ячейки снижалась, что связано со снижением светопропускания покрытия в видимом и инфракрасном диапазоне. В случае пленки, содержащей $\text{Tb}(\text{Вру})_2\text{Cl}_3$ (Вру - 2,2'-бипиридил), которая использовалась для сенсбилизации аморфного кремния, наблюдалось максимальное увеличение эффективности на 8% при содержании комплекса 2 мол. %.

В последние годы были предприняты попытки снизить себестоимость солнечных панелей благодаря использованию люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) [75]. ЛСК содержат тонкий лист светопреобразующего материала (например, полиметилметакрилата, легированного люминесцентными соединениями – органическими красителями или комплексами лантанидов). Концентратор излучает поглощенный свет, направляя световой поток на фотоэлектрические элементы, установленные по его краям. Люминесцентные солнечные концентраторы могут заменить обычные солнечные батареи в виде классических плоских фотоэлектрических панелей, снизив стоимость преобразования энергии. Важно также, что они могут поглощать не только прямой солнечный свет, но и рассеянные на других объектах лучи.

Преимуществом использования комплексов лантанидов по сравнению с органическими красителями для ЛСК, помимо более высокой термо- и фотоустойчивости, являются значительные стоксовы сдвиги, что уменьшает вероятность реабсорбции. Однако, растворимость неорганических люминофоров в полимерных материалах невысока. Проблема может быть решена путем замены полимерных матриц на гибридные, в частности, кремнийсодержащие. Так, были получены ЛСК при нанесении раствора комплекса $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3$ в смеси TEOS, диэтоксидифенилсилана на поверхность кварцевых стекол толщиной 2.4 мм. Показано, что нанесение пленки материала, не содержащего комплекс, не влияет на эффективность работы устройства, в то время как нанесение пленки с люминесцирующим комплексом приводит к значительному возрастанию силы тока [76]. Одним из недостатков ЛСК, содержащих флуоресцентные красители, является их значительная фотодеградация. Было показано, что формирование на поверхности ЛСК золь-гель-пленок на основе диоксида кремния, содержащих ионы $\text{Ce}(\text{III})$ дает возможность получать системы, в которых молекулы красителей защищены от фотообесцвечивания в течение длительных периодов времени (более года) [77].

Таким образом, кремнийсодержащие материалы, допированные комплексами лантанидов, характеризуются широким спектром практического применения. К наиболее значимым отраслям использования данных материалов можно отнести создание люминесцентных сенсоров и светотрансформирующих покрытий.

Выводы к разделу 1

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что преимущество использования комплексов лантанидов как люминесцирующих компонентов гибридных материалов по сравнению с органическими и металлоорганическими флуорофорами основана на практически значимых характеристиках 4f-люминесценции (излучение с фиксированной длиной волны, миллисекундное время жизни, возможность sensibilizировать люминесцентный сигнал путем модификации лиганда). Большая часть публикаций по данной тематике посвящена получению органо-неорганических материалов на основе комплексов лантанидов с ароматическими хелатирующими лигандами, которые характеризуются стабильностью координационного узла и возможностью модификации лигандов кремнийорганическими заместителями. С другой стороны, приведенные в литературе данные позволяют сделать вывод о том, что диоксид кремния в качестве матрицы для создания лантанидсодержащих гибридных материалов обладает рядом преимуществ: 1) высокой химической, фото- и термостабильностью; 2) жесткостью и инертностью неорганической матрицы; 3) возможностью получения большого числа типов функциональных материалов: наночастиц с контролируемыми размерами, материалов с периодической пористостью, золь-гель стекол, волокон, пленок, порошков и т.п. При этом, наличие широкого набора кремнийорганических прекурсоров позволяет реализовать ковалентное закрепление активных компонентов в матрице.

В то же время методики получения гибридных материалов на основе указанных люминесцентных систем не оптимизированы, а имеющиеся данные не позволяют однозначно сформулировать закономерности изменения фотофизических свойств комплексов лантанидов при переходе от растворов к твердым матрицам.

Таким образом, создание лантанидсодержащих гибридных материалов требует тщательного подбора как структуры исходных веществ, так и условий синтеза, однако дает возможность получать материалы с высокими механическими и оптическими характеристиками, которые в ряде случаев превосходят исходные комплексы и могут найти применение в качестве новых люминесцентных материалов.

РАЗДЕЛ 2

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные вещества

В работе использованы аминополикарбоновые кислоты (Edta и Dtpa) и их диангидриды, 1,10-фенантролин (Phen), β -дикетоны – ацетилацетон (Aa), бензоилацетон (Ba), дибензоилметан (Dbm), бензоилтрифторацетон (Btfa), теноилтрифторацетон (Tta). В качестве прекурсоров для получения золь-гель материалов на основе диоксида кремния применялись алкоксисиланы: тетраэтилортосиликат (TEOS), (3-аминопропил)триметоксисилан (APTMS) и триэтоксисилилпропил изоцианат (TESPIC) фирмы «Sigma-Aldrich» (США). Указанные соединения не подвергались дополнительной очистке.

Исходные хлориды, ацетаты и аминополикарбоксилаты лантанидов (Ln = Nd, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu) были получены из высокочистых оксидов (99,98%-99,99%, «Sigma-Aldrich»). Комплексы лантанидов с β -дикетонами синтезировали по модифицированной методике [78-80]. Использованные в работе органические растворители очищены в соответствии с [81, 82]. В работе использованы кислоты и основания квалификации "хч" или "осч".

2.2. Синтез комплексов лантанидов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами и β -дикетонами

2.2.1. Синтез модифицированных аминополикарбоновых кислот

Из обзора литературы известно, что существуют несколько методов функционализации аминополикарбоновых кислот, в частности, взаимодействие нуклеофильных агентов с хлорангидридами АПК или электрофильных агентов с кислотами, содержащими вторичные аминогруппы (например, этилендиаминдиантарной кислотой). Однако, в данных случаях увеличивается количество промежуточных стадий, а выход продуктов

снижается. В работе была применена модифицированная методика синтеза функционализации аминополикарбоновых кислот, основанная на взаимодействии их диангидридов с первичными/вторичными аминами. В качестве кремнийсодержащего прекурсора был выбран АРТМС, содержащий первичную NH_2 -группу. Кроме того, наличие двух ангидридных фрагментов предполагает возможность получения как моно-, так и дипроизводных.

Селективное образование моно- и дизамещенных производных было достигнуто благодаря варьированию условий синтеза. Изменение соотношения диангидрид АПК : АРТМС (1 : 1 - для получения моно- и 1 : 2,2 – для дизамещенных лигандов), а также количества растворителя (50 мл на 1 ммоль диангидрида кислоты – для моно- или 20 мл – для дипроизводных), позволило осуществить синтез при температуре 80°C в среде ДМФА, который проявляет основные свойства, без необходимости использования дополнительных катализаторов реакции. Разделение продуктов реакции возможно благодаря более высокой растворимости монозамещенного продукта в ДМФА. Модифицированные моно- и дизамещенные кислоты (табл. 2.1) были получены реакцией нуклеофильного замещения по карбонильному атому углерода по схеме, приведенной на рис. 2.1.

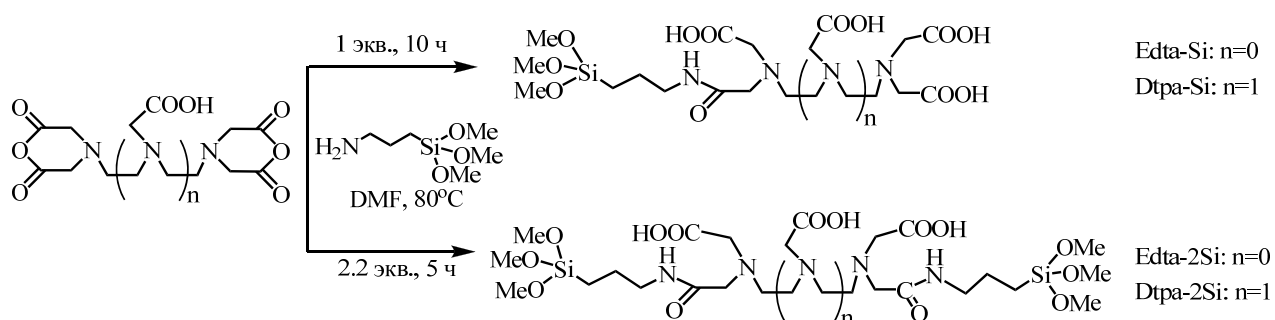
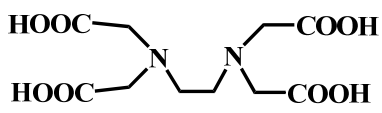
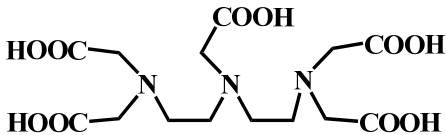
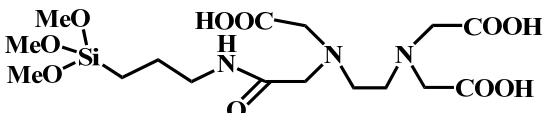
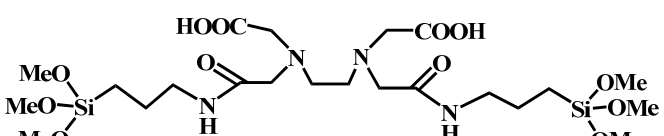
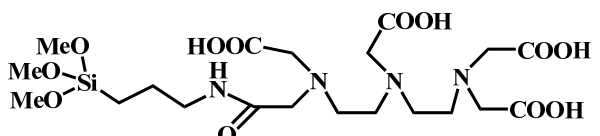
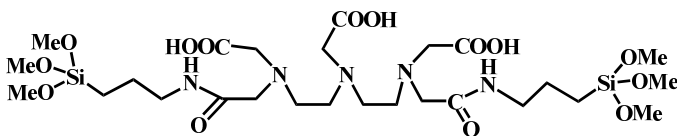


Рис. 2.1. Схема синтеза производных этилендиаминтетрауксусной ($n=0$) и диэтилентриаминпентауксусной ($n=1$) кислот.

Таблица 2.1

Названия, обозначения и схематичные формулы
исследуемых аминополикарбоновых кислот

Название	Обозначение	Схематичная формула
этилендиамин- N,N,N',N'-тетрауксусная кислота	Edta	
диэтилентриамин- N,N,N',N'',N'''- пентауксусная кислота	Dtpa	
[(3-триметоксисилил)- пропилкарбамоил- метил]этилендиамин- N,N,N'-триуксусная кислота	Edta- Si	
бис[(3-триметоксисилил)пропилкарбамоил-метил]этилендиамин- N,N'-диуксусная кислота	Edta- 2Si	
[(3-триметоксисилил)- пропилкарбамоилметил] -диэтилентриамин- N,N,N',N'''- тетрауксусная кислота	Dtpa- Si	
бис[(3-триметоксисилил)пропилкарбамоил-метил]диэтилентриамин- -N,N',N'''-триуксусная кислота	Dtpa- 2Si	

Синтез проводили следующим образом: навеску диангирида кислоты помещали в трёхгорлую колбу на 100 мл, оснащенную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Добавляли необходимое количество абсолютированного диметилформаида (здесь и далее использовались только абсолютированные растворители) и перемешивали полученную суспензию при нагревании до полного растворения диангирида. Затем по каплям в течение 10-15 минут прибавляли (3-аминопропил)триметоксисилан. Реакционную смесь перемешивали в течение 5-10 часов при нагревании до 80°C. Полученные осадки перекристаллизовывали из смеси ДМФА-бензол (1 : 1). Примеры синтезов моно- и дизамещенных кремнийсодержащих производных АПК приведены далее.

Пример 1. Методика получения [(3-триметоксисилил)пропилкарбамоилметил]этилендиамин-N,N,N'-триуксусной кислоты (Edta-Si).

Диангидрид этилендиаминтетрауксусной кислоты (1 ммоль) растворяли в 50 мл диметилформаида при 80°C. Затем по каплям в течение 10 минут добавляли 1 ммоль раствора (3-аминопропил)триметоксисилана в 5 мл диметилформаида. Длительность синтеза при постоянном перемешивании составляла 10 часов (80°C). Небольшое количество осадка дизамещенного продукта отфильтровывали. После этого к фильтрату добавляли 100 мл тетрагидрофурана, образованный белый осадок отделяли, перекристаллизовывали из смеси ДМФА-бензол (1 : 1) и сушили в вакуумированном эксикаторе над P₂O₅. Выход 76%.

Пример 2. Методика получения бис[(3-триметоксисилил)пропилкарбамоилметил]этилендиамин- N,N'-диуксусной кислоты (Edta-2Si).

Диангидрид этилендиаминтетрауксусной кислоты (1 ммоль) растворяли в 20 мл диметилформаида при 80°C. Затем по каплям в течение 10-15 минут добавляли 2.2 ммоль раствора (3-аминопропил)триметоксисилана в 5 мл диметилформаида. Длительность синтеза при постоянном перемешивании составляла 5 часов (80°C). После этого добавляли 50 мл

тетрагидрофурана, образованный белый осадок отфильтровывали, растворяли в минимальном количестве горячего диметилформаида, осаждали бензолом и сушили в вакуумированном эксикаторе над P_2O_5 . Выход 86 %.

По аналогичным методикам были получены [(3-триметоксисилил)-пропилкарбамоилметил]диэтилен-триамин- N,N,N',N'' -тетрауксусная кислота (Dtpa-Si) и бис[(3-триметоксисилил)-пропилкарбамоилметил]-диэтилен-триамин- N,N',N'' -триуксусная кислота (Dtpa-2Si).

Таблица 2.2.

Данные элементного анализа модифицированных АПК

Соединение	Брутто-формула	Элементный анализ, % (рассчитано/найдено)		
		С	Н	N
Edta-Si	$C_{16}H_{31}N_3O_{10}Si$	42.37/42.25	6.89/7.01	9.27/9.11
Edta-2Si	$C_{22}H_{46}N_4O_{12}Si_2$	42.98/43.13	7.54/7.70	9.11/9.29
Dtpa-Si	$C_{20}H_{38}N_4O_{12}Si$	43.31/43.17	6.91/6.79	10.10/10.31
Dtpa-2Si	$C_{26}H_{53}N_5O_{14}Si_2$	43.62/43.45	7.46/7.53	9.78/9.64

2.2.2. Синтез лантанидсодержащих комплексов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами

Кремнийсодержащие комплексоны $Ln(III)$ ($Ln = Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III), Lu(III)$) с модифицированными Edta и Dtpa получали по следующей методике: 0.50 ммоль лиганда растворяли в воде при добавлении 1 мл 1 М раствора NaOH (pH 7-8). Затем добавляли эквимолярное количество ацетата соответствующего лантанида. Полученный раствор кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа, упаривали и твердый остаток перекристаллизовывали из смеси вода-этанол.

Комплекс с парамагнитным ионом Lu(III) был получен для проведения ЯМР-спектроскопических исследований. Выход целевых соединений составил 85-90%.

2.2.3. Синтез комплексов с модифицированными β -дикетонами

В отличие от АПК, получение комплексов с триалкоксисилилсодержащими β -дикетонами проводили посредством модификации не лигандов, а разнолигандных комплексов лантанидов. Данный способ исключает возможность присоединения кремнийорганического прекурсора к атомам кислорода, как показано на рис. 1.8, и предполагает, что карбонильные группы образующихся амидных связей не участвуют в координации лантанида, сохраняя строение координационного узла, характерное для исходных комплексов. Применение дегидратированных соединений при взаимодействии является необходимым, поскольку за гидролизом кремнийсодержащих фрагментов следует их поликонденсация с образованием смеси олигомеров и выпадение осадка, который не может быть использован для проведения золь-гель процесса.

В данной работе в качестве безводных соединений применялись разнолигандные комплексы с нейтральным основанием – 1,10-фенантролином. Использование его в качестве «второго» лиганда позволило, с одной стороны, вытеснить молекулы воды из внутренней координационной сферы лантанида, исключить процессы гидролиза и привело к значительному возрастанию интенсивности 4f-люминесценции. С другой стороны, конденсированная ароматическая система лиганда является дополнительной «фотоантенной», способной передавать энергию иону лантанида, усиливая люминесцентный сигнал.

Таблица 2.3

Данные элементного анализа комплексов лантанидов с кремнийсодержащими аминополикарбонowymi кислотами

Соединение	Брутто-формула	Элементный анализ, % (рассчитано/найдено)			
		C	H	N	Ln
1	2	3	4	5	6
Nd(Edta-Si)	$\text{NdC}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_9\text{Si}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25,57/25,42	4,13/4,28	6,88/6,71	23,62/23,49
Nd(Edta-2Si)	$\text{NdC}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,86/27,71	4,29/4,43	7,22/7,30	18,59/18,43
Nd(Dtpa-Si)	$\text{NdC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Si}\cdot \text{H}_2\text{O}$	30,22/30,04	4,18/4,31	8,29/8,42	21,35/21,20
Nd(Dtpa-2Si)	$\text{NdC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	30,07/30,19	4,29/4,37	8,77/8,88	18,05/17,91
Eu(Edta-Si)	$\text{EuC}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_9\text{Si}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25,25/25,38	4,07/4,19	6,80/6,90	24,57/24,42
Eu(Edta-2Si)	$\text{EuC}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,59/27,41	4,24/4,13	7,15/7,31	19,39/19,24
Eu(Dtpa-Si)	$\text{EuC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Si}\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,87/29,98	4,13/4,28	8,20/8,36	22,23/22,06
Eu(Dtpa-2Si)	$\text{EuC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,78/29,65	4,25/3,14	8,68/8,74	18,84/18,70
Gd(Edta-Si)	$\text{GdC}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_9\text{Si}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25,04/25,18	4,04/4,21	6,74/6,61	25,21/25,15
Gd(Edta-2Si)	$\text{GdC}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,41/27,55	4,22/4,12	7,10/7,01	19,93/19,74
Gd(Dtpa-Si)	$\text{GdC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Si}\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,65/29,77	4,10/4,19	8,13/8,00	22,83/22,67
Gd(Dtpa-2Si)	$\text{GdC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,59/29,72	4,22/4,07	8,63/8,49	19,37/19,28

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
Tb(Edta-Si)	$\text{TbC}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_9\text{Si}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24,97/24,81	4,03/4,16	6,72/6,85	25,41/25,25
Tb(Edta-2Si)	$\text{TbC}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,35/27,19	4,21/4,19	7,09/7,17	20,10/19,99
Tb(Dtpa-Si)	$\text{TbC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Si}\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,57/29,39	4,09/4,21	8,11/8,23	23,02/22,93
Tb(Dtpa-2Si)	$\text{TbC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,53/29,45	4,21/4,29	8,61/8,52	19,53/19,41
Yb(Edta-Si)	$\text{YbC}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_9\text{Si}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24,42/24,36	3,94/4,10	6,57/6,48	27,06/26,92
Yb(Edta-2Si)	$\text{YbC}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,87/26,72	4,13/4,26	6,96/6,80	21,50/21,43
Yb(Dtpa-Si)	$\text{YbC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Si}\cdot \text{H}_2\text{O}$	28,98/28,85	4,01/4,17	7,95/7,82	24,56/24,41
Yb(Dtpa-2Si)	$\text{YbC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	29,02/28,91	4,14/4,24	8,46/8,57	20,91/20,79
Lu(Edta-Si)	$\text{LuC}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_9\text{Si}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24,34/24,51	3,93/3,81	6,55/6,38	27,28/27,35
Lu(Edta-2Si)	$\text{LuC}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,80/26,66	4,12/4,26	6,95/6,92	21,69/21,75
Lu(Dtpa-Si)	$\text{LuC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{Si}\cdot \text{H}_2\text{O}$	28,94/28,79	3,86/3,99	7,94/7,81	24,80/24,99
Lu(Dtpa-2Si)	$\text{LuC}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	28,95/28,79	4,13/3,99	8,44/8,31	21,09/21,17

Исходные комплексы состава LnL_3Phen ($\text{L} = \text{Aa}, \text{Ba}, \text{Vtfa}, \text{Tta}, \text{Dbm}$) с выходами 70-80 % получали по модифицированной методике [78-80]: 5 ммоль хлорида лантанида и 15 ммоль β -дикетона растворяли в 30 мл этанола при комнатной температуре, добавляли триэтиламин до нейтрального значения pH и перемешивали раствор в течение 20 мин. После этого добавляли раствор 5.5 ммоль 1,10-фенантролина в 5 мл этанола и после десятиминутного перемешивания вновь добавляли триэтиламин до выпадения объемного осадка ($\text{pH} \approx 8$), который отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Данные ИК-, ЯМР- спектроскопии и масс-спектрометрии полученных соединений подтверждают их строение и соответствуют литературным данным.

Использование смешаннолигандных комплексов требует увеличения соотношения комплекс:изоцианат до 1:6, по сравнению с работами [59, 60] и проведения синтеза при температуре 110-120°C в ксилоле в течение 5-12 часов. Это, вероятно, связано с возрастанием стерических препятствий при взаимодействии изоцианатной группы с β -дикетонатным фрагментом при введении молекулы фенантролина.

Продукты реакции представляют собой комплексы (табл. 2.4, рис. 2.2), содержащие замещенные триэтоксисилилпропильной группой β -дикетоны, координирующие ион лантанида и одну молекулу 1,10-фенантролина, аналогично исходным соединениям.

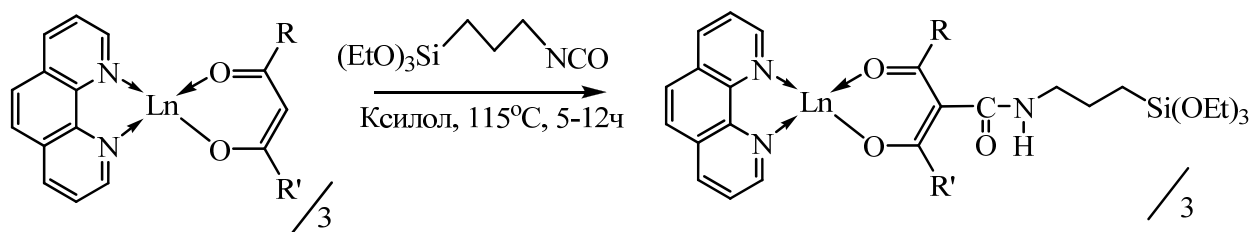
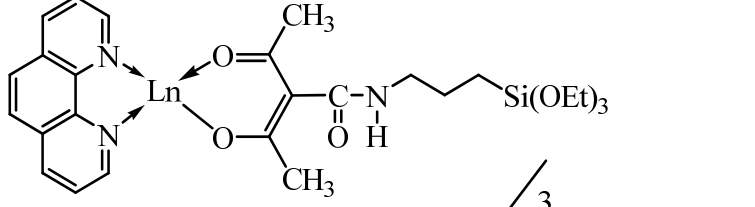
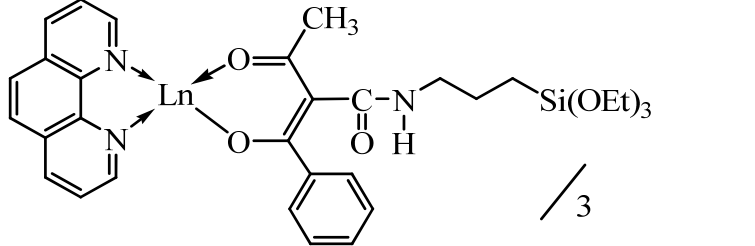
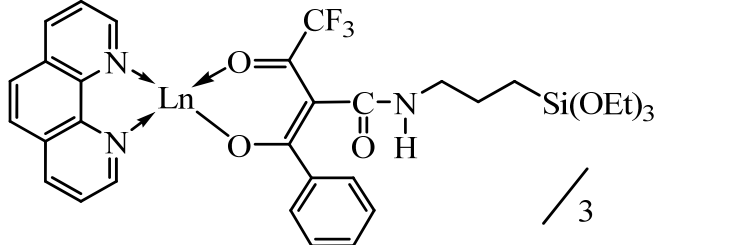
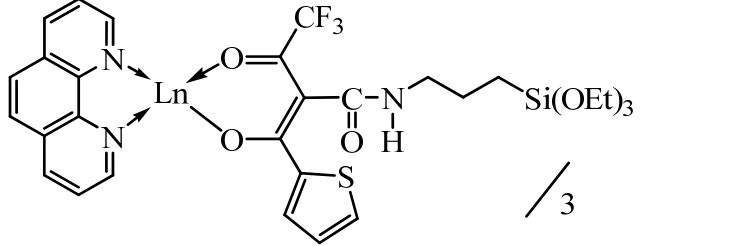
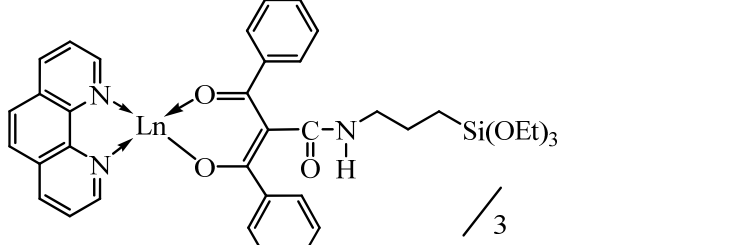


Рис. 2.2. Схема синтеза разнолигандных комплексов лантанидов с кремнийсодержащими β -дикетонами и 1, 10-фенантролином

Таблица 2.4

Сокращенные обозначения комплексов лантанидов с модифицированными β -дикетонами и 1,10-фенантролином

Ln(Aa-Si) ₃ Phen	
Ln(Ba-Si) ₃ Phen	
Ln(Btfa-Si) ₃ Phen	
Ln(Tta-Si) ₃ Phen	
Ln(Dbm-Si) ₃ Phen	

Особенностью модифицированных комплексов является их высокая растворимость в большинстве органических растворителей, что затрудняет их выделение, однако, в то же время, позволяет получать гибридные системы с высоким содержанием молекул-допантов. Элементный анализ кремнийсодержащих β -дикетонатов лантанидов представлен в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Данные элементного анализа разнолигандных комплексов лантанидов
с функционализированными β -дикетонами и 1,10-фенантролином

Соединение	Брутто-формула	Элементный анализ, % (рассчитано/найдено)			
		C	H	N	Ln
1	2	3	4	5	6
Nd(Aa-Si) ₃ Phen	NdC ₅₇ H ₉₂ N ₅ O ₁₈ Si ₃	50,20/50,28	6,80/6,63	5,13/5,28	10,58/10,42
Nd(Ba-Si) ₃ Phen	NdC ₇₂ H ₉₈ N ₅ O ₁₈ Si ₃	55,79/55,62	6,37/6,19	4,52/4,39	9,31/9,19
Nd(Btfa-Si) ₃ Phen	NdC ₇₂ H ₈₉ F ₉ N ₅ O ₁₈ Si ₃	50,51/50,36	5,24/5,20	4,09/4,27	8,43/8,26
Nd(Tta-Si) ₃ Phen	NdC ₆₆ H ₈₃ F ₉ N ₅ O ₁₈ S ₃ Si ₃	45,82/45,70	4,84/4,91	4,05/4,13	8,34/8,19
Nd(Dbm-Si) ₃ Phen	NdC ₈₇ H ₁₀₄ N ₅ O ₁₈ Si ₃	60,18/60,35	6,04/6,23	4,03/4,00	8,31/8,10
Eu(Aa-Si) ₃ Phen	EuC ₅₇ H ₉₂ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,91/49,80	6,76/6,58	5,11/4,93	11,08/11,24
Eu(Ba-Si) ₃ Phen	EuC ₇₂ H ₉₈ N ₅ O ₁₈ Si ₃	55,51/55,68	6,34/6,20	4,50/4,72	9,76/9,90
Eu(Btfa-Si) ₃ Phen	EuC ₇₂ H ₈₉ F ₉ N ₅ O ₁₈ Si ₃	50,29/50,44	5,22/5,35	4,07/3,97	8,84/8,70
Eu(Tta-Si) ₃ Phen	EuC ₆₆ H ₈₃ F ₉ N ₅ O ₁₈ S ₃ Si ₃	45,62/45,83	4,81/4,69	4,03/3,89	8,74/8,61
Eu(Dbm-Si) ₃ Phen	EuC ₈₇ H ₁₀₄ N ₅ O ₁₈ Si ₃	59,92/59,77	6,01/6,17	4,02/3,91	8,71/6,56
Gd(Aa-Si) ₃ Phen	GdC ₅₇ H ₉₂ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,72/49,58	6,73/6,85	5,09/5,17	11,42/11,29
Gd(Ba-Si) ₃ Phen	GdC ₇₂ H ₉₈ N ₅ O ₁₈ Si ₃	55,32/55,44	6,32/6,18	4,48/4,35	10,06/9,90
Gd(Btfa-Si) ₃ Phen	GdC ₇₂ H ₈₉ F ₉ N ₅ O ₁₈ Si ₃	50,13/50,01	5,20/5,01	4,06/3,88	9,12/9,01

Продолжение таблицы 2.5					
1	2	3	4	5	6
Gd(Tta-Si) ₃ Phen	GdC ₆₆ H ₈₃ F ₉ N ₅ O ₁₈ S ₃ Si ₃	45,48/45,40	4,80/4,94	4,02/3,86	9,02/8,87
Gd(Dbм-Si) ₃ Phen	GdC ₈₇ H ₁₀₄ N ₅ O ₁₈ Si ₃	59,73/59,89	5,99/5,76	4,00/3,94	8,99/8,73
Tb(Aa-Si) ₃ Phen	TbC ₅₇ H ₉₂ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,66/49,53	6,73/6,59	5,08/4,90	11,53/11,44
Tb(Ba-Si) ₃ Phen	TbC ₇₂ H ₉₈ N ₅ O ₁₈ Si ₃	55,27/55,42	6,31/6,17	4,48/4,27	10,16/9,98
Tb(Btfa-Si) ₃ Phen	TbC ₇₂ H ₈₉ F ₉ N ₅ O ₁₈ Si ₃	50,08/50,21	5,20/5,23	4,06/3,86	9,20/9,05
Tb(Tta-Si) ₃ Phen	TbC ₆₆ H ₈₃ F ₉ N ₅ O ₁₈ S ₃ Si ₃	45,43/45,27	4,79/4,58	4,01/3,89	9,11/8,97
Tb(Dbм-Si) ₃ Phen	TbC ₈₇ H ₁₀₄ N ₅ O ₁₈ Si ₃	59,68/59,54	5,99/5,80	4,00/3,84	9,08/8,96
Yb(Aa-Si) ₃ Phen	YbC ₅₇ H ₉₂ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,16/49,19	6,66/6,52	5,03/4,89	12,43/12,27
Yb(Ba-Si) ₃ Phen	YbC ₇₂ H ₉₈ N ₅ O ₁₈ Si ₃	54,77/54,59	6,26/6,16	4,44/4,27	10,96/10,81
Yb(Btfa-Si) ₃ Phen	YbC ₇₂ H ₈₉ F ₉ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,68/49,87	5,15/5,31	4,02/3,95	9,94/9,79
Yb(Tta-Si) ₃ Phen	YbC ₆₆ H ₈₃ F ₉ N ₅ O ₁₈ S ₃ Si ₃	45,07/44,96	4,76/4,88	3,98/3,74	9,84/9,70
Yb(Dbм-Si) ₃ Phen	YbC ₈₇ H ₁₀₄ N ₅ O ₁₈ Si ₃	59,20/59,35	5,94/5,80	3,97/3,79	9,80/9,67
Lu(Aa-Si) ₃ Phen	LuC ₅₇ H ₉₂ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,09/49,23	6,65/6,46	5,02/4,88	12,55/12,69
Lu(Ba-Si) ₃ Phen	LuC ₇₂ H ₉₈ N ₅ O ₁₈ Si ₃	54,70/54,61	6,25/6,14	4,43/4,31	11,07/11,27
Lu(Btfa-Si) ₃ Phen	LuC ₇₂ H ₈₉ F ₉ N ₅ O ₁₈ Si ₃	49,62/49,48	5,15/5,23	4,02/3,85	10,04/10,19
Lu(Tta-Si) ₃ Phen	LuC ₆₆ H ₈₃ F ₉ N ₅ O ₁₈ S ₃ Si ₃	45,02/44,90	4,75/4,89	3,98/3,81	9,94/10,06
Lu(Dbм-Si) ₃ Phen	LuC ₈₇ H ₁₀₄ N ₅ O ₁₈ Si ₃	59,14/59,03	5,93/6,07	3,96/3,80	9,90/10,03

Модификацию β -дикетонатов лантанидов триэтоксисилильными фрагментами проводили следующим образом. Непосредственно перед проведением синтеза исходные комплексы сушили азеотропной отгонкой с абсолютным бензолом. Комплекс в количестве 0.3 ммоль растворяли в 5 мл абсолютного *o*-ксилола при нагревании и по каплям добавляли 1.8 ммоль TESPIC. Полученную смесь перемешивали в атмосфере азота при температуре $115 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в случае ацетилацетонатов, 8 ч - бензоилацетонатов, бензоилтрифторацетонатов и теноилтрифторацетонатов и 12 ч для комплексов с дибензоилметаном. Контроль реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Lucefol в системах этилацетат - гексан (1:1) и ксилол-гексан (1:1). После окончания синтеза добавляли 20 мл гексана. Растворитель декантировали, продукт растворяли в 10 мл диэтилового эфира и осаждали добавлением 20 мл гексана. Выход целевых соединений составил 30-40%.

2.3. Получение гибридных материалов на основе комплексов лантанидов

Для получения люминесцентных гибридных композиций «комплекс лантанида/ SiO_2 » могут быть использованы различные подходы. Это нековалентная иммобилизация (за счет ковалентных связей или слабых взаимодействий) и совместный гидролиз кремнийсодержащего прекурсора (TEOS) и алкоксисилилсодержащего фрагмента комплекса лантанида, который приводит к образованию ковалентных связей между соединением-допантом и неорганической матрицей. Оба эти подхода были применены в работе для получения образцов материалов, содержащих как немодифицированные комплексы лантанидов, так и содержащие в своем составе «якорные» триалкоксисилильные группы. При получении гибридных органо-неорганических композиций варьировали соотношение компонентов, температуру и время гидролиза. Важным является подбор оптимального

соотношения компонентов системы для золь-гель процесса. Для гидролиза 1 моль TEOS необходимо, как минимум, 4 моль воды, однако на практике рекомендуется применять соотношение $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10 - 1 : 30$. При гидролизе смесей с молярным соотношением, меньшим чем 1:15, не удастся добиться образования геля в течение 1 недели. В то же время, применение избытка воды способствует высаливанию органических комплексов из системы. Низкая растворимость некоторых комплексов лантанидов в системе, состоящей на более чем 90% из смеси TEOS и этанола, вызывает значительные трудности для получения прозрачных образцов высокого оптического качества с равномерным распределением излучающих центров. Поэтому обычно приходится использовать дополнительные количества других растворителей, позволяющих вводить в золь-гель систему комплексы в необходимой концентрации. К примеру, полученные комплексы лантанидов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами хорошо растворимы только в воде, поэтому в синтезе использовался значительный избыток воды (соотношение $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 60$). В то же время модифицированные β -дикетонаты лантанидов наиболее растворимы в таких полярных растворителях, как ДМФА и ДМСО, в связи с чем в систему вводилось дополнительное количество ДМФА, который помимо солюбилизации выполняет также роль агента, контролирующего процесс сушки (DCCA - drying control chemical additive). Его добавление позволяет уменьшить поверхностное натяжение, вследствие чего уменьшается вероятность растрескивания образцов, что является одним из значительных недостатков золь-гель метода.

Температура процесса также является важным фактором, поскольку она определяет скорость реакций гидролиза и поликонденсации. Для полного протекания этих процессов необходимо выдерживать реакционную смесь при 100°C около суток. Повышение температуры до 150°C позволяет значительно сократить время синтеза, однако при этом возможно разложение координационных соединений. При комнатной же температуре гидролиз

протекает слишком медленно, а комплекс лантанида малорастворим, что приводит к образованию неоднородных образцов. Так, например, в случае аминополикарбоксилатов добиться получения прозрачных образцов удалось лишь при нагревании золя до 70°C. Дальнейшее нагревание нежелательно в связи с повышением скорости испарения этанола и TEOS. В случае нековалентно закрепленных β -дикетонатов, аналогично аминополикарбоксилатам, после добавления комплекса в золь-гель систему необходимо поддержание температуры не ниже 60°C, в противном случае с течением времени происходит помутнение золя и образование осадка.

Соотношение TEOS : комплекс является ключевым параметром, поскольку от него зависит содержание излучающих центров в конечных материалах. В данной работе исследовали системы с соотношением от 100 : 0,04 до 100 : 10 (аминополикарбоксилаты) и 100 : 4 (β -дикетонаты). Дальнейшее увеличение содержания органического комплекса не позволило получить гомогенные золи, что связано с ограниченной растворимостью соединений. Кроме того, в случае нековалентно закрепленных β -дикетонатов уже при соотношении 100 : 0,5 в процессе сушки наблюдалось разделение фаз, которое приводило к помутнению образцов. Это, вероятно, связано с испарением растворителей и низкой растворимостью этих соединений в неорганической матрице. Разделение фаз является главной причиной, по которой необходимо введение в структуру молекул-допантов функциональных групп, способных к сополиконденсации с гидролизованным TEOS.

Также скорость процессов гидролиза и поликонденсации зависит от pH системы. Известно, что процесс гидролиза протекает с максимальной скоростью в кислой и щелочной средах и наиболее медленно протекает при pH 6-7 [19]. Поэтому для так называемого «прегидролиза», когда смешиваются TEOS, спирт и вода, обычно применяют кислотный либо основной катализ. Процесс поликонденсации, приводящий к образованию геля, напротив, происходит с максимальной скоростью при pH 6 (рис. 2.3), в то время как в области pH от 0 до 4 и от 8 до 10 золь является стабильным в

течение длительного времени. При $\text{pH} > 11$ наблюдается растворение частичек золя с образованием силикатных ионов.

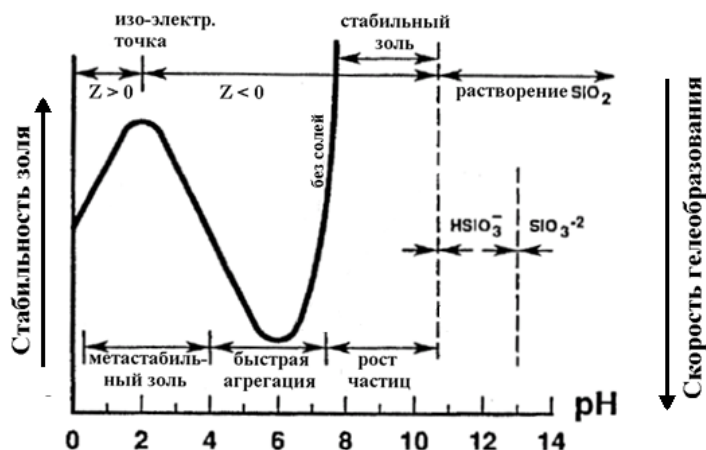


Рис. 2.3. Зависимость стабильности золя диоксида кремния и скорости гелеобразования от pH [19]

Исходя из изложенного, наиболее быстрым является метод с применением кислотного либо основного катализа на стадии прегидролиза, после чего на стадии гелеобразования достигается нейтральное значение pH посредством добавлением основания/кислоты. Однако добавление комплекса в систему должно предшествовать этому, поскольку быстрая поликонденсация при $\text{pH} = 6-7$ может помешать равномерному включению молекул-допантов в структуру геля. Несмотря на это, чрезмерно высокая скорость получения геля нежелательна в виду образования гетерогенных (мутных) образцов. Поэтому в данной работе при получении гибридных систем использовали некоторое отклонение от данной схемы. Для прохождения прегидролиза использовался 0,1 М раствор соляной кислоты, однако после добавления комплекса в систему, pH оставался на уровне 5-5,5, и его не повышали добавлением основания. Это привело к значительному росту времени гелеобразования. Так, при комнатной температуре полученные золи являлись стабильными в течение недели. Гелеобразование же происходило исключительно при нагревании образцов до 60°C в течение суток.

Для получения гибридных органо-неорганических материалов на основе диоксида кремния и комплексов лантанидов с аминополикарбоновыми кислотами и их производными (рис. 2.4) использовали следующую методику: в емкости объемом 10 мл из кварцевого стекла смешивали 1,12 мл (5 ммоль) TEOS и 2,5 мл этанола, после чего добавляли 1 мл 0,1 М HCl. Полученный раствор с $\text{pH} \approx 1,5$ перемешивали в течение 30 мин при 70°C . После этого добавляли раствор необходимого количества комплекса в 5 мл воды и реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при той же температуре. Охлажденный золь покрывали полиэтиленовой пленкой для предотвращения испарения и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем в пленке проделывались небольшие отверстия и полученные образцы сушились в течение недели при 60°C , далее пленку снимали и сушили еще неделю при постепенном повышении температуры от 60 до 120°C . Полученные в виде стекол прозрачные ксерогели после регистрации спектров поглощения измельчались до порошкообразного состояния для дальнейшего изучения.

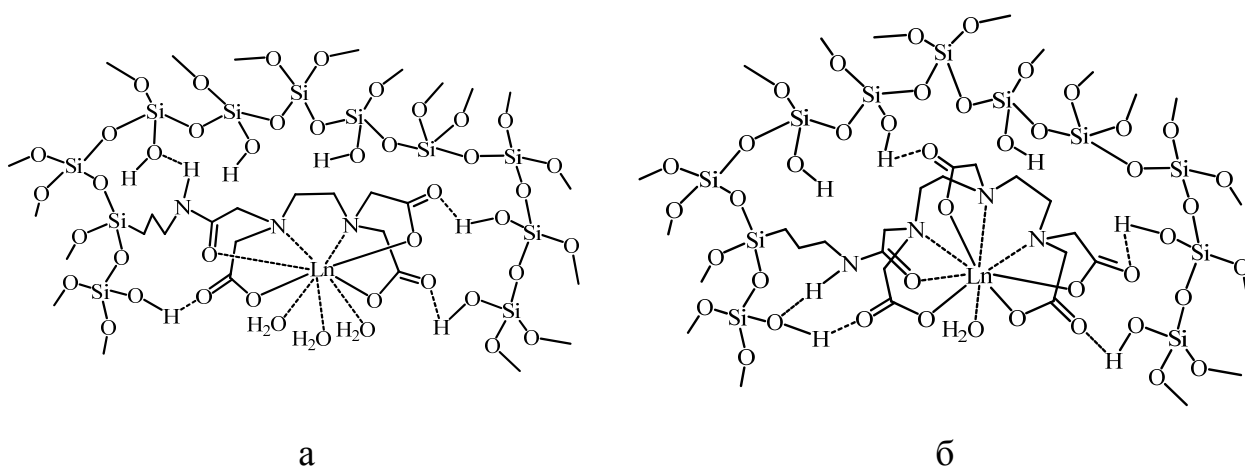


Рис. 2.4. Схематическое строение окружения лантанидсодержащих комплексов в составе гибридных материалов $\text{Ln}(\text{Edta-Si})/\text{SiO}_2$ (а) и $\text{Ln}(\text{Dtpa-Si})/\text{SiO}_2$ (б)

Молярное соотношение компонентов TEOS : комплекс : H_2O составляло $100 : n : 3000$, где n варьировалось от 0,04 до 10. Для изучения спектрально-люминесцентных свойств использовали ксерогели с

оптимальным соотношением TEOS : комплекс = 100 : 2. Также был получен чистый силикагель по методике описанной выше, но без добавления комплекса.

Органо-неорганические материалы с иммобилизованными β -дикетонатами лантанидов (рис. 2.5) были получены по следующей методике. Комплекс в количестве, необходимом для получения материала с определённым составом, растворяли в диметилформамиде и добавляли к смеси, состоящей из TEOS, этанола и 0,1 М HCl в объёмном соотношении 1,12:1,50:0,30, соответственно.

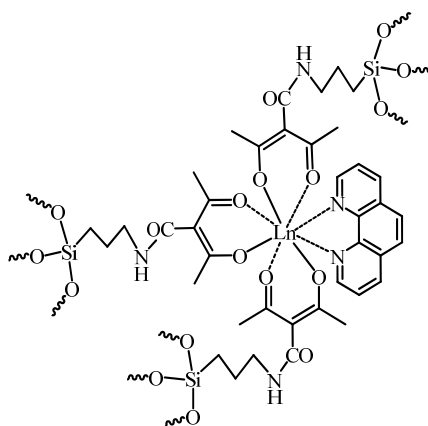


Рис. 2.5. Схематичное строение гибридного материала Ln(Aa-Si)/SiO₂

Смесь предварительно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Молярное соотношение TEOS : комплекс : H₂O в синтезе составляло 100 : n : 333, где n варьировалось от 0.04 до 4 (оптимальным соотношением было выбрано TEOS : комплекс = 100 : 2). Полученные золи выдерживали несколько часов при комнатной температуре и сутки при нагревании до 60±5°C. В течение данного периода образовывались гели, которые в дальнейшем сушили, как и в случае аминополикарбоксилатов, на протяжении двух недель с постепенным повышением температуры от 60 до 120°C. Образцы были получены в виде прозрачных монолитных стекол, которые растирали до порошкообразного состояния для проведения дальнейших исследований.

2.4. Приборы, аппаратура и техника эксперимента

Синтезированные соединения и материалы были охарактеризованы методами элементного анализа, FAB-масс-спектрометрии, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного микроанализа, спектрофотометрии и люминесцентной спектроскопии.

Чистоту и индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol и Lucefol в различных системах органических растворителей.

Элементный анализ проведен на CHN-анализаторе Perkin-Elmer CHN-240. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексометрическим титрованием с индикатором арсеназо I [83].

Масс-спектры были записаны на масс-спектрометрах Varian MAT CH-112 и VG 7070 EQ в матрице *m*-нитробензилового спирта методом FAB (бомбардировка быстрыми атомами) и на масс-спектрометре Waters ESI TOF Premier методом ESI (электроспрей-ионизация) в водных, хлороформных и бензольных растворах.

Спектры ^1H ЯМР изученных соединений получены на спектрометре Bruker Avance AV 400 с рабочей частотой 400 МГц. Растворители для ЯМР-спектральных измерений - D_2O , CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Регистрацию ИК-спектров в области 4000 - 400 cm^{-1} проводили на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Frontier в таблетках KBr.

Микрофотографии и элементный анализ образцов материалов получены на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 Tescan с приставкой для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН – 0.5. Дифракционные спектры получали в медном фильтрованном излучении (анодное напряжение 30 кВ, сила тока 20 мА, исходные щели 2, 4 мм, щель на детекторе 0,1 мм). Дифрактограммы записывали в дискретном режиме: шаг

сканирования 0.05° , время экспозиций в каждой точке 4 с. Интервал углов дифракционных спектров (2θ) составлял $10 - 90^\circ$. Первичную обработку дифракционных спектров (определения положения центра тяжести $K\alpha_1$ пика и его интегральной интенсивности) осуществляли по методу полнопрофильного анализа.

Термогравиметрические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) записаны на дериватографе Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере воздуха. Нагревание образцов массой около 400 мг вели со скоростью 5 град/мин в интервале температур $20-1000^\circ\text{C}$, эталоном служил прокаленный оксид алюминия.

Электропроводность 10^{-3} М водных растворов измеряли на кондуктометре «Эксперт-002».

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали при помощи спектрофотометров Specord UV/VIS и Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR.

Спектры люминесценции получали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения - ксеноновая лампа ДКсШ-150) и на спектрофлуориметре "Fluorolog FL 3-22" (безозоновая 450 Вт ксеноновая лампа), оборудованном для измерений как при комнатной температуре, так и при 77 К с использованием ФЭУ R928P (Hamamatsu, Япония) для видимой области и фотосопротивления InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc., США), охлаждаемого при помощи жидкого азота, для ИК-области. Спектры возбуждения и люминесценции были скорректированы с учетом распределения излучения ксеноновой лампы и чувствительности ФЭУ.

Величины энергий синглетных (E_S) и триплетных уровней (E_T) лигандов и комплексов определяли по спектрам фосфоресценции, зарегистрированным при 77 К с применением различной временной задержки после прекращения импульса возбуждения. Интегральную

интенсивность люминесценции ($I_{\text{л}}$) измеряли, исходя из площади под контуром полосы.

Измерения кинетики затухания фосфоресценции и 4f-люминесценции проводили при использовании фосфориметра FL-1040 "Horiba Jobin Yvon", оборудованного импульсной ксеноновой лампой (частота импульсов 0,05 - 25 Гц, ширина импульса при максимуме длины волны 3 мкс, ширина малоинтенсивного "хвоста" 30 мкс). Анализ кривых затухания проводили с использованием специального пакета программ [84]. Полученные данные являются средними результатами трех независимых измерений.

Количество молекул воды во внутренней координационной сфере в аминокполикарбоксилатах Eu(III) и Tb(III) определяли, исходя из времен жизни люминесценции в H_2O и D_2O , по формулам [85]:

$$q(\text{Eu}) = 1,11 \times (\Delta k - 0,31); \quad q(\text{Tb}) = 5,0 \times (\Delta k - 0,06)$$

$$\Delta k = 1/\tau(\text{H}_2\text{O}) - 1/\tau(\text{D}_2\text{O}),$$

где $\tau(\text{H}_2\text{O})$, $\tau(\text{D}_2\text{O})$ – время жизни возбужденного состояния (мс) соответствующего комплекса в H_2O и D_2O (переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ для комплексов Eu(III) и ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ для комплексов Tb(III)).

Квантовую эффективность (Φ_{tot}) образцов определяли по формуле:

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_{\text{st}} \cdot \frac{(1 - R_{\text{st}})}{(1 - R_{\text{x}})} \cdot \frac{I_{\text{x}}}{I_{\text{st}}}$$

где Φ_{tot} и Φ_{st} - квантовая эффективность образца и люминесцентного стандарта, соответственно; R_{st} , R_{x} , I_{st} , I_{x} - отражение и интегральная интенсивность люминесценции стандарта и исследуемого образца, соответственно [86]. В качестве стандарта использовали $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 3%, для которого $\Phi_{\text{st}} = 85\%$ при $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм [87]. Отражение, выраженное в долях единицы, определяли согласно [88] посредством сканирования монохроматора люминесценции в диапазоне 250-260 нм, в то время как монохроматор возбуждения был установлен на фиксированное значение

$\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм. В качестве стандарта отражения использовали MgO ($R=0,97$), точность определения квантовой эффективности составляет $\pm 10\%$.

Вероятность излучательных (A_r) и безызлучательных (A_{nr}) переходов с возбужденного уровня иона Eu(III), а также их суммарную вероятность (A_{tot}), значение излучательного времени жизни (τ_r), внутреннего квантового выхода лантанида (Φ_{Ln}) и эффективность переноса энергии на ион лантанида (Φ_{ET}) определяли по известным формулам [35, 89]:

$$A_r = A_{MD} \cdot \frac{I_{tot}}{I_{MD}}; \quad A_{tot} = \frac{1}{\tau_{exp}}; \quad A_{nr} = A_{tot} - A_r;$$

$$\tau_r = \frac{1}{A_r}; \quad \Phi_{Ln} = \frac{A_r}{A_{tot}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_r}; \quad \Phi_{ET} = \frac{\Phi_{tot}}{\Phi_{Ln}},$$

где A_{MD} - вероятность магнитно-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, I_{tot} и I_{MD} - интегральная интенсивность всех переходов в спектре люминесценции ионов Eu(III) и магнитно-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, соответственно. A_{MD} практически не зависит от окружения иона металла и рассчитывается по формуле $A_{MD} = 14,65 \cdot n^3$, где n - показатель преломления среды. Согласно [89] значение A_{MD} равно 50 с^{-1} ($n=1,5$).

Выводы к разделу 2

1. Разработаны методики синтеза кремнийсодержащих производных этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислот, позволяющие получить как моно-, так и дизамещенные продукты. Установлено, что селективность получения соответствующих замещённых достигается варьированием условий синтеза – соотношения нуклеофильного агента (аминопропилтриметоксисилана) и диангидридов кислот, изменением объёма растворителя.
2. Предложены методики синтеза комплексов лантанидов с триалкоксисилилсодержащими аминополикарбоновыми кислотами и β -дикетонами. Установлено, что для аминополикарбоновых кислот оптимальной является стратегия предварительной модификации лигандов с последующим комплексообразованием, в то время как для β -дикетонов целесообразно проводить модификацию предварительно полученного комплекса лантанида. Синтезированные соединения выделены в твердом виде и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа.
3. Адаптированы методики золь-гель процессов для получения гибридных органо-неорганических материалов на основе диоксида кремния, содержащие как нековалентно, так и ковалентно закрепленные комплексы лантанидов. Установлено, что гомогенные образцы материалов могут быть получены при проведении гелеобразования при значении pH 5 и температуре 60-70°C.

РАЗДЕЛ 3

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ И ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Разработка методов модификации органических соединений необходима для решения широкого круга задач, таких как функционализация поверхности пленок, наночастиц или адсорбентов хелатирующими группами с целью извлечения металлов из растворов, а также и готовыми металлокомплексами. Силикагели, поверхность которых функционализирована АПК, обладают повышенной сорбционной емкостью и способны к количественному извлечению ионов тяжелых металлов из сточных вод [90, 91]. Использование иммобилизованных в гибридных матрицах металлокомплексов АПК позволило получить эффективные катализаторы [92], сенсоры [69-72, 93] и контрастные агенты для МРТ [38-41, 94-96].

3.1. Модификация аминополикарбоновых кислот кремнийсодержащими фрагментами

Существует несколько подходов к функционализации аминополикарбоновых кислот, в частности, взаимодействие нуклеофильных агентов с хлорангидами АПК [97] или электрофильных агентов с кислотами, содержащими вторичные аминогруппы (к примеру, этилендиаминдиантарной кислотой). Однако, в данных случаях увеличивается количество промежуточных стадий, а выход продуктов снижается. В работе была применена наиболее оптимальная методика синтеза модифицированных аминополикарбоновых кислот, которая основана на взаимодействии их диангидридов с первичными/вторичными аминами. Поэтому, в качестве кремнийсодержащего прекурсора был использован (аминопропил)-триметоксисилан (APTMS), содержащий первичную NH_2 -группу.

Учитывая наличие одновременно двух ангидридных фрагментов в молекулах диангидридов АПК, была поставлена задача селективного синтеза как моно-, так и дипроизводных, что стало возможным благодаря варьированию условий синтеза, а именно соотношения компонентов и их концентрации. Изменение соотношений диангидрид АПК : АРТМС (1 : 1 – для получения моно- и 1: 2,2 – для дизамещенных лигандов), а также количества растворителя (на 1 ммоль диангидрида кислоты необходимо 50 мл – для моно-, в то время как для дизамещенных – 20 мл), позволило осуществить синтез их при температуре 80°C в среде ДМФА, который проявляет основные свойства и без необходимости использования дополнительных катализаторов реакции. Разделение продуктов реакции возможно благодаря более высокой растворимости монозамещенного продукта в ДМФА.

Полученные модифицированные аминополикарбоновые кислоты представляют собой порошки белого цвета. Они растворимы в воде при $\text{pH} > 7$ и малорастворимы в ДМФА и ДМСО. Полученные соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ESI-масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^1H -спектроскопии.

Интерпретация данных ИК-спектроскопии для полученных соединений (табл. 3.1) была проведена в соответствии с литературными данными [98-100]. На рис. 3.1 приведены ИК-спектры Dtpa и Dtpa-Si. В спектрах модифицированных лигандов при сравнении со спектрами исходных Edta и Dtpa появляются полосы при $911\text{-}915\text{ см}^{-1}$ и $1051\text{-}1144\text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si-O-C, соответственно. Сигналы при $472\text{-}486\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям O-Si-O. Относительно слабые полосы при $849\text{-}866\text{ см}^{-1}$ обусловлены, согласно литературным данным, валентными колебаниями Si-C. Частоты валентных колебаний C-H расположены в области $2891\text{-}3026\text{ см}^{-1}$.

Известно, что аминополикарбоновые кислоты существуют в растворах и в твердом состоянии в виде цвиттер-ионов, поскольку третичные аминогруппы протонируются за счет диссоциации карбоксильных групп. Например, в Edta оба атома азота протонированы с образованием четвертичных триалкиламмониевых групп и, соответственно, две карбоксильные группы депротонированы. Это приводит к тому, что в ИК-спектрах исходных и модифицированных кислот наблюдаются полосы, соответствующие асимметричным колебаниям не только групп $-\text{COOH}$ при $1726\text{--}1733\text{ см}^{-1}$, но и ионизированных карбокси-групп при $1632\text{--}1647\text{ см}^{-1}$.

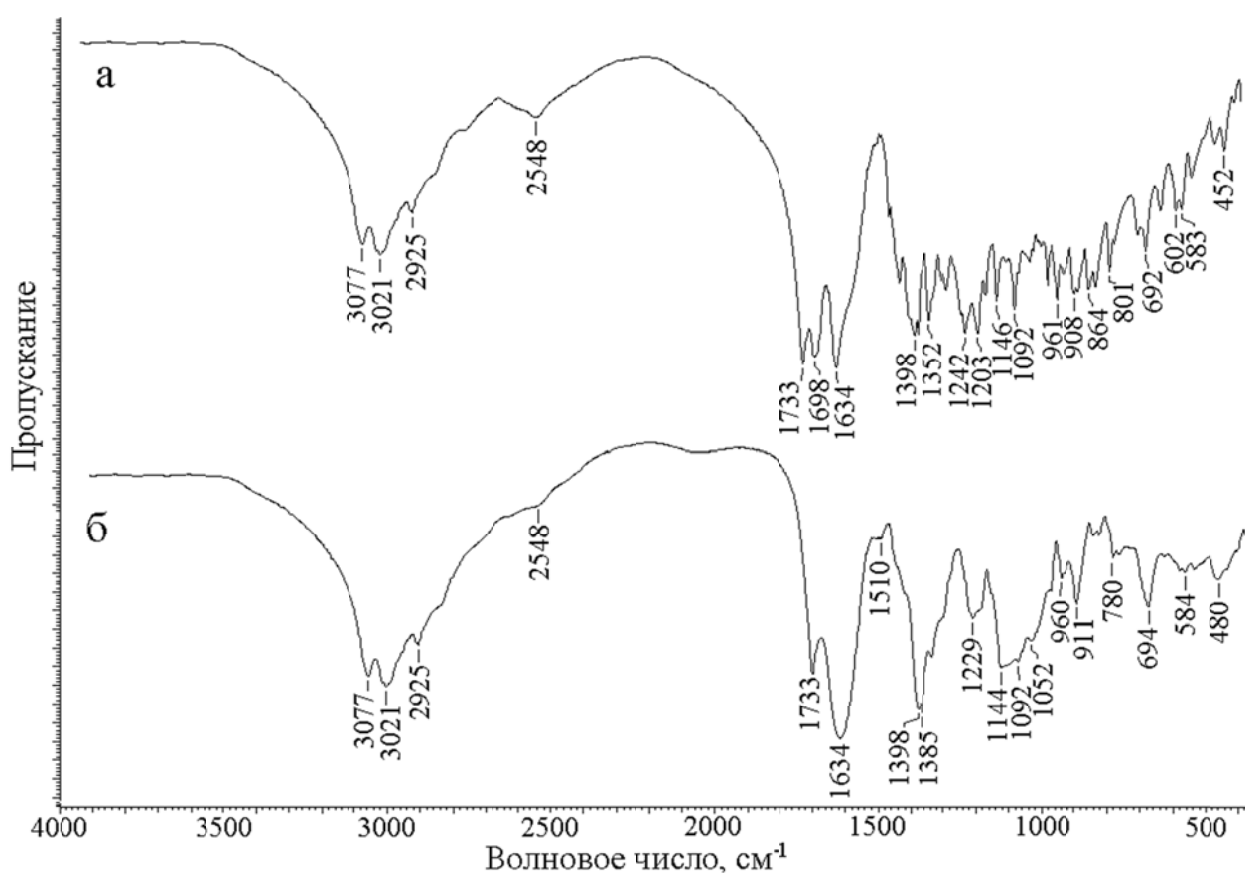


Рис. 3.1. ИК-спектры Dtpa (а) и Dtpa-Si (б) в таблетках KBr

При этом образование амидных связей при модификации APTMS приводит к уменьшению первой полосы в связи с уменьшением количества недиссоциированных групп $-\text{COOH}$, а в спектрах Dtpa-2Si и Edta-2Si она проявляется в виде плеч. Сигналы при $1395\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ относятся к симметричным валентным колебаниям карбокси-групп.

Таблица 3.1

Данные ИК-спектроскопии модифицированных АПК и их комплексов с лантанидами (ν , cm^{-1})

Соединение	O-H	N-H	C-H	COOH	COO ⁻	CONH	Si-O-C	Si-O-H	Si-C	O-Si-O	Eu-O
Edta-Si	-	3087 3250	2942 2981 3019	1726	1395 ν_s 1642 ν_{as}	1561 (II)	913 ν_s 1055-1136 ν_{as}	-	861	482	-
Edta-2Si	-	3090 3250	2885 2939 3021	1723	1395 ν_s 1647 ν_{as}	1563 (II)	911 ν_s 1056-1128 ν_{as}	-	850	479	-
Dtpa-Si	-	3073 3263	2936 2972 3026	1733	1398 ν_s 1634 ν_{as}	-	911 ν_s 1052-1144 ν_{as}	-	863	480	-
Dtpa-2Si	-	3091 3257	2898 2941	-	1400 ν_s 1632 ν_{as}	1560 (II)	915 ν_s 1051-1132 ν_{as}	-	850	484	-
Eu(Edta-Si)	3400	3254	2891 2940 2973	-	1412 ν_s 1449 ν_s 1592 ν_{as}	1550 (II) 1645 (I)	-	921 ν_s 1028-1104 ν_{as}	866	485	453
Eu(Edta-2Si)	3418	3117 3259	2891 2941	-	1404 ν_s 1447 ν_s 1590 ν_{as}	1558 (II) 1634 (I)	-	920 ν_s 1037-1105 ν_{as}	853	468	445
Eu(Dtpa-Si)	3413	3120 3263	2854 2927 2981	-	1410 ν_s 1446 ν_s 1594 ν_{as}	-	-	933 ν_s 1050-1124 ν_{as}	866	486	455
Eu(Dtpa-2Si)	3418	3112 3254	2888 2933 2980	-	1409 ν_s 1446 ν_s 1593 ν_{as}	1550 (II) 1640 (I)	-	931 ν_s 1052-1136 ν_{as}	849	472	445

Что касается «амидных» полос, то они налагаются на вышеуказанные полосы и их довольно трудно распознать. Плечи при $1561-1563\text{ см}^{-1}$, вероятно, относятся к типу «амид II», но в случае Dtpa-Si, в молекуле которого на одну амидную группу приходится четыре карбоксильные, этого плеча не наблюдается. Сигналы валентных колебаний N-H амидных групп находятся при $3073-3263\text{ см}^{-1}$.

В водных растворах происходит гидролиз триметоксисилильных групп, в результате которого образуются силанольные группы Si-OH, способные к конденсации с образованием силоксановых связей Si-O-Si [19]. При добавлении щелочей образуются алкилсилоксаноляты щелочных металлов, строение которых можно выразить общей формулой $\text{RSiOOMe} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [101]. Они могут существовать в виде как изолированных молекул, так и в виде олигомеров $(\text{RSiOOMe})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, причем разные формы этих олигомеров могут сосуществовать одновременно как в растворе, так и в твердом виде. В связи с этим их идентификация в растворах осложняется.

Для регистрации масс-спектров был выбран метод с относительно «мягкой» ионизацией - электроспрей-масс-спектрометрия (ESI), данные которого подтверждают присоединение триметоксисилилпропильных заместителей к молекулам кислот. В спектрах свежеприготовленных водных растворов лигандов были обнаружены сигналы, соответствующие как негидролизованной (пики молекулярных ионов с $m/z = 453, 554, 614$ и 715 для Edta-Si, Dtpa-Si, Edta-2Si и Dtpa-2Si, соответственно), так и гидролизованной формам соединений. На рис. 3.2 показан масс-спектр Edta-Si и приведены схематичные формулы возможных фрагментов молекулы, которые образуются вследствие «отрыва» как кремнийсодержащего заместителя, так и карбоксиметильных групп. Также, на спектрах присутствует большое число менее интенсивных сигналов, которые трудно однозначно идентифицировать в связи с возможностью образования множества фрагментов олигомерных форм данных соединений.

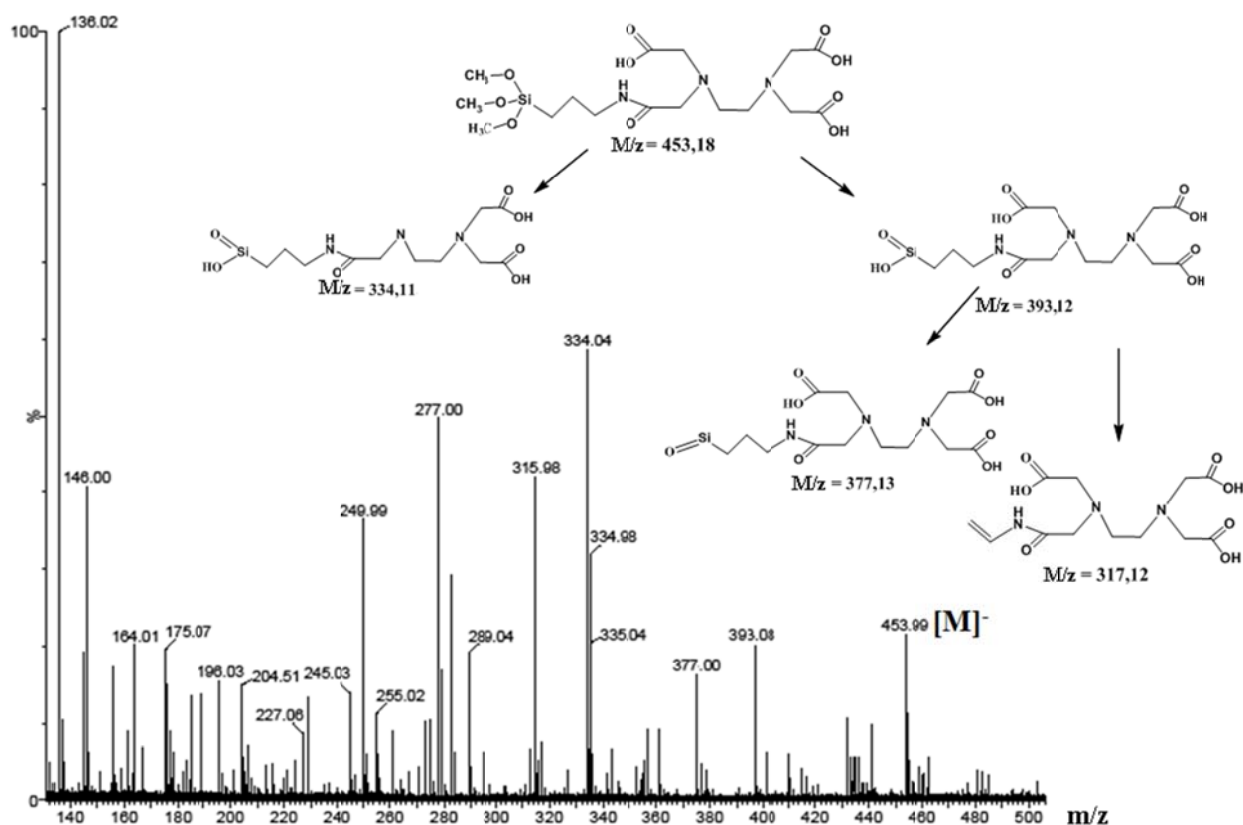


Рис. 3.2. ESI-масс-спектр (регистрация анионов) и возможные пути фрагментации молекулы Edta-Si (H_2O , $\text{pH} = 10$)

О присоединении триэтоксисилилпропильных фрагментов к молекулам кислот также свидетельствуют ^1H ЯМР-спектры (табл. 3.2). Так, например, в спектре Edta-2Si (рис. 3.3, а) при 0,63, 1,56 и 2,93 м.д. появляются три сигнала, соответствующие трем метиленовым группам пропильных фрагментов; сигнал метиленовых групп этилендиаминного фрагмента присутствует в виде синглета при 2,63 м.д., глициновых фрагментов - в виде уширенного синглета при 3,05-3,30 м.д. В ЯМР-спектре Dtpa-Si (рис. 3.3, б) наблюдаются три сигнала при 0,59, 1,67 и 2,90 м.д., соответствующие метиленовым группам пропильного фрагмента, два триплета при 2,97 и 3,09 м.д., принадлежащие этилендиаминным фрагментам, два синглета при 3,33 и 3,49 м.д. от глициновых фрагментов.

Таблица 3.2

Данные ^1H -ЯМР-спектроскопии функционализированных АПК и их комплексов с Lu(III) (D_2O , pH=10, 298 K)

Лиганд	Сигналы основных групп, δ , м.д.			Комплекс	Сигналы основных групп, δ , м.д.		
	-CH ₂ - (Gly)	-CH ₂ - (En)	-CH ₂ - (n-Pr)		-CH ₂ - (Gly)	-CH ₂ - (En)	-CH ₂ - (n-Pr)
Edta-Si	3,09 (2 H) с 3,52 (6 H) с	3,20-3,35 (4 H) м	0,71 (2 H) т 1,64 (2 H) м 3,00 (2 H) т	Lu(Edta-Si)	3,00-3,50 (8 H) м	2,75 (4 H) с	0,79 (2 H) т 1,81 (2 H) м 3,04 (2 H) т
Edta-2Si	3,15(8H) м	2,63 (4 H) с	0,63 (2 H) т 1,56 (2 H) м 2,93 (2 H) т	Lu(Edta-2Si)	3,10-3,70 (8 H) м	2,75 (4 H) с	0,72 (2 H) т 1,62 (2 H) м 3,04 (2 H) т
Dtpa-Si	3,33 (8 H) с 3,49 (2 H) с	2,97 (4 H) т 3,09 (4 H) т	0,59 (2 H) т 1,67 (2 H) м 2,90 (2 H) т	Lu(Dtpa-Si)	3,29-3,70 (10 H) м	2,55 (2 H) т 2,72 (2 H) т 2,94-2,97 (4 H) м	0,71 (2 H) т 1,77 (2 H) м 3,01 (2 H) т
Dtpa-2Si	2,90-3,20 (10 H) м	2,53 (8 H) с	0,43 (4 H) т 1,37 (4 H) м 2,84 (4 H) т	Lu(Dtpa-2Si)	3,05-3,75 (10 H) м	2,64 (4 H) т 2,83 (4 H) т	0,53 (4 H) т 1,64 (4 H) м 2,94 (4 H) т

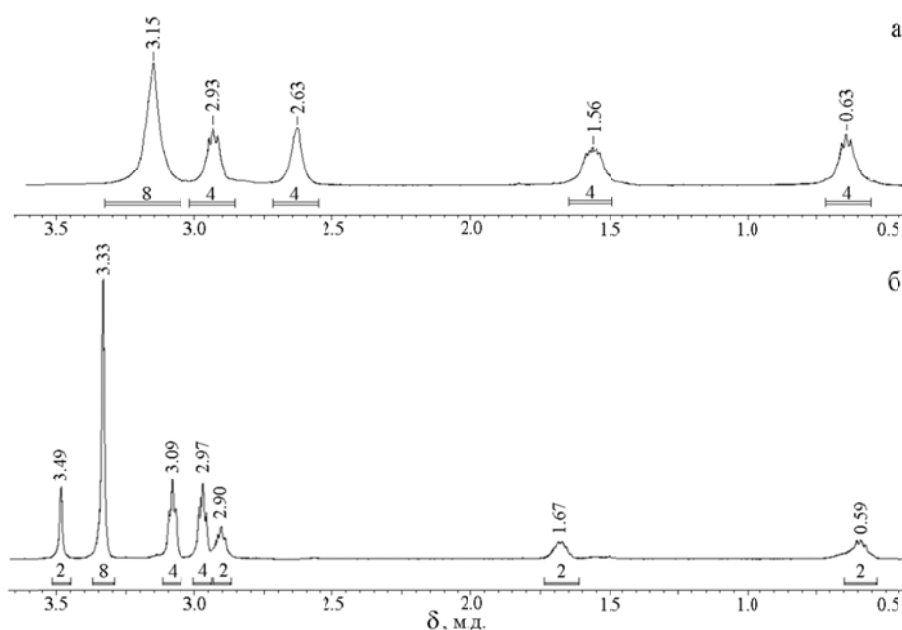


Рис. 3.3. ^1H ЯМР – спектры Edta-2Si (а) и Dtpa-Si (б) (D_2O)

Наблюдаемые различия между сигналами метиленовых групп «остова» кислоты можно объяснить следующим образом: в молекуле Edta-2Si все четыре протона $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ являются магнитно эквивалентными, в то время как в молекуле Dtpa-Si группы протонов, расположенных ближе к центральному атому азота участвуют в спин-спиновом взаимодействии с протонами у концевых атомов ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), в результате чего они проявляются в виде двух триплетов, а не синглета, как в случае Edta-2Si.

3.2. Строение и спектрально-люминесцентные свойства лантанидсодержащих комплексов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами

В полученных комплексах замена карбоксильной группы на амидную при модификации не приводит к уменьшению дентатности лиганда. Можно сделать предположение, что координация ионов лантанидов будет происходить аналогичным образом, как для комплексов с Edta или Dtpa. Для дальнейшего проведения комплексообразования с ионами лантанидов модифицированные аминополикарбоновые кислоты переводили в форму

натриевых солей в виду того, что сами лиганды малорастворимы в воде и полярных органических растворителях. Полученные соединения идентифицированы методами элементного (см. табл. 2.3) анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

На основании полученных данных элементного анализа для модифицированных этилендиаминтетраацетатных и диэтилентриаминпентаацетатных соединений установлено образование комплексов с мольным соотношением Ln : лиганд = 1 : 1 (Ln = Nd, Eu-Tb, Yb, Lu).

Соотнесение данных ИК-спектроскопии для полученных образцов проведено в соответствии с литературными данными [98-100]. На рис. 3.4 представлены ИК-спектры комплексов Eu(III) с Dtpa-Si и Dtpa-2Si. В спектрах комплексов наблюдается смещение полосы асимметричных колебаний карбокси-групп на $40\text{-}57\text{ см}^{-1}$ (до $1590\text{-}1594\text{ см}^{-1}$), что является следствием координации иона Eu(III) карбоксильными группами. Полоса при $3410\text{-}3420\text{ см}^{-1}$ объясняется присутствием координационной и кристаллизационной воды. Широкая полоса при $2550\text{-}2555\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектрах лигандов и соответствующая валентным колебаниям $\text{R}_3\text{N}^+\text{-H}$, при комплексообразовании исчезает, поскольку эти протоны замещаются металлом с образованием донорно-акцепторных связей Eu-N. Сигналы валентных колебаний $\text{-CH}_2\text{-}$ групп находятся в интервале $2855\text{-}2981\text{ см}^{-1}$, сигналы деформационных колебаний – 1385 см^{-1} . Симметричные колебания карбокси-групп проявляются в виде сигналов при 1410 и 1446 см^{-1} . Широкие полосы в области $1050\text{-}1140\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям групп Si-OH, которые возникают в результате гидролиза триметоксисильных групп. Полосы в области $670\text{-}715\text{ см}^{-1}$, вероятно, соответствуют колебаниям C-Si. Полосы колебаний Eu-O, которые в спектрах Eu(Edta) и Eu(Dtpa) находятся при $445\text{-}455\text{ см}^{-1}$, в спектрах кремнийсодержащих соединений, накладываются на более интенсивные полосы $\delta(\text{O-Si-O})$ при $450\text{-}475\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр также свидетельствует об отсутствии заметной поликонденсации гидролизованных фрагментов:

отсутствует пик, характерный для деформационных колебаний Si-O-Si при 799 см^{-1} .

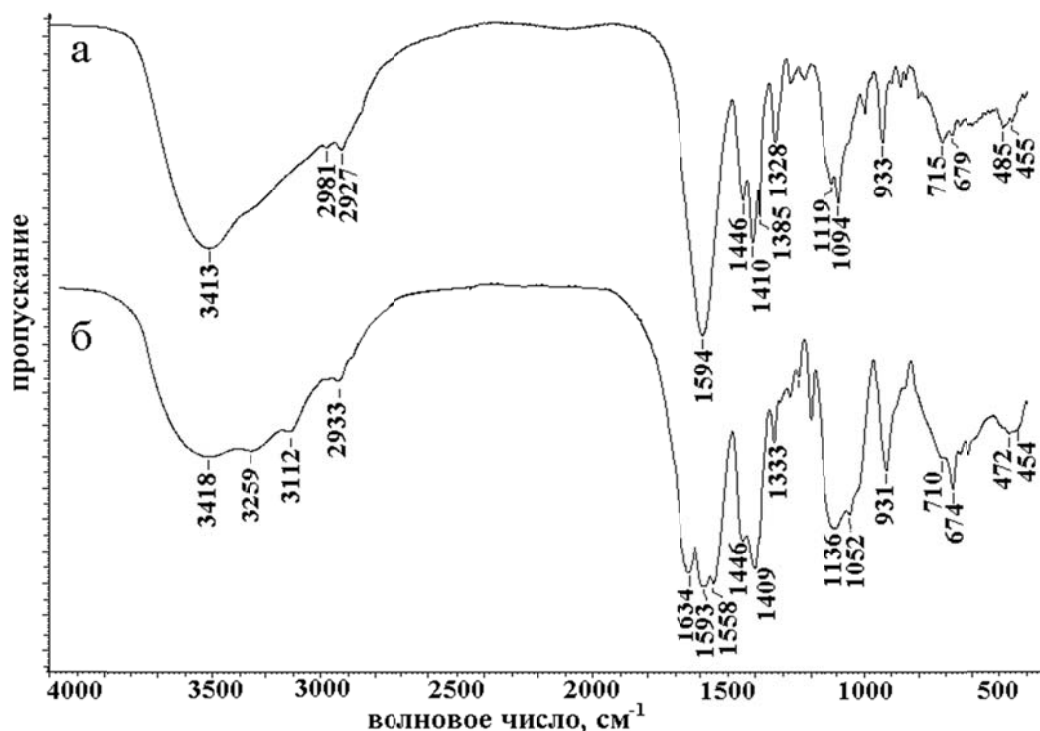


Рис. 3.4. ИК-спектры Eu(Dtpa-Si) (а) и Eu(Dtpa-2Si) (б) в таблетках KBt

Сравнение ИК-спектров комплексов (рис. 3.4) показывает, что все сигналы, соответствующие колебаниям кремнийсодержащего фрагмента, в т.ч. образующейся амидной группы, усиливаются при переходе от Eu(Dtpa-Si) к Eu(Dtpa-2Si). Аналогичное поведение демонстрируют и комплексы с производными Edta. В спектре Eu(Dtpa-2Si) отчетливо проявляется плечо при 3259 см^{-1} , характеризующее N-H колебания амидной связи, и появляются сигналы при 1634 и 1558 см^{-1} , которые, вероятно, являются «амидными» полосами. В то же время, в случае Eu(Dtpa-Si) эти полосы маскируются под более интенсивной полосой карбоксильных групп, учитывая то, что в данной молекуле на 4 карбокси-группы приходится только одна амидная. В спектре Eu(Dtpa-2Si) также увеличивается интенсивность указанных ранее полос валентных и деформационных колебаний Si-O-H и O-Si-O.

Масс-спектры водных растворов комплексов, полученных методом ESI, аналогично исходным лигандам, содержат большое число сигналов,

многие из которых идентифицировать не удалось. Вероятно, это связано с олигомеризацией комплексов, что приводит к значительному росту числа возможных фрагментов. В то же время, во всех спектрах отчетливо наблюдаются сигналы, соответствующие комплексам состава $L:Ln = 1:1$ как в гидратированной, так и дегидратированной форме. На рис. 3.5 для примера показан масс-спектр $\text{Lu}(\text{Dtpa-Si})$ и образование различных фрагментов этой молекулы.

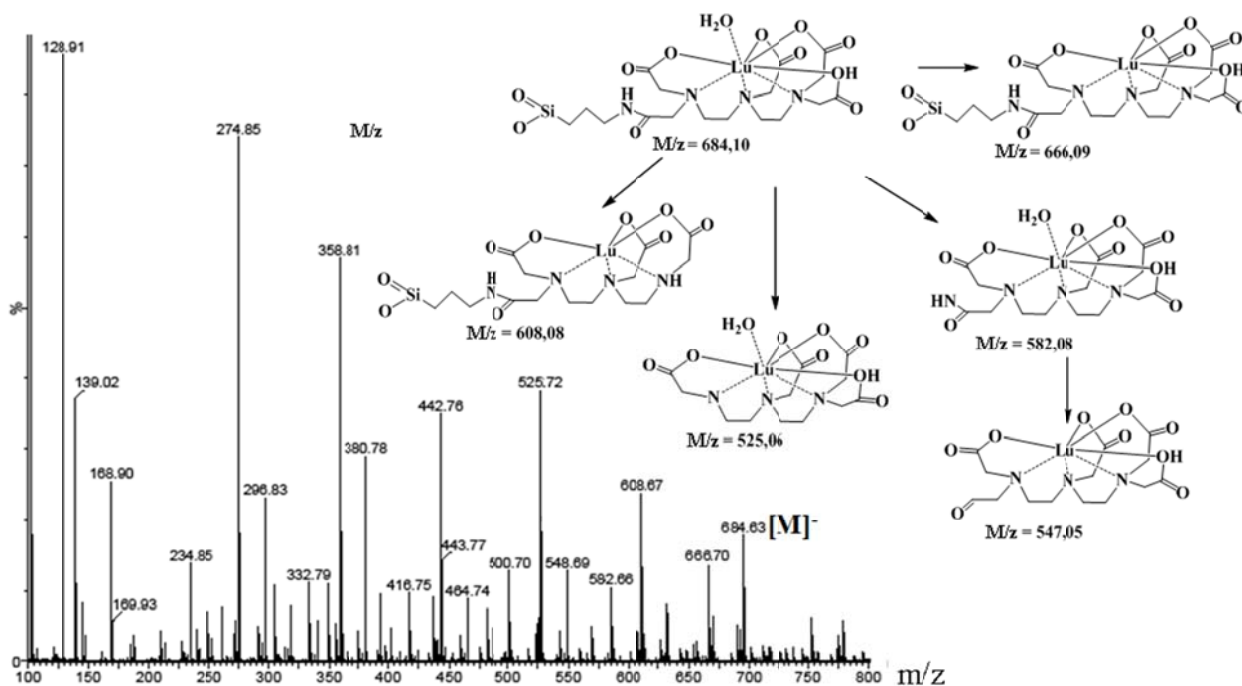


Рис. 3.5. ESI-масс-спектр (регистрация анионов) и возможные пути фрагментации молекулы $\text{Lu}(\text{Dtpa-Si})$ (H_2O , pH 10)

В масс-спектрах комплексов, полученных в условиях регистрации отрицательных ионов, присутствуют сигналы, соответствующие молекулярным ионам, в которых кремнийсодержащий фрагмент можно представить в форме R-SiOO^- , а также их фрагментам, в которых происходит отрыв глициновых групп и разрыв связей кремнийсодержащего заместителя (отрыв фрагментов SiOO , $-(\text{CH}_2)_3\text{-SiOO}$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-SiOO}$, $-\text{CH}_2\text{-CO-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-SiOO}$). В масс-спектрах комплексов также присутствуют сигналы, соответствующие ступенчатому отрыву координированных молекул воды от молекулярного иона.

По данным масс-спектрометрии было установлено, что массы молекулярных ионов соответствуют молекулам $\text{Lu}(\text{Edta-Si})$, $\text{Lu}(\text{Edta-Si})$, $\text{Lu}(\text{Dtpa-Si})$ и $\text{Lu}(\text{Dtpa-2Si})$, которые содержат во внутренней координационной сфере лантанида 3, 2, 1 и 1 молекулу воды, соответственно. Кроме того, значение m/z молекулярного иона для комплексов с Edta-2Si свидетельствует также о присутствии одного ацетат-аниона. Следует отметить, что внешнесферные ионы и молекулы растворителей не могут влиять на значение m/z , поскольку они не входят в состав молекулярных ионов, формирующихся в условиях снятия масс-спектров.

Метод ^1H ЯМР-спектроскопии позволил не только подтвердить комплексообразование, но также установить некоторые особенности координации различных функциональных групп. Образование комплексов кремнийсодержащих аминополикарбоновых кислот с парамагнитными ионом $\text{Lu}(\text{III})$ приводит к расщеплению сигналов протонов этилендиаминных и глициновых групп (рис. 3.6). К примеру, в спектре $\text{Lu}(\text{Edta-2Si})$ протоны глициновых групп, которые в спектре лиганда давали уширенный синглет, проявляются в виде сложного мультиплета при 3,05-3,70 м.д. (рис. 3.6, а). В спектре $\text{Lu}(\text{Dtpa-Si})$ вместо двух триплетов от этилендиаминных групп и двух синглетов от глициновых протонов в спектре комплекса появляются четыре триплета при 2,55-2,97 м.д. и мультиплет при 3,25-3,50 м.д. (рис. 3.6, б). Подобные изменения в спектрах характерны для комплексов лантанидов [102-104]. В случае исходных лигандов вращение вокруг простых связей приводит к магнитной эквивалентности многих протонов, в результате чего их сигналы наблюдаются в виде синглетов и реже – триплетов. При координации металла возможность конформационного вращения вокруг простых связей C-C и C-N ограничивается, в результате чего многие протоны, в том числе находящиеся у одного и того же атома углерода, становятся магнитно неэквивалентными, а их сигналы проявляются в виде мультиплетов.

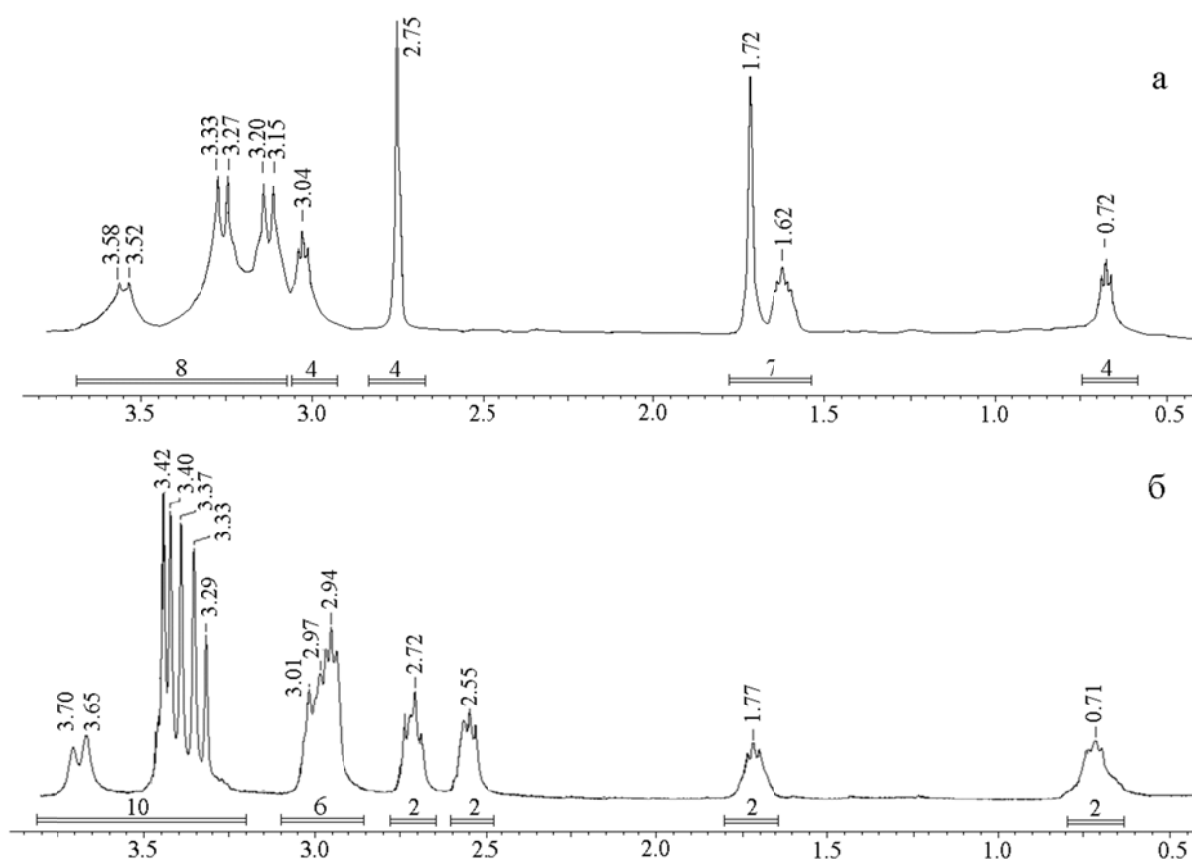


Рис. 3.6. ^1H ЯМР - спектры Lu(Edta-2Si) (а) и Lu(Dtpa-Si) (б) (D_2O)

В то же время, сигналы протонов пропильных фрагментов практически не претерпевают изменений: хотя они и сдвигаются в область слабых полей на 0.10-0.14 м.д., они по-прежнему проявляются в виде двух триплетов ($\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$ и $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{Si}$) и одного квинтета ($\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{Si}$). Этот факт может свидетельствовать о том, что кремнийсодержащий фрагмент не принимает участия в координации, поскольку в этом случае также стоило ожидать некоторого усложнения сигналов в спектре. Также следует обратить внимание на то, что в спектре Lu(Edta-2Si) в области 1,72 м.д. наблюдается синглет интенсивностью 3H, который, вероятно, обусловлен присутствием ацетат-аниона.

Таким образом, на основании результатов совокупности физико-химических методов исследования строение кремнийсодержащих аминополикарбоксилатов лантанидов можно представить следующими структурными формулами (рис. 3.7). Координационный полиэдр лантанида в

этилендиаминтетраацетатных соединениях формируется за счет координации двух атомов азота и четырех атомов кислорода карбоксильных или амидных групп. При этом, в случае дизамещенной Edta-2Si для нейтрализации заряда иона Ln(III) дополнительно координируется ацетат-ион. В комплексах с моно- и дизамещенной этилендиаминтетрауксусной кислотой реализуется координационное число 9 за счет координации трех и двух молекул воды, соответственно.

Значения молярной электропроводности (Ω), измеренные для 10^{-3} М водных растворов, свидетельствуют о том, что комплексы существуют в виде однозарядных (с Edta-Si, $\Omega = 106-134 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) или двухзарядных анионов (остальные комплексы, $\Omega = 158-196 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$). В качестве противоионов выступают ионы Na^+ , т.к. комплексообразование проводилось с натриевыми солями модифицированных кислот.

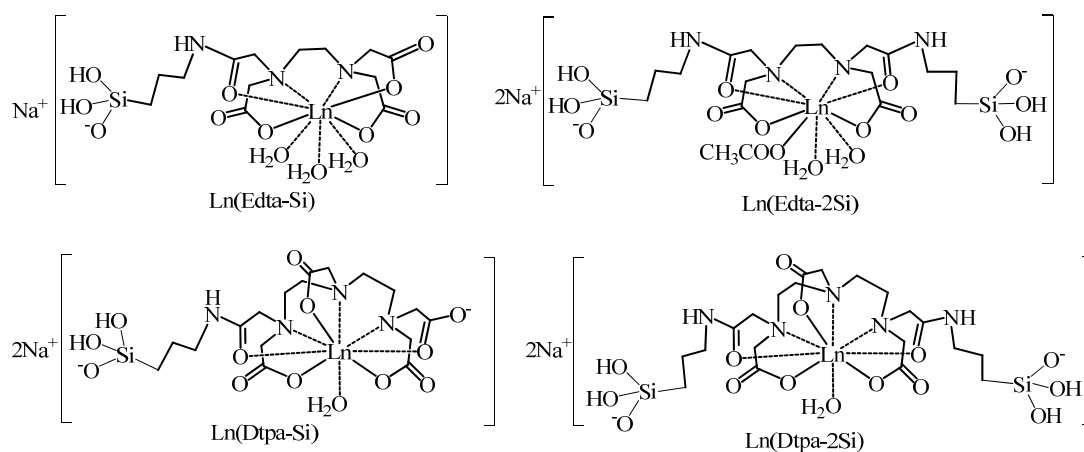


Рис. 3.7. Схематичное строение комплексов лантанидов с кремнийсодержащими аминополикарбоновыми кислотами

Координационный полиэдр иона лантанида в кремнийсодержащих диэтилентриаминпентаацетатах формируется за счет образования связей с тремя атомами азота и пятью атомами кислорода карбоксильных или амидных групп, дополнительно координируется одна молекула воды. Что касается возможности участия в координации гидролизованного кремнийсодержащего фрагмента $\text{R-Si(OH)}_2\text{O}^-$, литературные данные об образовании подобного рода комплексных соединений отсутствуют.

При подкислении растворов этих комплексов выпадают белые осадки, которые, вероятно, не содержат ионов натрия и являются органическими производными кремниевых кислот со структурой $R-Si(OH_2)-O-Si(OH_2)-R$. Однако такая нерастворимая в воде форма этих соединений не может быть использована в дальнейшем для получения гибридных материалов, поскольку для проведения золь-гель процесса необходимы растворы с концентрацией комплекса не ниже 0,05 М. Именно поэтому комплексы получали в растворимой форме натриевых солей.

3.3. Гибридные материалы на основе ковалентно и нековалентно закрепленных аминополикарбоксилатов лантанидов

Получение силикатных ксерогелей с иммобилизованными комплексами лантанидов золь-гель методом состоит из трех последовательных стадий. Первая стадия заключается в образовании золя, при которой происходят процессы гидролиза и поликонденсации исходных соединений (TEOS и комплекс), приводящие к образованию прозрачного коллоидного раствора. На второй стадии коллоидные частицы вступают в дополнительные реакции поликонденсации, формируются пространственные сети из полимерных цепочек, при этом вязкость раствора увеличивается, и образуется гель. Третья стадия заключается в старении геля и его высушивании при температуре 60-100°C и пониженном давлении, при этом происходит удаление растворителей из пористой структуры геля. В полученных материалах комплекс ковалентно закреплен в силоксановой матрице через триалкоксисилильный фрагмент, поскольку тетраалкокси- и алкилтриалкоксисиланы обнаруживают сходную реакционную способность в реакциях гидролиза и поликонденсации, что приводит к равномерному распределению излучающих центров. Полученные гибридные материалы были исследованы методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

В ИК-спектре (рис. 3.8) недопированного силикагеля деформационные колебания связей O-Si-O и Si-O-Si проявляются в виде сигналов при 468 и 799 см^{-1} , соответственно; симметричные и асимметричные колебания связей Si-O-Si – при 970 и широкой полосы при 1050-1250 см^{-1} , соответственно. Кроме того, оставшиеся в структуре силикагеля поверхностные силанольные группы и молекулы адсорбированной воды приводят к возникновению полос деформационных ($\nu = 1639 \text{ см}^{-1}$) и валентных ($\nu = 3459 \text{ см}^{-1}$) O-H-колебаний.

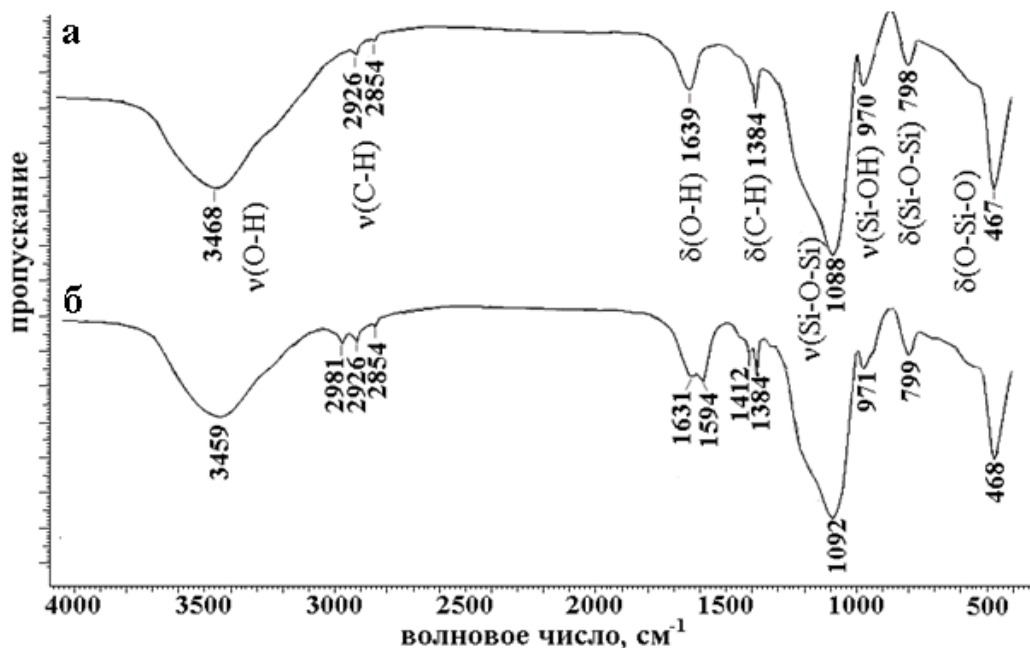


Рис. 3.8. ИК-спектры чистого SiO_2 (а) и $\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})/\text{SiO}_2$ (б) в таблетках KBr

ИК-спектр гибридных материалов представляет собой результат наложения всех перечисленных выше полос и полос, характерных для комплексов, положение которых практически не претерпевает изменений, что подтверждает сохранение координационного полиэдра лантанида. Низкая интенсивность полос комплексов объясняется как их низким содержанием в материалах, так и ограничением колебаний различных связей и групп атомов под влияние окружающих комплекс функциональных групп «жесткой» неорганической матрицы.

Микрофотографии образцов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, свидетельствуют о том, что материал состоит из частиц неправильной формы и размерами до 20 мкм и более мелких частиц

размером около 1 мкм (рис. 3.9). Известно, что микроструктура золь-гель материалов в значительной степени зависит от условий синтеза и ключевую роль играет скорость образования и роста частиц золя на стадии формирования золя [19]. При $\text{pH} < 7$ скорость образования частиц больше, чем темпы их роста, что приводит к большому количеству мелких частиц (менее 10 нм), которые агрегируются и образуют трехмерную структуру.

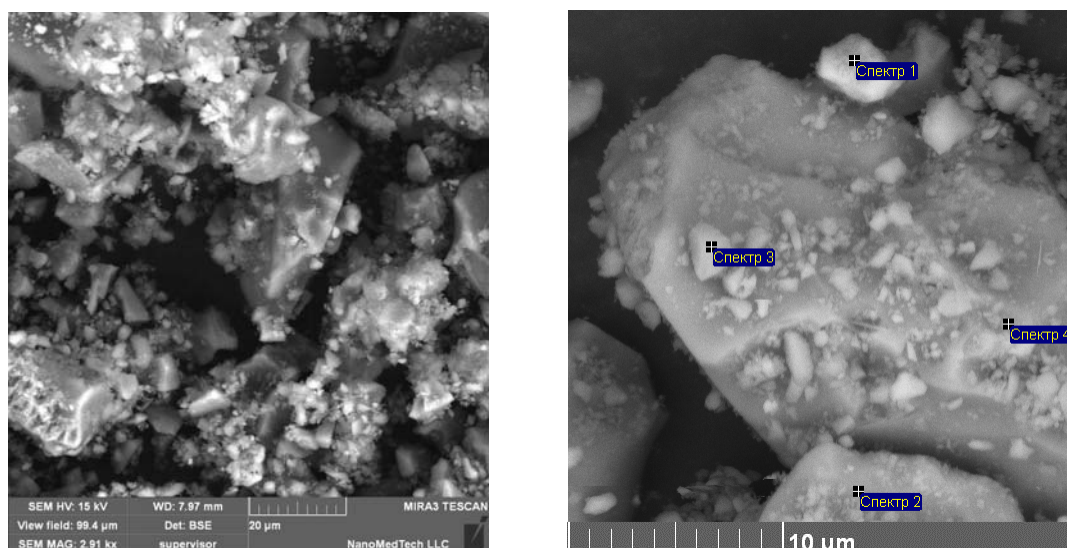


Рис. 3.9. Микрофотографии образца $\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})/\text{SiO}_2$ (точками отмечены участки поверхности, для которых проведен элементный анализ)

При $\text{pH} 7-10$ скорость роста частиц увеличивается, а их размеры могут достигать 500 нм и более. Однако, дальнейшее увеличение размера может привести к осаждению этих субмикрочастиц из растворов. На полученных фотографиях образование таких сферических частиц не наблюдалось, что свидетельствует об их агрегации с образованием трехмерной матрицы на ранних стадиях роста частиц (до 5 нм).

Присутствие триалкоксисилильных фрагментов в комплексах обеспечивает их ковалентное закрепление в силоксановой матрице. Триалкоксисилильные группы характеризуются схожей реакционной способностью в процессах сополиконденсации с гидролизованной молекулами TEOS, что приводит к равномерному распределению молекул комплексов в материале.

Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа одного из образцов приведены в табл. 3.3. Получены близкие по величине экспериментальные и теоретические значения содержания элементов С, N, O, Si, Na Eu, различие между которыми не превышает 1 %. Равномерность распределения комплексов в составе неорганической матрицы подтверждается близкими значениями, полученными для четырех разных точек на поверхности. Существующие различия могут быть связаны с ее рельефом. Следует отметить, что экспериментальные данные довольно близки к теоретически рассчитанным при условии, что расчет проведен с учетом среднего массового содержания воды 8% согласно данным термогравиметрии, а весь комплекс и кремний, входящий в состав TEOS, введенные в исходную смесь для золь-гель процесса, без потерь переходят в состав получаемого материала. Следовательно, для данных объектов может быть использован расчет содержания иона лантанида на основании соотношения комплекс : TEOS.

Таблица 3.3

Данные энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа образца Eu(Dtpa-Si)/SiO₂

Спектр	Содержание элемента в масс.%					
	С	N	O	Si	Na	Eu
Спектр 1	5,78	2,09	54,55	35,97	0,26	3,64
Спектр 2	5,04	2,24	53,51	35,61	0,47	3,05
Спектр 3	5,25	2,12	52,66	37,19	0,30	3,79
Спектр 4	5,97	2,27	53,35	35,43	0,29	3,68
Среднее	5,51	2,18	53,51	36,05	0,33	3,54
Рассчитано	5,18	1,43	52,50	36,42	0,59	3,80

Термическое превращение гибридных материалов (рис. 3.10, табл. 3.4), допированных комплексонатами лантанидов, сходно с терморазложением

соответствующих комплексов и протекает в три стадии: дегидратация (удаление адсорбированной воды и силанольных групп поверхности), декарбоксилирование и разложение органической части.

Известно, что на поверхности кремнезема имеются два типа адсорбированной воды, один из которых десорбируется при 25-105 °С, а другой – при 105-180 °С [105]. Первый тип – это физически адсорбированная вода, а второй – вода, связанная водородными связями. Согласно [106] для удаления физически адсорбированной воды требуется энергия активации 6.6-8.2 ккал/моль, тогда как для удаления второго типа воды требуется 10 ккал/моль.

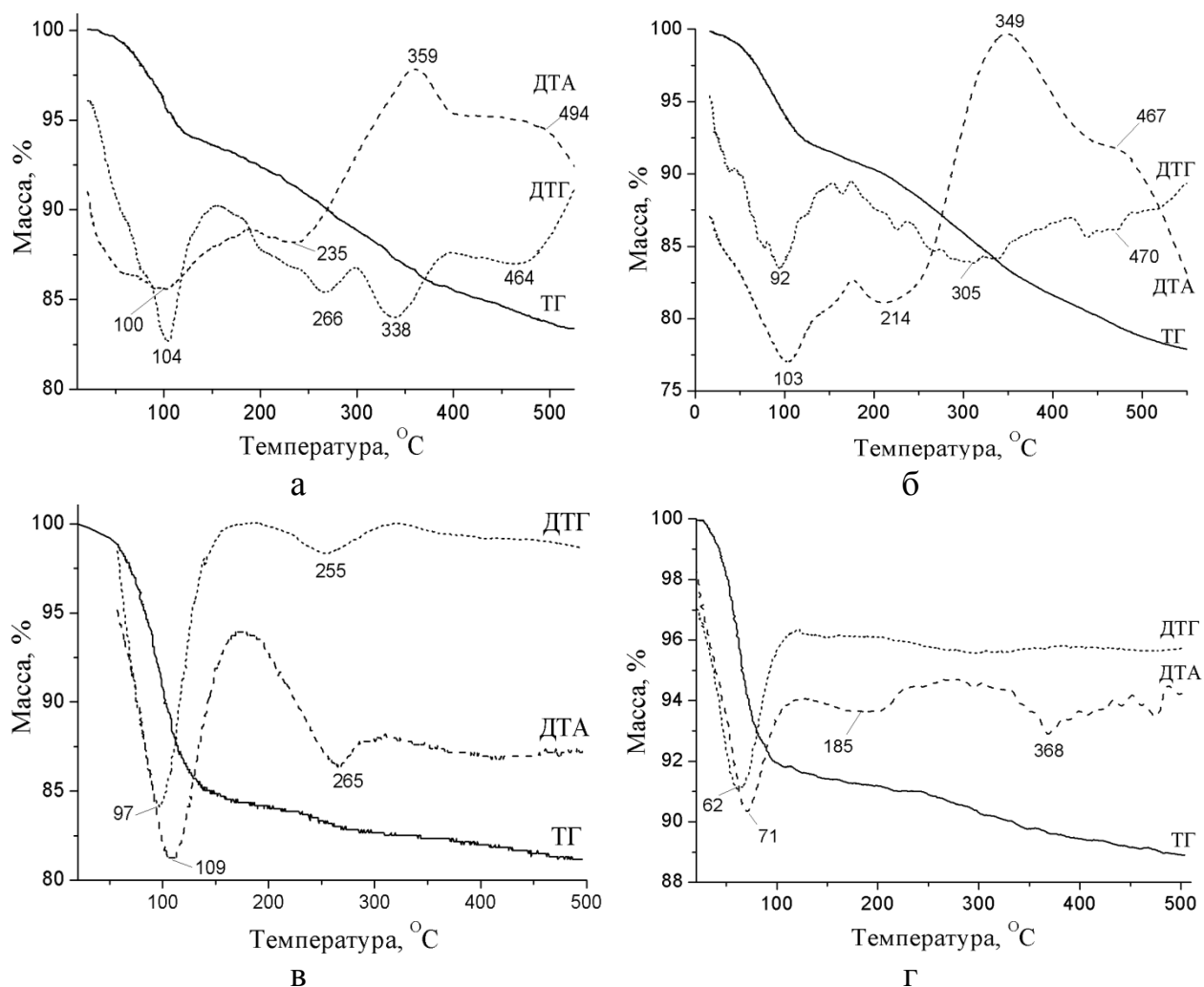


Рис. 3.10. Термограммы гибридных материалов Tb(Dtpa-Si)/SiO₂ (а), Tb(Dtpa-2Si)/SiO₂ (б), продукта прокаливания Tb(Dtpa-Si)/SiO₂ (в) и чистого SiO₂ (г)

Как правило, начальная концентрация силанольных групп на поверхности кремнезема составляет 5 ОН-групп/нм² при 150 °С. Силанольные группы начинают конденсироваться и удаляться в виде воды в заметной степени только выше 170 °С. При 400 °С удаляются около половины гидроксильных групп поверхности. Выше 400-450 °С большая их часть уже удалены с поверхности и появляются обширные силоксановые участки, которые не могут более адсорбировать воду, а при 750 °С на поверхности присутствуют только одиночные свободные группы Si-ОН с концентрацией около 1.3 группы/нм² [107].

Для полученных гибридных материалов наблюдалось отделение молекул воды в два этапа: в интервале температур 50-190°С и 170-310°С. При этом электронные спектры поглощения ионов лантанидов в соответствующих комплексах не изменялись. Следовательно, выделяющаяся на первой стадии вода может быть отнесена к внешнесферной, а во второй стадии – к внутрисферной. Дальнейшее разложение комплексонатов протекает однотипно: декарбонизация с отделением определенного числа молекул СО₂ и разложение органической части комплексов выше 500°С.

Таблица 3.4

Характеристика термического разложения тербийсодержащих гибридных материалов.

Материал	Дегидратация, °С	Разложение, °С	Разложение оксикарбонатов, °С
	Эндоэффект	Экзоэффект	Экзоэффект
SiO ₂	50-175 (-12,8%) 175-305 (-1,5%)	-	-
Tb(Edta-Si)/SiO ₂	50-185 (-8,6%) 175-290 (-3,6%)	290-525 (-6,0%)	525-800 (- 4,6%)
Tb(Edta-2Si)/SiO ₂	50-175 (-8,6%) 175-285 (-2,9%)	285-525 (-5,5%)	525-800 (- 4,4%)
Tb(Dtpa-Si)/SiO ₂	50-185 (-8,0%) 175-275 (-3,4%)	275-525 (-6,0%)	525-800 (-4,2%)
Tb(Dtpa-2Si)/SiO ₂	50-175 (-8,1%) 175-275 (-2,9%)	275-525 (-4,9%)	525-800 (-4,0%)

Обширную информацию о химическом строении комплекса и геометрии координационного окружения иона лантанида можно получить при изучении спектров поглощения и люминесценции. Обсуждению полученных результатов посвящен следующий раздел.

3.4. Характеристика 4f-поглощения и люминесценции ионов лантанидов в комплексах и гибридных материалах на их основе

Все рассматриваемые здесь и далее спектры возбуждения, молекулярной и 4f-люминесценции зарегистрированы для твердых образцов. При образовании комплексов лантанидов с модифицированными лигандами в спектрах поглощения происходят изменения как в области электронных переходов лиганда, так и f-f переходов. Так, интенсивность полосы в области 250-260 нм, которая соответствует n-π* переходам карбоксильных фрагментов, при комплексообразовании увеличивается примерно в три раза. При переходе от комплексов к гибридным материалам эта полоса становится более уширенной, что может быть связано с суперпозицией полос поглощения комплекса и неорганической матрицы.

Наиболее информативными являются спектры поглощения неодимсодержащих комплексов и материалов, в которых присутствует набор полос: две - в ближней УФ-области, семь - в видимой и две - в ближней ИК-области спектра (рис. 3.11, 1). Полосы в области 500-600 нм являются сверхчувствительными и соответствуют переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ (рис. 3.11, 2-4) [108]. Значение волновых чисел для компонентов перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ приведены в табл. 3.5. При переходе от водного раствора $NdCl_3$ к комплексонатам Nd (III) в спектре наблюдается расщепление этой полосы на несколько компонент, которые сдвигаются батохромно на 160-280 cm^{-1} . Положение каждой из этих компонент при сравнении $Nd(Edta)$ с $Nd(Edta-2Si)$ и $Nd(Dtpa)$ с $Nd(Dtpa-2Si)$ достаточно близко, но соотношение их интенсивностей отличается (в таблице наиболее

интенсивные компоненты выделены жирным шрифтом). Положение остальных полос Nd (III) в спектрах поглощения также изменяются, причем эти изменения более выражены для этилендиаминтетраацетатов Nd(III).

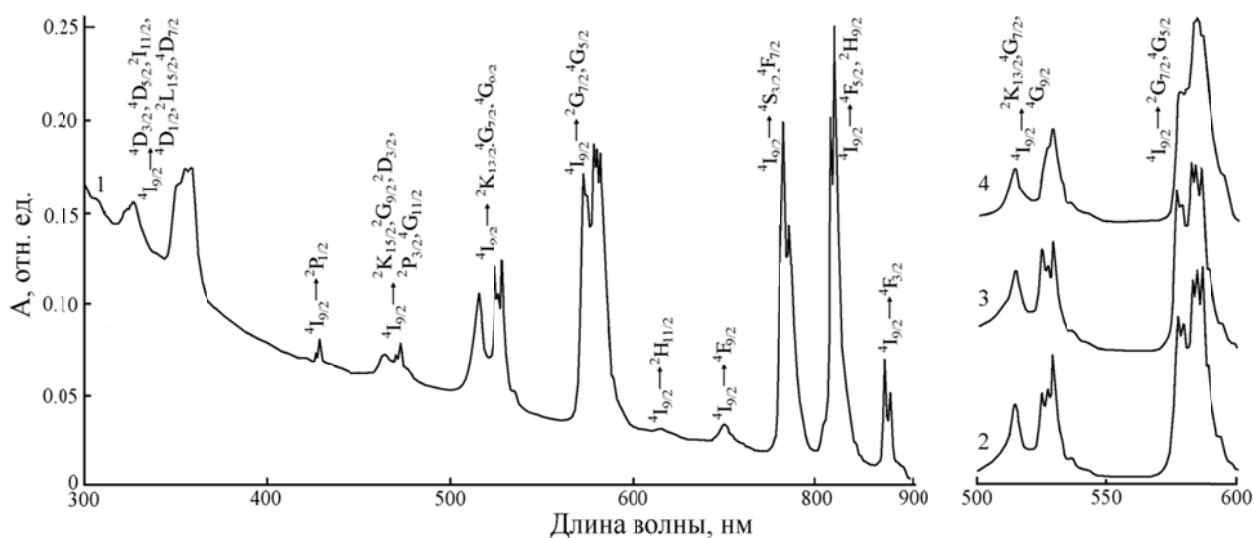


Рис. 3.11. Спектры поглощения Nd(Dtpa-2Si) (1, 3), Nd(Dtpa) (2) (длина кюветы 1 см, $C_{Nd} = 2 \cdot 10^{-2}$ М, H_2O) и Nd(Dtpa-2Si)/SiO₂ (образец стекла толщиной 0,43 см, $C_{Nd} = 4.1$ М) (4)

При переходе от комплексов к ксерогелям полосы становятся более диффузными, а максимумы менее выраженными, а некоторые компоненты сложных сигналов проявляются в виде плеч (рис. 3.11, 4). Это может свидетельствовать о формировании водородных связей между функциональными группами комплекса и силанольными группами жесткого неорганического каркаса, что при сохранении состава комплексов приводит к незначительному искажению координационного полиэдра в связи со смещением донорных атомов из равновесного положения. Подобное явление, которое наблюдается в спектрах при переходе от кристаллов к аморфным стеклам, называется неоднородным уширением [109].

Вопрос о расположении излучающих центров в матрице диоксида кремния является одним из наиболее важных и малоисследованных. Применение теории Джадда-Офелта дает возможность исследовать, как изменяется строение комплекса при образовании ксерогеля, а также особенности взаимодействия иммобилизованных молекул с матрицей.

В соответствии с этой теорией, силы осцилляторов вынужденных электродипольных переходов пропорциональны сумме произведений феноменологических параметров Ω_t ($t = 2, 4, 6$), зависящих от окружения ионов лантанидов, на квадраты матричных элементов U_t определенного перехода [110-112]. Для каждого 4f-перехода в спектре поглощения и люминесценции лантанидсодержащего комплекса существует набор из трех параметров U_t , значение которых определяется теоретически и практически не зависит от окружения. Эти параметры являются справочными данными. Параметры Ω_t , наоборот, зависят от строения комплекса, но являются одинаковыми для всех 4f-переходов лантанидов для одного и того же соединения. Известно, что параметр Ω_2 является наиболее чувствительным к ближайшему окружению иона лантанида. При этом росту значения этого параметра способствует как увеличение степени ковалентности связей с донорными атомами, так и понижение симметрии окружения иона. Изменение симметрии может быть связано с изменением геометрии координационного полиэдра лантанидов, а также с изменением структуры лигандов при сохранении геометрии координационного полиэдра.

Значения параметров Джадда-Офелта, приведенные в табл. 3.5, были рассчитаны согласно [108, 110]. Значения параметров U_t , используемые для расчетов, взяты из [113, 114]. В расчете использовали пять наиболее интенсивных переходов Nd(III) в диапазоне 500-900 нм, а именно ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}, {}^2K_{13/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. Полученные значения Ω для водного раствора $NdCl_3$ ($0,97 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, 4,74 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, 7,96 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$) хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе [115]. Известно, что в водных растворах для иона Nd(III) преобладают девятикоординированные аквакомплексы, геометрия которых представляет собой высокосимметричные трёхшапочные тригональные призмы (точечная группа симметрии D_{3h}) [116]. Поэтому для $NdCl_3$ характерно низкое значение Ω_2 ($0,97 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$).

Таблица 3.5

Характеристики полосы перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ иона Nd(III) и параметры Джадда-Офелта

Комплекс /материал	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$P_{\text{exp}} \cdot 10^6$	$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	Комплекс /материал	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$P_{\text{exp}} \cdot 10^6$	$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$
Nd(Edta)	17361, 17253, 17211 , 17132	18,2	5,99	2,24	8,12	Nd(Dtpa)	17410, 17337 17215, 17159 17097	14,5	2,01	5,89	9,03
Nd(Edta-Si)	17352, 17274 , 17212, 17112	17,3	3,61	5,32	8,01	Nd(Dtpa-Si)	17412, 17334, 17212, 17173, 17094	15,0	3,10	4,37	9,80
Nd(Edta-2Si)	17331, 17262, 17203 , 17123	17,4	3,91	4,88	8,34	Nd(Dtpa-2Si)	17410, 17330, 17215 , 17159, 17097	15,1	2,77	5,02	9,31
Nd(Edta-Si) /SiO ₂	17339, 17188	19,1	4,06	6,97	6,91	Nd(Dtpa-Si) /SiO ₂	17391, 17331, 17153 , 17094	16,8	3,56	5,14	7,86
Nd(Edta-2Si) /SiO ₂	17316, 17179	20,1	4,28	6,31	7,38	Nd(Dtpa-2Si) /SiO ₂	17403, 17330, 17142 , 17090	16,6	3,69	5,32	7,74

В случае комплекса Nd(Edta) окружение Nd(III) представляет собой одношапочную квадратную антипризму (C_{4v}), образованную двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода лиганда, а также тремя молекулами воды (координационное число 9) [117]. Значение Ω_2 Nd(Edta-2Si) по сравнению с Nd(Edta) увеличивается с $2,57 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ до $3,37 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, что указывает на снижение симметрии окружения Nd(III) в результате искажения полиэдра при образовании связей одновременно с молекулой Edta-2Si, ацетат-анионом и двумя молекулами воды. Близкие значения Ω_2 , полученные для Nd(Edta) и Nd(Dtpa-2Si) ($2,57 \cdot 10^{-20}$ и $2,38 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, соответственно) могут свидетельствовать о подобной геометрии координационного полиэдра Nd(III) в этих соединениях. Координационный полиэдр Nd(Dtpa) приближен к одношапочной квадратной антипризме (C_{4v}), образуется тремя атомами азота, пятью атомами кислорода лиганда и одной молекулой воды [117]. При переходе от водных растворов комплексов к ксерогелям наблюдается рост Ω_2 на $0,19-0,46 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Аналогично спектрам поглощения, это может свидетельствовать об искажении геометрии комплекса под действием окружающих групп неорганической матрицы, которые при сушке занимают различные позиции и влияют на положение функциональных групп лигандов посредством водородных связей и других типов взаимодействий. Ранее этот эффект был продемонстрирован на примере спектров неодим- и европийсодержащих гибридных матриц [118].

Анализ люминесцентных свойств комплексов Gd(III) с кремнийсодержащими АПК позволяет выяснить способность данных лигандов сенсibilизировать 4f-люминесценцию лантанидов. Для комплексов Gd(III) (рис. 3.12) и Lu(III) были зарегистрированы спектры флуоресценции и фосфоресценции, представляющие широкие полосы в области 420-440 и 490-515 нм, соответственно.

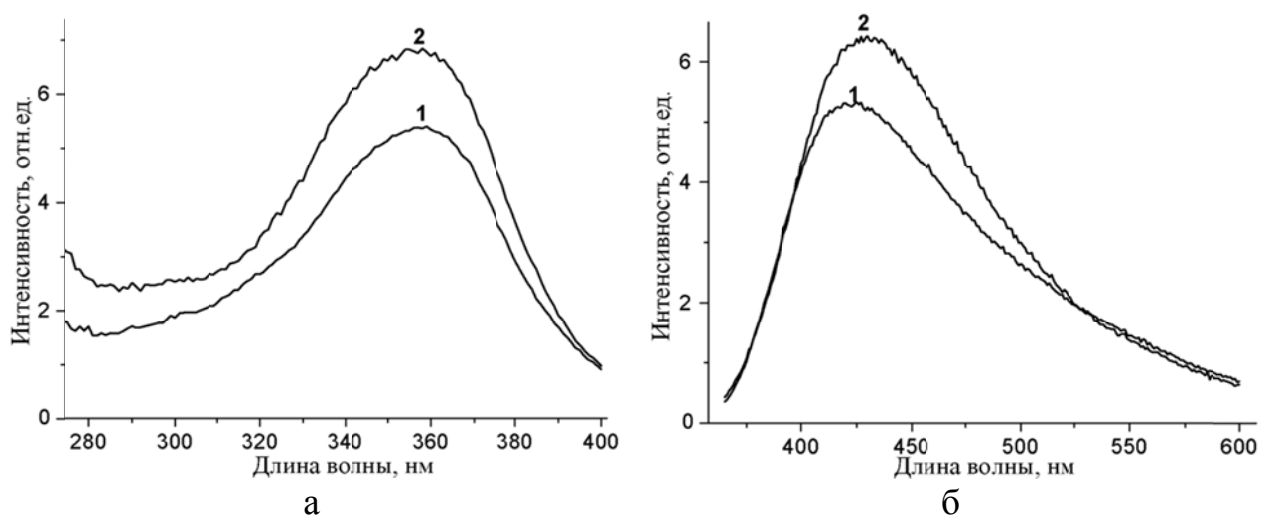


Рис. 3.12. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} = 425 \text{ нм}$) (а) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 356 \text{ нм}$) (б) комплексов Gd(Dtpa-Si) (1), Gd(Dtpa-2Si) (2) ($T = 298 \text{ К}$)

Таблица 3.6.

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов Gd(III)

Комплекс	λ_p , нм	I_p , отн. ед.	E_S , см^{-1}	E_T , см^{-1}	ΔE , см^{-1}	τ_p , мс
Gd(Edta-Si)	515	83,6	23650	19420	4230	95
Gd(Edta-2Si)	510	92,7	23070	19610	3460	113
Gd(Dtpa-Si)	495	89,1	23700	20200	3500	105
Gd(Dtpa-2Si)	490	100,0	23260	20410	2850	115

Как видно из табл. 3.6, положение триплетных уровней способствует внутримолекулярному переносу энергии возбуждения на излучательные уровни ионов лантанидов, люминесцирующих в видимой и ИК-областях.

Спектры возбуждения 4f-люминесценции (614 нм) комплексов Eu(III) с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами (рис. 3.13, а) состоят из узких характеристичных полос, соответствующих переходам с основного уровня 7F_0 на подуровни возбужденных состояний иона Eu(III), а также широкой полосы с максимумом при 340 нм. Появление этой уширенной полосы может быть связано с алкоксисилилпропильным

заместителем. В данной области также происходит сенсбилизация люминесценции за счет $n-\pi^*$ переходов карбонильных групп кислоты, однако интенсивность светопоглощения, к примеру, $\text{Eu}(\text{Dtpa})$ при 340 нм составляет лишь 24% от $\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})$ и, следовательно, основной вклад в появление этой полосы вносит кремнийсодержащий фрагмент. Более того, данная полоса наблюдается в спектре поглощения исходного аминопропилтриметоксисилана (APTMS).

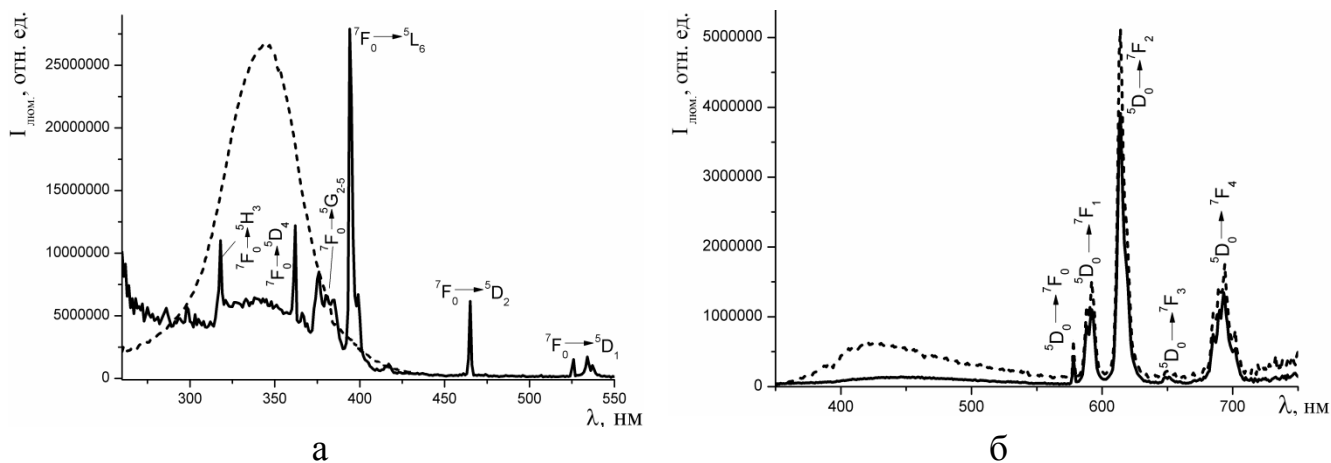


Рис. 3.13. Спектры возбуждения (а: — $\lambda_{\text{люм.}} = 614$ нм; --- $\lambda_{\text{люм.}} = 420$ нм) и люминесценции (б: — $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм; --- $\lambda_{\text{возб.}} = 340$ нм) $\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})$.

В спектрах люминесценции комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ (рис. 3.13, б) наблюдаются узкие интенсивные полосы, соответствующие переходам с возбужденного уровня 5D_0 на подуровни основного уровня 7F_J ($J=0-4$), а также широкая полоса с максимумом при 420-440 нм. При возбуждении непосредственно иона $\text{Eu}(\text{III})$ (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) излучением с $\lambda_{\text{возб.}} = 394$ нм происходит незначительное снижение интенсивности 4f-люминесценции по сравнению с аналогичными немодифицированными комплексами, что может быть объяснено снижением содержания иона $\text{Eu}(\text{III})$ и тушащим действием колебательных уровней С-Н-связей пропильных фрагментов, а также гидролизованного силильного фрагмента. Наибольший же интерес представляет люминесценция $\text{Eu}(\text{III})$ при возбуждении органической составляющей комплекса. К примеру, для $\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})$ при $\lambda_{\text{возб.}} = 340$ нм наблюдается пятикратное увеличение интенсивности 4f-люминесценции по

сравнению с $\text{Eu}(\text{Dtpa})$, при $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм наблюдается увеличение интенсивности в 2,2 раза. Для выяснения природы широкой полосы молекулярной люминесценции с максимумом при 420-440 нм был записан спектр ее возбуждения (рис. 3.13, а). В нем наблюдалась единственная широкая полоса с максимумом при 355 нм, что позволяет сделать вывод о существенном вкладе в данную полосу кремнийсодержащего фрагмента.

Для комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ также было проведено измерение времени жизни возбужденного состояния в растворах H_2O и D_2O , которое позволило рассчитать приблизительное количество молекул воды (q) во внутренней координационной сфере (табл. 3.7).

Таблица 3.7.

Определение количества молекул воды во внутренней координационной сфере соединений $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$

Комплекс	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$, мс	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}$, мс	q
$\text{Eu}(\text{Edta-Si})$	0,33	2,68	2,6
$\text{Eu}(\text{Edta-2Si})$	0,42	2,59	1,9
$\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})$	0,61	2,78	1,1
$\text{Eu}(\text{Dtpa-2Si})$	0,64	2,84	1,0
$\text{Tb}(\text{Edta-Si})$	0,79	1,54	2,8
$\text{Tb}(\text{Edta-2Si})$	1,05	1,89	1,8
$\text{Tb}(\text{Dtpa-Si})$	1,89	3,11	0,7
$\text{Tb}(\text{Dtpa-2Si})$	1,97	3,38	0,8

Как видно из представленных данных, поведение комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ сходно и свидетельствует о том, что с ионом лантанида в комплексах с Edta-Si , Edta-2Si , Dtpa-Si и Dtpa-2Si связаны 3, 2, 1 и 1 молекула воды, соответственно, что согласуется с количеством молекул воды, полученном из значений масс молекулярных ионов в масс-спектрах.

Прежде чем анализировать спектры люминесценции полученных гибридных материалов, необходимо выяснить роль, которую играет гибридная матрица в сенсбилизации люминесценции лантанидов. В прозрачных кремнийорганических стёклах часто наблюдается полоса испускания в области 300-500 нм. Наиболее подробно ее природа изучалась в работах [119-123], где авторами было проанализировано большое количество различных процессов, в том числе в так называемых центрах с избытком («Oxygen excess-related defects») или недостатком кислорода («Oxygen deficiency-related defects»). Однако, в рассматриваемых системах наблюдались как минимум три разные полосы в области 250-750 нм, в то время как для аморфного диоксида кремния, полученного золь-гель методом, как правило, характерна одна полоса. Наиболее интенсивная флуоресценция наблюдается в органо-неорганических гибридах, содержащих аминокгруппы и амидные фрагменты. Природа этой полосы изучалась методами флуоресцентной, УФ-, видимой и ИК-спектроскопии, спектроскопии малоуглового рентгеновского рассеяния и ЯМР ^{13}C и ^{29}Si во многих работах. Авторы [124-126] пришли к заключению, что эмиссия в данной области обусловлена двумя причинами: рекомбинацией донорно-акцепторных пар в группах NH фрагментов мочевины и кислородными дефектами типа $\cdot\text{O}-\text{O}-\text{Si}(\equiv\text{O}_2\text{C})$, возникающих в кремнеземных нанодоменах. Несимметричная полоса испускания фактически состоит из двух составляющих: коротковолновая обусловлена рекомбинацией, длинноволновая – эмиссией кремнеземных нанодоменов. Механизм, ответственный за NH-компоненту, связан с фотоиндуцированным переносом электрона между NH_2^- и N^- - дефектами. Среди других причин, вызывающих ее, также указывают процессы переноса заряда Si-O [127, 128], углерод, азот и кислород-содержащие примеси и сопутствующие дефекты [129, 130].

Положение полосы испускания в спектрах люминесценции зольей, гелей и ксерогелей зависит от длины волны возбуждающего света. К примеру, в случае чистого (недопированного) силикагеля, полученного по методике

золь-гель синтеза, аналогичной той, которую использовали для получения гибридных материалов, при возрастании длины волны возбуждения наблюдается батохромное смещение максимумов как в спектрах флуоресценции, так и фосфоресценции (рис. 3.14). Данное явление объясняется в работе [130] следующим образом. Образующиеся нанокластеры и домены имеют разную величину. Кванты света высокой энергии возбуждают прежде всего домены с минимальными размерами. Последующая их релаксация по механизму электронно-дырочной рекомбинации приводит к испусканию более коротковолнового излучения.

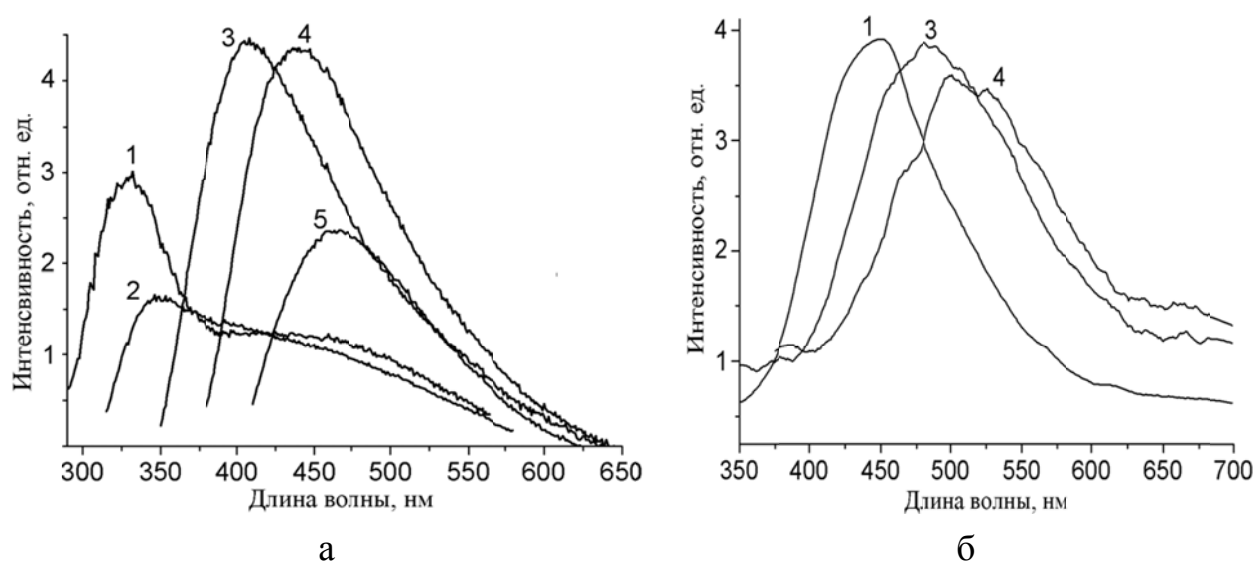


Рис. 3.14. Спектры флуоресценции (а) и фосфоресценции (б) силикагеля, полученного золь-гель методом при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм (1), 300 нм (2), 330 нм (3), 370 нм (4), 395 нм (5)

По мере уменьшения энергии происходит возбуждение все более и более крупных доменов и испускание наблюдается в более длинноволновой (видимой) области. Подтверждением этого может служить смещение в красную область максимума флуоресценции в зависимости от времени созревания геля, а также температуры сушки (рис. 3.15). По-видимому, силикагель, который сушили при более высокой температуре, испускает в более длинноволновом диапазоне спектра, поскольку он состоит из более крупных нанокластеров.

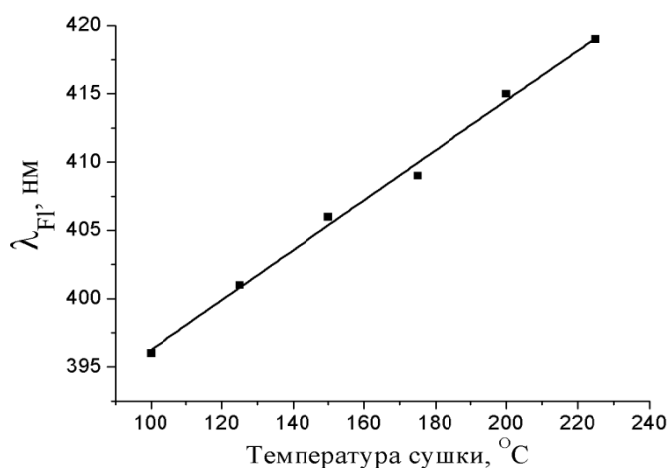


Рис. 3.15. Зависимость длины волны максимума флуоресценции недопированного силикагеля от температуры сушки ($\lambda_{\text{возб.}} = 330\text{-}342$ нм).

При возбуждения гибридных материалов, содержащих модифицированные комплексоны, в широком спектральном диапазоне (280-400 нм) в спектрах флуоресценции наблюдаются две полосы: одна при 330-350 нм, которая выражена лишь в случае возбуждения при 260-300 нм, а другая - при 400-475 нм, возбуждаемая при 320-400 нм (рис. 3.16). Похожие спектры излучения наблюдались для наночастиц диоксида кремния, поверхность которых была модифицирована молекулами Dtpa [42]. Это свидетельствует о том, что в изучаемых системах происходят, по крайней мере, два возможных процесса, ответственных за люминесценцию матрицы.

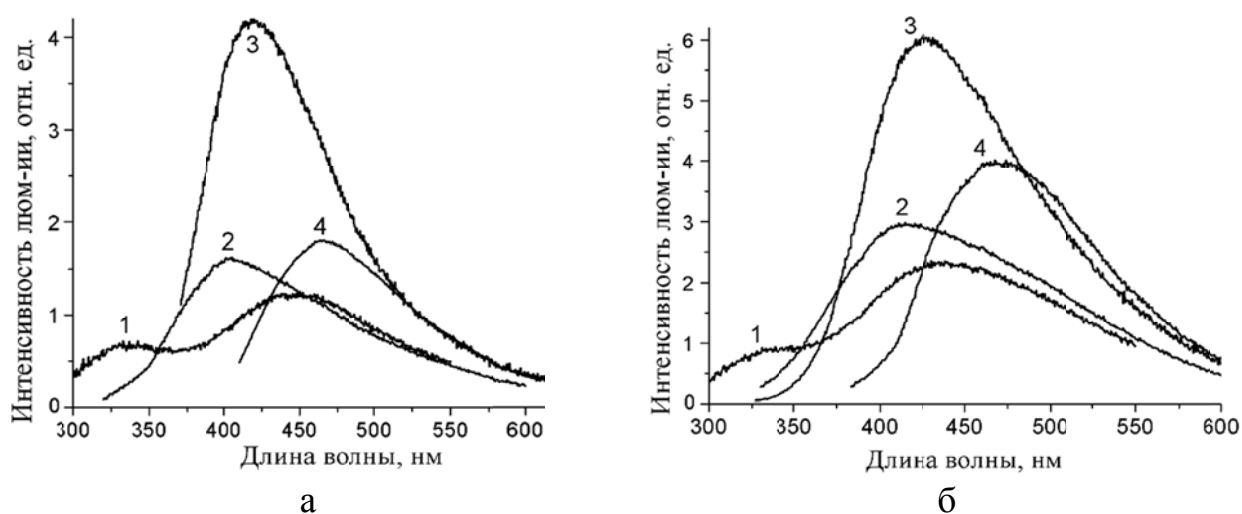


Рис. 3.16. Спектры флуоресценции гибридных материалов Edta-Si/SiO₂ (а) и Dtpa-Si/SiO₂ (б), полученные при $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм (1), 310 нм (2), 350 нм (3) и 395 нм (4) (298К)

Для лутецийсодержащих образцов $\text{Lu}(\text{Dtpa-2Si})/\text{SiO}_2$ и $\text{Lu}(\text{Edta-2Si})/\text{SiO}_2$ при возбуждении 350 нм были зарегистрированы спектры флуоресценции (рис. 3.17), которые при 298К представляют собой широкие полосы с максимумами при 410-420 нм.

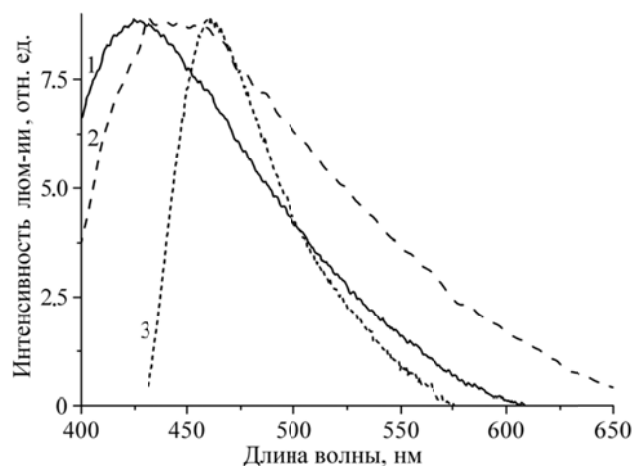


Рис. 3.17. Спектры флуоресценции $\text{Lu}(\text{Edta-2Si})/\text{SiO}_2$ при 298К (1), 77К (2) и фосфоресценции при 77К (3); $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм.

В данной области излучают одновременно как аминополикарбоновые кислоты, так и гибридная органо-неорганическая матрица. При регистрации спектров при 77К интенсивность флуоресценции уменьшается, в спектре появляются плечи в длинноволновой области спектра, что, вероятно, связано с суперпозицией полос флуоресценции и фосфоресценции. Применение задержки во времени (50 мкс) позволило зарегистрировать фосфоресценцию при 77К исследуемых образцов с максимумами в области 458-464 нм.

Таблица 3.8

Спектрально-люминесцентные свойства гадолинийсодержащих материалов

Образец	λ_p , нм	I_p , отн. ед.	E_S , см^{-1}	E_T , см^{-1}	ΔE , см^{-1}	τ_p , мс
$\text{Gd}(\text{Edta-Si})/\text{SiO}_2$	539	29,1	24640	18550	6090	16,87
$\text{Gd}(\text{Edta-2Si})/\text{SiO}_2$	546	30,9	24450	18320	6130	17,21
$\text{Gd}(\text{Dtpa-Si})/\text{SiO}_2$	516	34,5	24540	19380	5160	10,94
$\text{Gd}(\text{Dtpa-2Si})/\text{SiO}_2$	518	36,4	24510	19310	5200	12,28

В табл. 3.8 приведены спектрально-люминесцентные свойства гадолинийсодержащих материалов, свидетельствующие о возможности внутримолекулярного переноса энергии в данных системах на возбужденные уровни ионов Nd(III), Eu(III), Tb(III) и Yb(III), энергии которых составляют примерно 11460 см^{-1} , 17300 см^{-1} , 20500 см^{-1} , 10200 см^{-1} , соответственно [131-133]. В большинстве публикаций, посвященных лантанидсодержащим гибридным материалам, рассматриваются комплексы с органическими лигандами в качестве фотосенсибилизаторов 4f-люминесценции. Гораздо меньшее количество исследований посвящено изучению передачи энергии от гибридной матрицы на ионы Ln(III).

Спектры возбуждения (рис. 3.18) состоят из симметричных широких полос в области 300-400 нм. Максимум этих полос совпадает с возбуждением в спектрах гадолинийсодержащих гибридных матриц, что подтверждает эффективность переноса энергии на ионы Ln(III). Как можно видеть из рис. 3.18, матрица способна сенсibilизировать люминесценцию Eu(III) намного более эффективно, чем он сам поглощает на длине волны 394 нм (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). Соответствующий спектр излучения содержит полосы переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) Eu (III) с наиболее интенсивным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, определяющим красный цвет люминесценции. Наблюдаемые переходы имеют в основном электро-дипольный характер, за исключением полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, в которую основной вклад вносит магнитно-дипольный переход.

Интенсивность 4f-люминесценции полученных ксерогелей оценивали по сравнению с аналогичными немодифицированными комплексами Eu(Edta) и Eu(Dtpa) (табл. 3.9). Интенсивность люминесценции Eu(Edta-Si)/SiO₂ составляет около 63% от Eu(Edta), а интенсивность Eu(Dtpa-Si)/SiO₂ составляет 72% от Eu(Dtpa). При оценке этих значений необходимо учитывать содержание ионов-излучателей в образце. Например, содержание Eu(III) в Eu(Dtpa-Si)/SiO₂ (2%) в 7,4 раза ниже по сравнению с Eu(Dtpa).

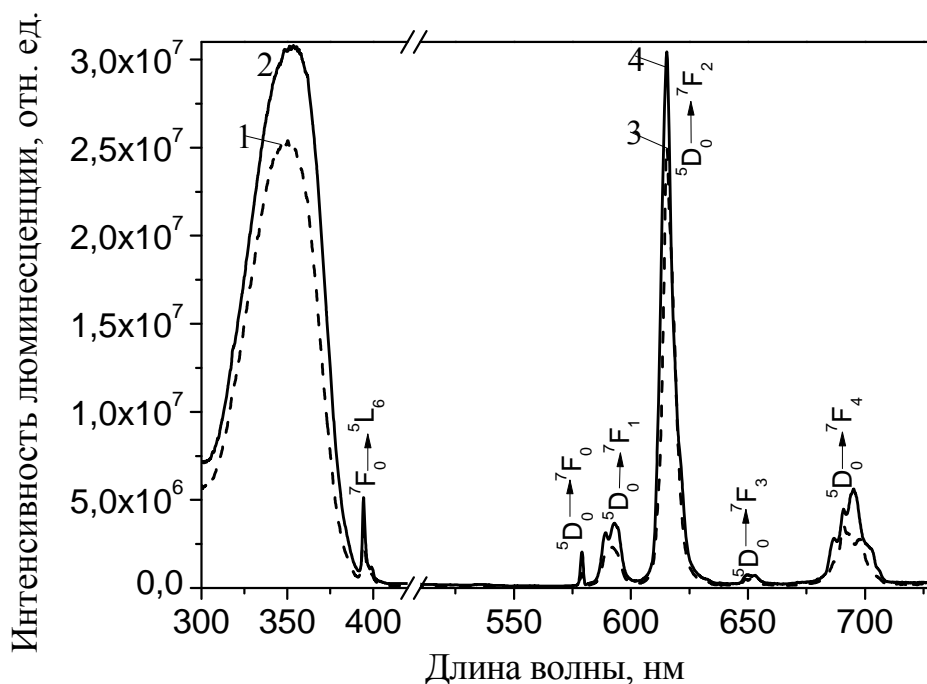


Рис. 3.18. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} = 545 \text{ нм}$) и 4f-люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$) $\text{Eu}(\text{Edta-Si})/\text{SiO}_2$ (1, 3) и $\text{Eu}(\text{Dtpa-Si})/\text{SiO}_2$ (2, 4) при 298K

В табл. 3.9 приведены значения соотношения интенсивности переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (η), вероятности излучательных (A_r), безызлучательных (A_{nr}) переходов и общей вероятности всех переходов (A_{tot}) с возбужденного уровня $\text{Eu}(\text{III})$, излучательного (τ_r) и экспериментального (τ_{exp}) времени жизни, внутреннего квантового выхода лантанида (Φ_{Ln}), общего квантового выхода (квантовой эффективности, Φ_{tot}), относительной интенсивности 4f-люминесценции (I_{rel}) европийсодержащих комплексов и материалов и массового содержания $\text{Eu}(\text{III})$ в них (ω).

Как видно из таблицы, вероятность безызлучательных переходов уменьшается в ряду $\text{Eu}(\text{Edta}) > \text{Eu}(\text{Edta-Si}) > \text{Eu}(\text{Edta-2Si})$ и $\text{Eu}(\text{Dtpa}) > \text{Eu}(\text{Dtpa-Si}) > \text{Eu}(\text{Dtpa-2Si})$ как для индивидуальных комплексов, так и для материалов. Таким образом, увеличение количества силилпропильных заместителей приводит к снижению безызлучательных потерь энергии.

Таблица 3.9

Спектрально-люминесцентные свойства комплексонов Eu(III) и гибридных материалов на их основе

Материал	η	A_r, c^{-1}	A_{nr}, c^{-1}	A_{tot}, c^{-1}	$\tau_r, \text{мкс}$	$\tau_{exp}, \text{мкс}$	$\Phi_{Ln}, \%$	$\Phi_{tot}, \%$	$I_{rel}, \%$	$\omega(\text{Eu}), \%$
Eu(Edta)	4,20	410	2077	2487	2439	402	16	44	82	30,69
Eu(Edta-Si)	3,82	380	845	1225	2631	816	31	39	76	24,57
Eu(Edta-2Si)	4,18	387	554	941	2584	1063	41	36	71	19,39
Eu(Edta)/SiO ₂	3,01	365	2316	2681	2738	373	14	29	46	3,91
Eu(Edta-Si)/SiO ₂	3,07	370	2282	2652	2703	377	14	32	52	3,73
Eu(Edta-2Si)/SiO ₂	3,17	383	2181	2564	3611	390	15	33	58	3,81
Eu(Dtpa)	3,33	325	1247	1572	3077	636	21	56	100	27,12
Eu(Dtpa-Si)	2,87	334	1101	1435	2994	697	23	48	95	22,23
Eu(Dtpa-2Si)	3,30	337	547	884	2967	1131	38	45	89	18,84
Eu(Dtpa)/SiO ₂	2,58	312	1980	2232	3205	482	14	30	68	3,80
Eu(Dtpa-Si)/SiO ₂	2,73	323	1934	2257	3096	443	14	32	72	3,65
Eu(Dtpa-2Si)/SiO ₂	2,98	313	1866	2179	3195	459	14	33	76	3,71

Все значения за исключением I_{rel} приведены для $\lambda_{возб} = 395 \text{ нм}$

I_{rel} получена при $\lambda_{возб} = 395 \text{ нм}$ для комплексов и $\lambda_{возб} = 350 \text{ нм}$ для гибридных материалов

Внутренний квантовый выход Eu(III) для комплексов с модифицированными аминополикарбоновыми кислотами лежит в пределах 23-41% и снижается до 14% при переходе от комплексов к гибридным материалам. Квантовая эффективность составляет 39-48% для модифицированных комплексов и 29-33% для гибридных материалов.

Обнаружена зависимость между характеристиками сверхчувствительных переходов (СЧП) для комплексов Eu(III) (вероятность перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в спектре люминесценции) и Nd(III) (сила осциллятора перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{5/2}$ в спектре поглощения), свидетельствующая о сходном характере влияния поля лигандов в комплексах и матрицы в гибридных материалах (рис. 3.19).

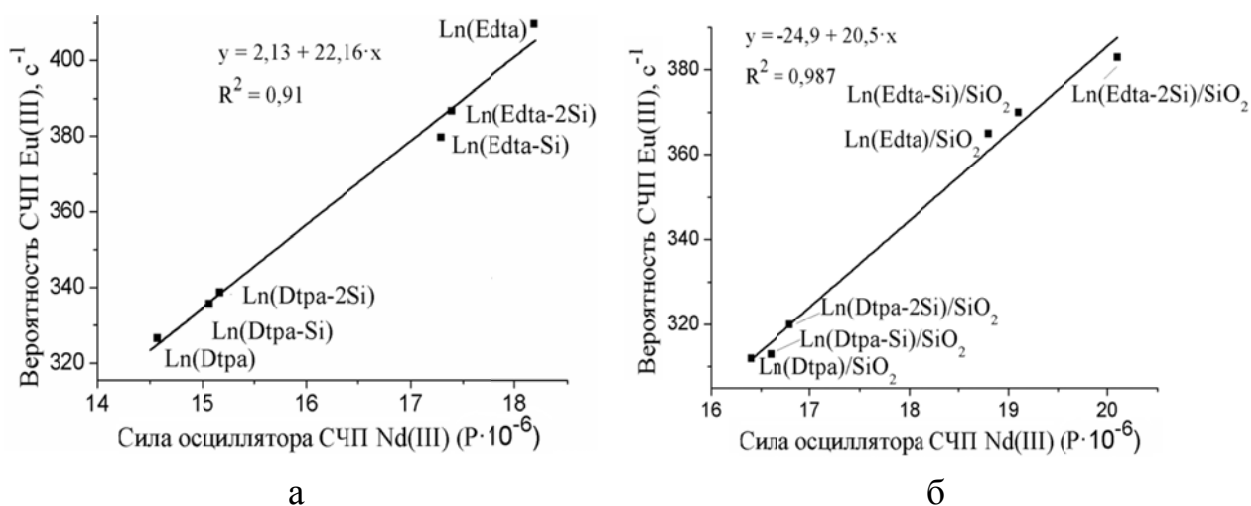


Рис 3.19. Зависимость вероятности СЧП $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в спектрах люминесценции комплексов Eu(III) от силы осциллятора СЧП $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{5/2}$ Nd(III) в спектрах поглощения комплексов (а) и гибридных материалов (б)

В отличие от европийсодержащих материалов, в образцах, допированных комплексами Tb(III) , передача энергии от гибридной матрицы не наблюдалась (рис. 3.20). В спектре возбуждения 4f-люминесценции Tb(III) (545 нм) присутствуют только характеристичные полосы f-f поглощения иона лантанида. Спектры люминесценции образцов, зарегистрированные при

возбуждении 350 нм, содержат интенсивную широкую полосу флуоресценции матрицы при 420 нм и полосы, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) иона Tb(III). Интегральная интенсивность флуоресценции матрицы в два раза больше, чем 4f-люминесценции, интенсивность которой в случае Tb(Edta-Si)/SiO₂ составляет лишь 13,0% от Tb(Edta), а в случае Tb(Dtpa-Si)/SiO₂ – 12,0% от Tb(Dtpa). В целом, для данных образцов снижение интенсивности примерно пропорционально снижению массового содержания Tb(III).

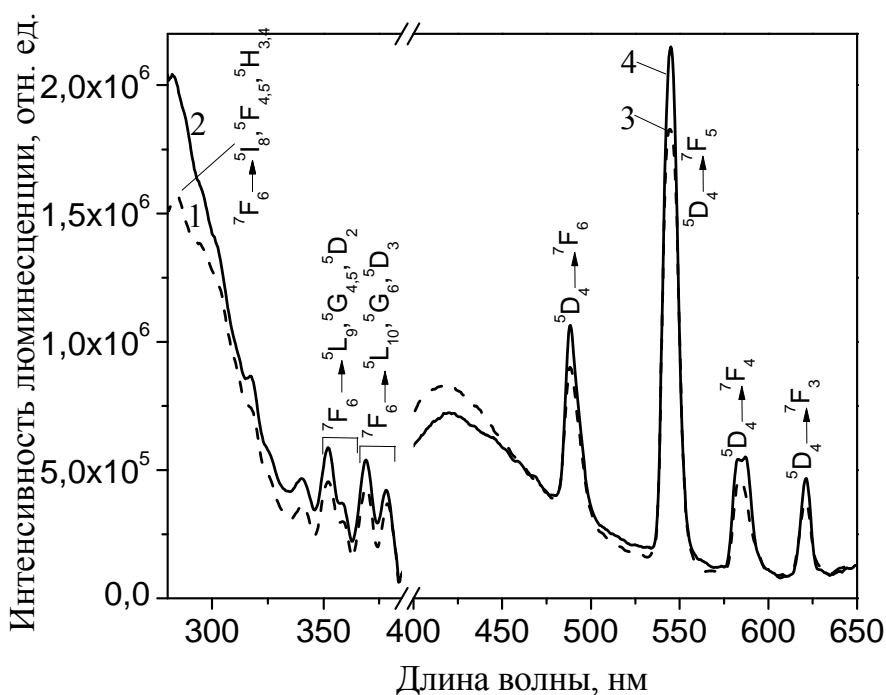


Рис. 3.20. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм) и 4f-люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) Tb(Edta-Si)/SiO₂ (1, 3) и Tb(Dtpa-Si)/SiO₂ (2, 4) при 298K

Таким образом, возбуждение при 350 нм приводит к возникновению как 4f-люминесценции Tb(III), так и флуоресценции гибридной матрицы, энергия с возбужденного уровня которой не передается на ион лантанида, что связано с расположением энергетических уровней матрицы и иона Tb(III).

Известно, что для возможности эффективной передачи энергии между излучающим состоянием донора и резонансными уровнями акцептора – иона Ln(III) разница между этими состояниями должна находиться в пределах некоторого диапазона. По литературным данным этот энергетический зазор составляет примерно $1500\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ [134, 135]. Энергия синглетных состояний для гадолинийсодержащих материалов на основе комплексов с производными Edta составляет примерно $24450\text{-}24640\text{ см}^{-1}$, с производными Dtpa – $24510\text{-}24540\text{ см}^{-1}$. Энергии триплетных состояний составляют $18320\text{-}18550$ и $19310\text{-}19380\text{ см}^{-1}$, соответственно.

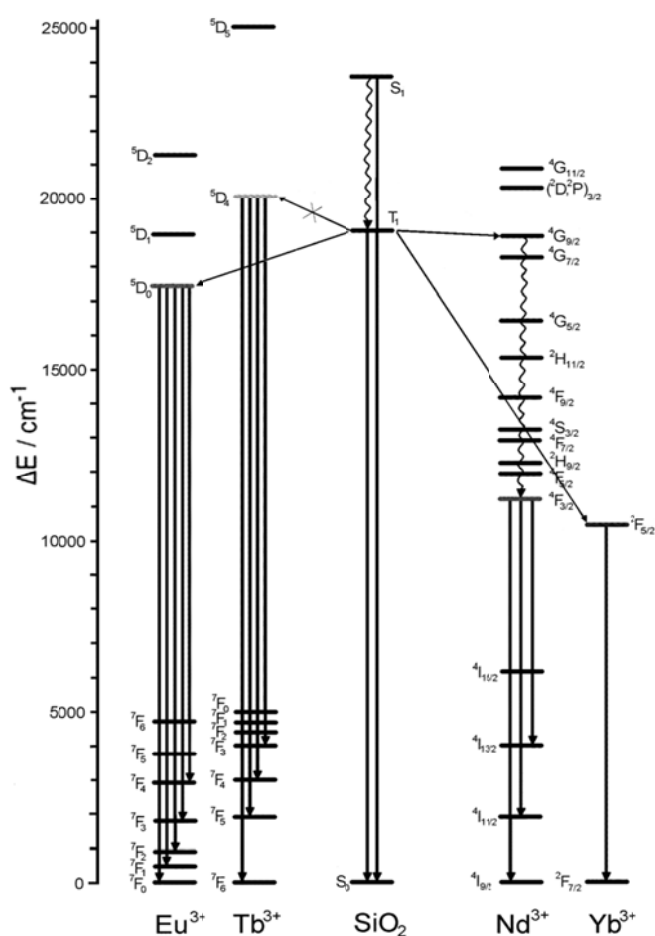


Рис. 3.21. Схема взаимного расположения энергетических уровней в лантанидсодержащих гибридных материалах.

Такое расположение триплетных состояний является приемлемым для эффективной передачи энергии на уровень $^5\text{D}_0$ иона $\text{Eu}(\text{III})$, который находится при 17300 см^{-1} . Энергия резонансных уровней $\text{Yb}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$

составляет около 10200 см^{-1} и 11460 см^{-1} , соответственно. Несмотря на достаточно большой энергетический зазор, передача энергии для таких объектов принципиально возможна. Эффективной сенсбилизации люминесценции Tb(III), по-видимому, не наблюдается вследствие того, что его резонансный уровень 5D_4 , расположенный при 20500 см^{-1} , находится выше триплетного уровня матрицы (рис. 3.21).

Во всех полученных материалах, содержащих комплексоны Nd(III) и Yb(III), наблюдается 4f-люминесценция в ближней ИК-области. В спектрах возбуждения Nd(Edta) и Nd(Dtpa) наблюдаются интенсивные узкие полосы с максимумами при 325 и 351 нм, соответствующие переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^4I_{11/2}, ^4D_{1/2}, ^2L_{15/2}, ^4D_{7/2}$ иона Nd(III) (рис. 3.22, 1). В то же время в спектрах возбуждения комплексов с модифицированными лигандами и ксерогелей на их основе присутствует широкая полоса с максимумом при 355 нм и плечами при 330 и 370 нм (рис. 3.22, 2).

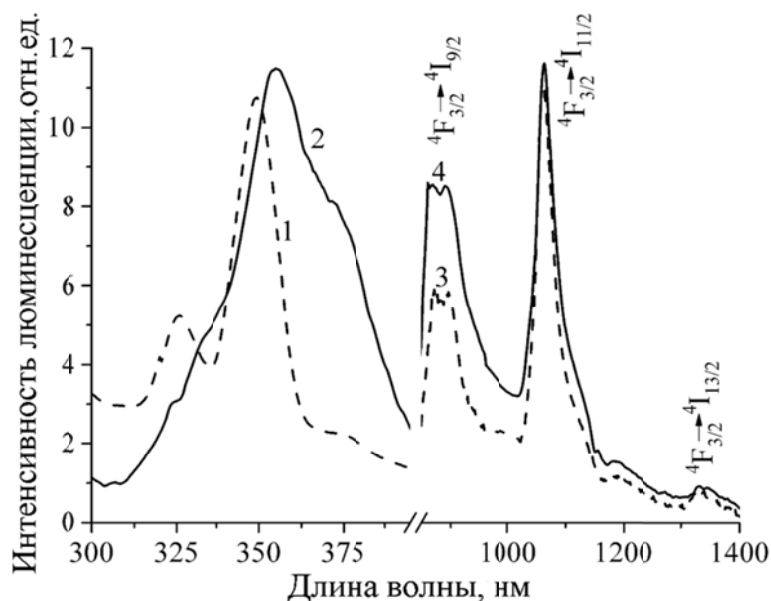


Рис. 3.22. Спектры возбуждения Nd(Dtpa) (1), Nd(Dtpa-2Si)/SiO₂ (2) и спектры 4f-люминесценции Nd(Edta-2Si)/SiO₂ (3), Nd(Dtpa-2Si)/SiO₂ (4).

Таким образом, спектры возбуждения комплексов с кремний-содержащими кислотами и полученных материалов являются результатом наложения полос возбуждения гибридной матрицы и полос f-f-поглощения

ионов Nd(III). При этом кремнийсодержащий фрагмент в составе комплексов, а также органо-неорганическая матрица в составе материалов играют решающую роль при сенсбилизации 4f-люминесценции Nd(III). В спектрах люминесценции неодимсодержащих образцов наблюдаются три полосы 4f-люминесценции с максимумами при 868-899, 1062-1065 и 1330-1333 нм, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2$) иона Nd(III) (рис. 3.22, 3, 4). Относительные вклады интегральных интенсивностей этих полос в суммарную интенсивность составляют примерно 29,5%, 65,7% и 4,8% для Nd(Edta-2Si)/SiO₂ и 36,2%, 59,1% и 4,7% для Nd(Dtpa-2Si)/SiO₂. При этом наблюдается расщепление полосы ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ на две компоненты при 873, 894 нм в первом случае и 868, 891 нм – во втором. Интенсивность 4f-люминесценции ксерогеля Nd(Edta-2Si)/SiO₂ уменьшается в 1,3 и 1,7 раза по сравнению с комплексами Nd(Edta) и Nd(Edta-2Si), а для Nd(Dtpa-2Si)/SiO₂ - в 1,2 и 1,6 раза, по сравнению с соответствующими комплексами Dtpa (табл. 3.10).

Однако, следует иметь в виду, что массовое содержание Nd(III) в образцах ксерогелей составляет примерно 3,4-3,7 %, т.е. в 7-8 раз меньше, чем в комплексах с немодифицированными, и в 5 раз меньше, чем в комплексах с модифицированными аминокислотами. Наряду с 4f-люминесценцией, в неодимсодержащих образцах наблюдается флуоресценция матрицы при 420-450 нм, интенсивность которой составляет 20-40% от соответствующих лютецийсодержащих образцов, что свидетельствует о достаточно эффективном переносе энергии к иону Nd(III). Следует отметить, что при переходе от комплексов с производными Edta и Dtpa к ксерогелям положение самого интенсивного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ не изменяется, а компоненты перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ сдвигаются гипсохромно примерно на 65-100 см⁻¹, что свидетельствует о сохранении координационного узла лантанидов в неорганической матрице.

Спектры возбуждения иттербийсодержащих материалов, в отличие от неодимсодержащих, содержат широкую полосу с максимумами при 330-335

и 357-362 нм (рис. 3.23, 1, 2), которая может быть отнесена к возбуждению гибридной матрицы, поскольку единственная полоса f-f поглощения иона Yb(III) находится примерно при 975-980 нм.

Таблица 3.10.

Характеристики спектров люминесценции материалов и комплексов, содержащих Nd(III) и Yb(III)

Образец	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	I_{4f} , %	Образец	$\lambda_{\text{люм}}$	I_{4f} , %
Nd(Edta)	876/899, 1062, 1332	68,9	Yb(Edta)	-	-
Nd(Edta-Si)	877/899, 1062, 1332	83,5	Yb(Edta-Si)	982	64,6
Nd(Edta-2Si)	877/899, 1062, 1332	92,6	Yb(Edta-2Si)	982	79,4
Nd(Dtpa)	866/898, 1064, 1333	75,1	Yb(Dtpa)	-	-
Nd(Dtpa-Si)	867/898, 1064, 1333	89,2	Yb(Dtpa-Si)	982	82,2
Nd(Dtpa-2Si)	867/898, 1064, 1333	100,0	Yb(Dtpa-2Si)	982	100,0
Nd(Edta-Si)/SiO ₂	872/894, 1062, 1329	52,1	Yb(Edta-Si)/SiO ₂	981	41,7
Nd(Edta-2Si)/SiO ₂	873/894, 1062, 1329	54,9	Yb(Edta-2Si)/SiO ₂	981	46,2
Nd(Dtpa-Si)/SiO ₂	869/891, 1065, 1330	59,4	Yb(Dtpa-Si)/SiO ₂	981	60,2
Nd(Dtpa-2Si)/SiO ₂	868/891, 1065, 1330	62,2	Yb(Dtpa-2Si)/SiO ₂	981	65,6

В спектрах люминесценции гибридных материалов (рис. 3.23, 3, 4) единственный переход иона Yb(III) $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ наблюдается в форме полосы с максимумом при 980 нм. Интенсивность 4f-люминесценции полученных ксерогелей также сравнивали с соответствующими комплексами. Так, интенсивность 4f-люминесценции Yb(Edta-2Si)/SiO₂ и Yb(Dtpa-2Si)/SiO₂ в 1,7 и 1,5 раза меньше по сравнению с соответствующими комплексами с модифицированными кислотами (табл. 3.10).

Кривые затухания 4f-люминесценции для всех материалов удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной зависимостью, что

указывает на существование одного типа излучающих центров в материалах либо на наличие некоторого набора излучающих центров с близкими люминесцентными характеристиками.

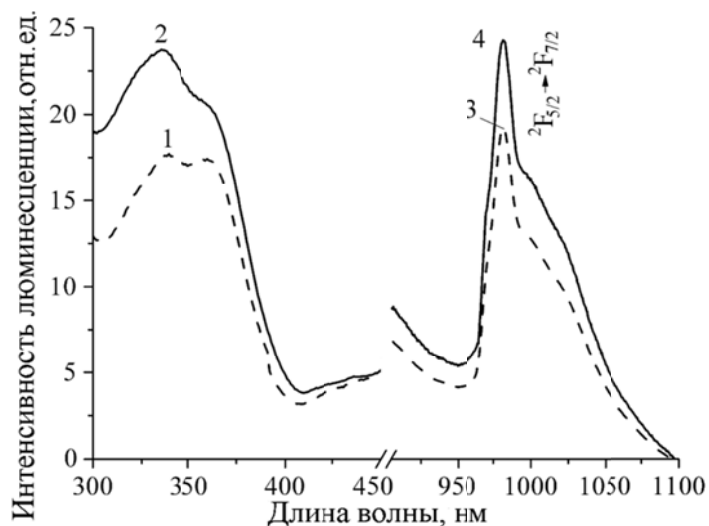


Рис. 3.23. Спектры возбуждения (1, 2) ($\lambda_{\text{люм}} = 980$ нм) и 4f-люминесценции (3, 4) ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) $\text{Yb}(\text{Edta-2Si})/\text{SiO}_2$ (1,3) и $\text{Yb}(\text{Dtpa-2Si})/\text{SiO}_2$ (2,4)

Интенсивность 4f-люминесценции комплексов и материалов для всех ионов лантанидов увеличивается при переходе от производных Edta к производным Dtpa. Этот факт можно объяснить большим числом молекул воды, координированной с ионом лантанида в случае Edta-содержащих комплексов и материалов, которые гасят 4f-люминесцентный сигнал.

Для комплексов с производными Edta наблюдается снижение интенсивности люминесценции в ряду $\text{Ln}(\text{Edta}) > \text{Ln}(\text{Edta-Si}) > \text{Ln}(\text{Edta-2Si})$, то есть с увеличением количества кремнийсодержащих фрагментов, что может быть связано с появлением в молекулах комплексов групп Si-OH, обладающих тушащим эффектом. Такая же последовательность характерна для комплексов с Dtpa и ее производными. При переходе от комплексов к гибридным материалам наблюдается обратная последовательность, что объясняется конденсацией кремнийсодержащих групп с образованием связей Si-O-Si, а также ростом гидрофобности молекул и их «жесткости» при увеличении количества силилпропильных групп.

Выводы к разделу 3

1. Синтезированы производные этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной и диэтилентриамин- N,N,N',N',N'' -пентауксусной кислот, содержащие один либо два триметоксисилилпропильных фрагмента, а также комплексы лантанидов на их основе.
2. Получены гибридные органо-неорганические материалы на основе диоксида кремния, содержащие как нековалентно, так и ковалентно закрепленные аминополикарбоксилаты лантанидов.
3. В гибридных материалах, содержащих аминополикарбоксилаты лантанидов, реализуется перенос энергии с матрицы, расположение триплетного уровня которой наиболее благоприятствует сенсibilизации 4f-люминесценции ионов $Eu(III)$.
4. Несмотря на уменьшение содержания ионов $Eu(III)$ в материалах в 5-7 раз по сравнению с исходными немодифицированными комплексами, интенсивность 4f-люминесценции сохраняется на уровне 63-72%. Квантовая эффективность полученных европийсодержащих материалов составляет 29-33%.
5. На основе аминополикарбоксилатов $Nd(III)$, $Gd(III)$, $Tb(III)$ и $Yb(III)$ и были получены материалы, излучающие в широком спектральном диапазоне вследствие наложения флуоресценции матрицы и 4f-люминесценции лантанидов.
6. В результате анализа интенсивности полос в спектрах поглощения и люминесценции ионов $Nd(III)$ и $Eu(III)$ показано, что взаимодействие неорганической матрицы с модифицированными комплексами приводит к росту асимметрии координационных узлов лантанидов и искажению геометрии их координационных полиэдров.

РАЗДЕЛ 4

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ β -ДИКЕТОНАТАМИ ЛАНТАНИДОВ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Постоянно растущее число исследований β -дикетонов и их комплексов с лантанидами объясняется интенсивно расширяющимся спектром их практического применения. Ранее эти соединения использовались в качестве перспективных экстрагентов и хелатирующих реагентов для комплексообразования с катионами металлов, а β -дикетонаты лантанидов – как активные компоненты лазерных оптических материалов и сдвигающих агентов в ЯМР-спектроскопии [136-138]. В настоящее время исследование этих соединений связано с разработкой электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED), летучих реагентов для химического осаждения из газовой фазы (CVD), катализаторов в органических реакциях. Параллельно с технологическим применением непрерывно увеличивается число работ посвящённых исследованиям лантанидсодержащих комплексов β -дикетонов в биомедицинских исследованиях, в частности в иммунофлуоресцентном анализе [139, 140]. К материалам, используемым в фотонике, лазерной оптике, в электролюминесцентных устройствах, биомедицинских маркерах предъявляются определённые требования по стабильности спектрально-люминесцентных характеристик в различных средах, механической прочности, химической инертности, электропроводности и другим характеристикам.

Одним из способов получения гибридных материалов с заданными свойствами, является золь-гель метод. Модификация исходных β -дикетонатов «якорными» триалкоксисилильными группами позволяет получать материалы, которые обладают многими преимуществами по сравнению с нековалентно-связанными системами: введение данных групп способствует увеличению растворимости комплексов; наличие пропильного фрагмента

увеличивает общую гидрофобность молекул, а ковалентное закрепление комплексов в матрице приводит к ограничению колебаний связей, что сказывается на снижении безызлучательных потерь энергии; ковалентное закрепление позволяет повысить химическую, фото- и термостабильность гибридных материалов а также улучшить их механические характеристики. В связи с этим была поставлена задача разработки оптимального способа ковалентной иммобилизации β -дикетонатов лантанидов в матрице диоксида кремния и изучение спектрально-люминесцентных свойств полученных материалов во взаимосвязи с их составом и строением.

4.1. Особенности синтеза триалкоксисилилсодержащих β -дикетонатов лантанидов

Ковалентная иммобилизация комплексных соединений в структуре диоксида кремния подразумевает введение в молекулу лиганда триалкоксисилильного фрагмента, способного к сополиконденсации с кремнийсодержащими прекурсорами в процессе золь-гель синтеза [4-6, 31-37]. Можно выделить два основных подхода к функционализации β -дикетонатов и их комплексов. Первый заключается в электрофильной атаке углеродного атома метиленовой (метиновой) группы, у которой находится «кислый» С-Н протон. Вторым методом - это функционализация с использованием реакционноспособных заместителей на периферии молекул. Недостатком второго способа является усложнение синтеза, связанное с необходимостью дополнительной модификации β -дикетонатов требуемыми группами. Поэтому присоединение через метиленовую группу является оптимальным.

Известно, что ацетилацетонаты d-металлов (Cu(II), Ni(II), Zn(II) и др.) способны к взаимодействию с органическими изоцианатами RNCO с образованием амидных производных [141-143]. Было также установлено, что трис- β -дикетонаты лантанидов способны вступать в подобные реакции с фенилизотиоцианатом в среде кипящего бензола [144]. В работах [59, 60]

впервые было проведено присоединение триэтоксисилилпропил изоцианата (TESPIC) к трис- β -дикетонатам Eu(III) и Tb(III). Синтез проводили при эквимолярном количестве изоцианата (соотношение комплекс : изоцианат = 1 : 3) в кипящем толуоле. Для предотвращения нежелательного гидролиза триэтоксисилильных групп авторы предварительно получали безводные β -дикетонаты с использованием в качестве исходных солей безводных изопророксидов. Использование дегидратированных соединений является принципиально важным, поскольку за гидролизом кремнийсодержащих фрагментов следует их преждевременная поликонденсация с образованием смеси олигомеров и выпадение осадка полимера, который не может быть использован в дальнейшем для проведения золь-гель процесса.

В данном исследовании разработан метод модификации β -дикетонатов лантанидов, в котором вместо безводных соединений применяются смешаннолигандные комплексы с нейтральным основанием – 1,10-фенантролином. Использование его в качестве «второго» лиганда позволило вытеснить молекулы воды из внутренней координационной сферы лантанида и исключить процессы гидролиза. С другой стороны, конденсированная ароматическая система лиганда является дополнительной «фотоантенной», способной передавать энергию иону лантанида, усиливая 4f-люминесцентный сигнал.

Использование смешаннолигандных комплексов потребовало увеличения соотношения комплекс:изоцианат по сравнению с [59, 60], где использовалось строго стехиометрическое соотношение (1:3). Также были увеличены температура (до 110-120°C) и время синтеза (до 12 часов). Это, вероятно, связано с возрастанием стерических препятствий при взаимодействии изоцианатной группы с β -дикетонатным фрагментом при введении молекулы фенантролина.

Методами тонкослойной хроматографии и ЯМР-спектроскопии (по уменьшению интенсивности сигнала замещаемого CO-CH-CO-протона) установлено, что оптимальное соотношение комплекс:изоцианат в синтезе

составляет 1:6. Необходимость использования избытка изоцианата связана с тем, что соединения этого класса способны к образованию ди-, три- и олигомерных продуктов, которые менее реакционноспособны, чем исходные молекулы [145]. Высказанное предположение подтверждается данными масс-спектрометрии с использованием бомбардировки быстрыми атомами (FAB). В спектрах реакционной смеси как со стехиометрическим содержанием изоцианата, так и с его избытком наблюдались интенсивные сигналы с $m/z = 423, 469, 671, 715$, которые принадлежат димерным ($[M_2+2H-CO-OEt]^+$, $[M_2+3H-CO]^+$) и тримерным ($[M_3+2H-CO-OEt]^+$, $[M_3+2H-CO]^+$) частицам, соответственно. В то же время, пик исходного изоцианата ($m/z=247$) малоинтенсивен. Следовательно, по данным масс-спектрометрии большая часть реагента в условиях синтеза находится в химически инертной форме.

Изменения, наблюдающиеся в 1H ЯМР-спектрах комплексов Lu(III) (табл. 4.1) свидетельствуют о присоединении трех кремнийсодержащих фрагментов: наблюдается исчезновение сигналов метиновых C-H протонов, которые в спектрах исходных комплексов находятся в области от 5,15 м.д. в случае комплекса ацетилацетона до 6,55 м.д. в случае дибензоилметана (рис. 4.1). Наиболее интенсивными в спектрах полученных соединений являются сигналы триэтоксисилильного заместителя: триплет при 1,11-1,23 м.д. и квартет при 3,79-3,86 м.д., принадлежащие этокси-группам, а также серия сигналов при 0,62-0,69, 1,45-1,69 и 3,06-3,23 м.д., соответствующих метиленовым группам силилпропильного фрагмента. Протоны 1,10-фенантролина проявляются в виде четырех сигналов в области 7,55-9,85 м.д., которые практически не изменяют своего положения по сравнению со спектрами исходных комплексов за исключением сигнала от двух протонов в положении 2 и 9 (соседних с атомами азота), который сдвигается в область сильных полей ($\Delta\delta=0,42-0,44$ м.д.).

Таблица 4.1

Данные ^1H -ЯМР-спектроскопии разнолигандных комплексов Lu(III)
с функционализированными β -дикетонами и 1, 10-фенантролином (CDCl_3 , 298 К)

Комплекс	Сигналы основных групп, δ , м.д.					
	Phen-H	Ar-H (<i>m</i> -, <i>n</i> -, <i>o</i> -)	-CO-CH-CO-	-CO-CH ₃	N-(CH ₂) ₃ -Si	Si-O-CH ₂ -CH ₃
Lu(Aa-Si) ₃ Phen	7,57 с 2H 7,80 с 2H 8,63 с 2H 9,18 с 2H	-	-	1,77 с 18H	0,62 т 6H 1,62 м 6H 3,23 т 6H	1,11 т 27H 3,72 кв 18H
Lu(Ba-Si) ₃ Phen	7,70-7,80 м 4H 8,22 с 2H 9,61 с 2H	7,22 т 6H 7,31 т 3H 7,68 д 6H	-	2,00 с 9H	0,63 т 6H 1,61 м 6H 3,13 м 6H	1,23 т 27H 3,82 кв 18H
Lu(Btfa-Si) ₃ Phen	8,00-8,10 м 4H 8,52-8,71 м 2H 9,13-9,43 м 2H	7,39 т 6H 7,52 т 3H 7,91 д 6H	-	-	0,69 т 6H 1,69 м 6H 3,16 м 6H	1,22 т 27H 3,86 кв 18H
Lu(Dbm-Si) ₃ Phen	7,55-7,65 м 4H 8,19 с 2H 9,81 с 2H	7,28 т 12H 7,36 т 6H 7,86 д 12H	-	-	0,64 т 6H 1,62 м 6H 3,17 м 6H	1,24 т 27H 3,83 кв 18H
Lu(Tta-Si) ₃ Phen	8,00-8,10 м 4H 8,50-8,77 м 2H 9,13-9,47 м 2H	7,13 т 3H 7,86-7,92 м 6H	-	-	0,54 т 6H 1,44 м 6H 2,95 м 6H	1,11 т 27H 3,74 кв 18H

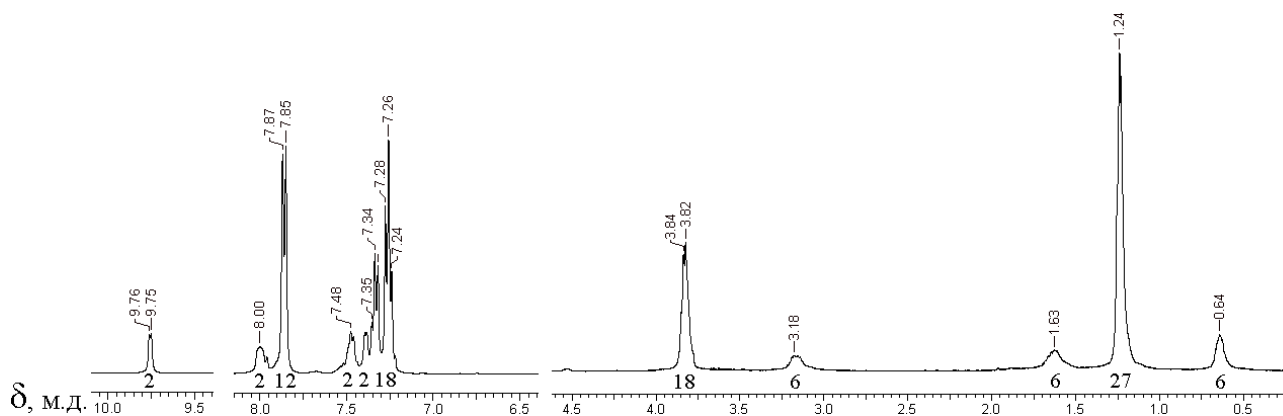


Рис. 4.1. ^1H -ЯМР-спектр $\text{Lu}(\text{Dbm-Si})\text{Phen}$ (CDCl_3)

Метод FAB-масс-спектрометрии, как и в случае аминополикарбоновых кислот, не позволил зафиксировать пики молекулярных ионов триэтоксисилилзамещённых β -дикетонатов лантанидов, что, вероятно, связано с их низкой летучестью в условиях проведения эксперимента. В то же время, в масс-спектрах отсутствовали пики, соответствующие исходным комплексам, для которых характерен отрыв одного дикетонат-аниона и 1,10-фенантролина с образованием положительно заряженных частиц $\text{LnL}_2\text{Phen}^+$ и LnL_2^+ ($\text{L} = \text{Aa}, \text{Ba}, \text{Vtfa}, \text{Tta}, \text{Dbm}$). Более того, в спектрах комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ отсутствовали сигналы с расщеплением, характерным для этого элемента, который существует в виде двух приблизительно равнораспространённых изотопов ^{151}Eu и ^{153}Eu . То есть, образующиеся продукты не способны к переходу в газовую фазу под действием бомбардировки быстрыми атомами из среды *m*-нитробензилового спирта, используемого в качестве матрицы.

В то же время, в спектрах, полученных методом электроспрей-масс-спектрометрии (ESI), наблюдались сигналы, соответствующие различным фрагментам модифицированных комплексов лантанидов (рис. 4.2). Сигналы молекулярных ионов в данном случае также зарегистрировать не удалось, однако были зафиксированы фрагменты, свидетельствующие о последовательном отрыве одного, двух и трех кремнийсодержащих заместителей, молекул 1,10-фенантролина и дикетонатного лиганда.

Формирование катионов происходило преимущественно двумя путями – через отрыв одной этокси группы с образованием катиона $R-Si(OEt)_2^+$ или через отрыв одной молекулы β -дикетона (рис. 4.3).

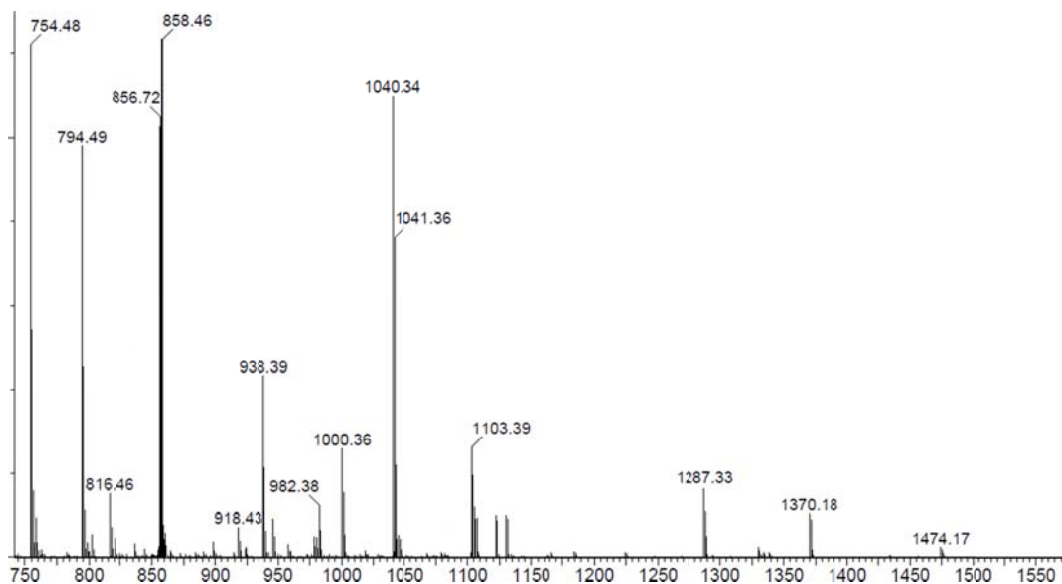


Рис. 4.2. Масс-спектр (ESI) $Lu(Ba-Si)_3Phen$ (бензол, регистрация катионов)

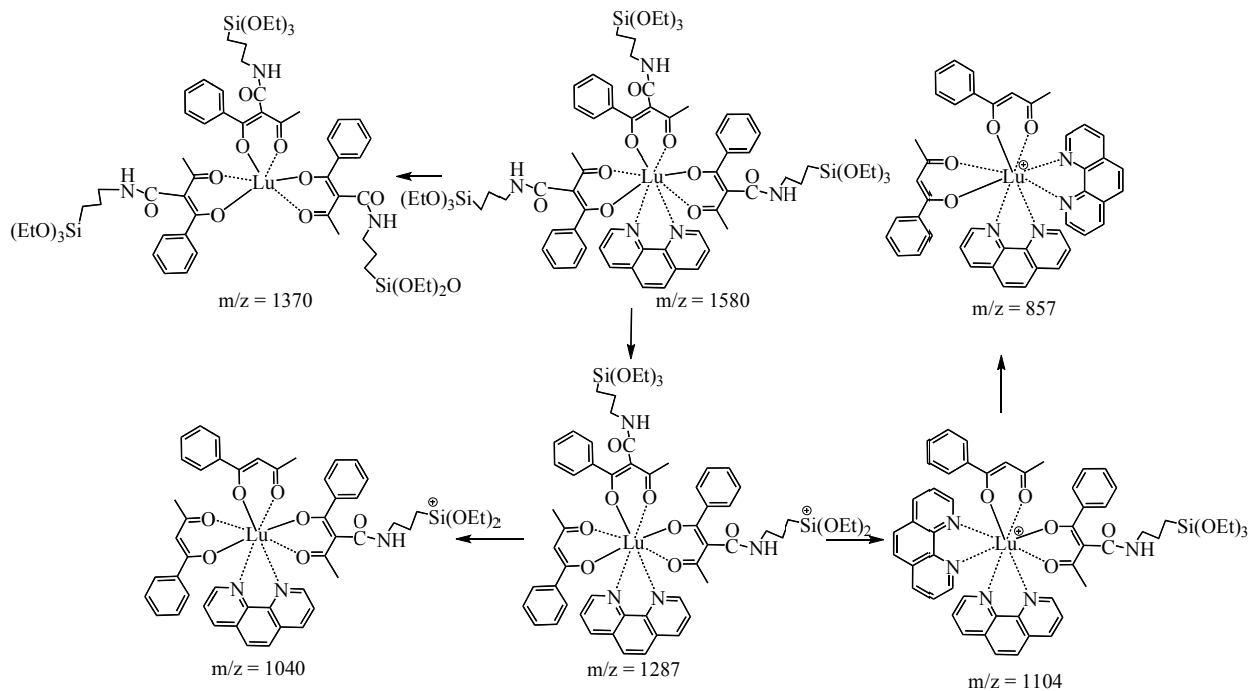


Рис. 4.3. Предполагаемая фрагментация молекул $Lu(Ba-Si)_3Phen$ в условиях регистрации ESI-масс-спектров

При этом освободившееся во внутренней координационной сфере лантанида место может быть занято оторвавшимися молекулами фенантролина. Следует отметить, что в спектрах также наблюдались и другие сигналы, которые не удалось интерпретировать. К сожалению, литературные данные о фрагментации молекул кремнийсодержащих β -дикетонатов отсутствуют. Тем не менее, все присутствующие в спектрах сигналы являются фрагментами одного и того же продукта синтеза, который в случае всех полученных комплексов проявляется в виде единственного пятна при проведении анализа методом ТСХ на пластинках Lucefol.

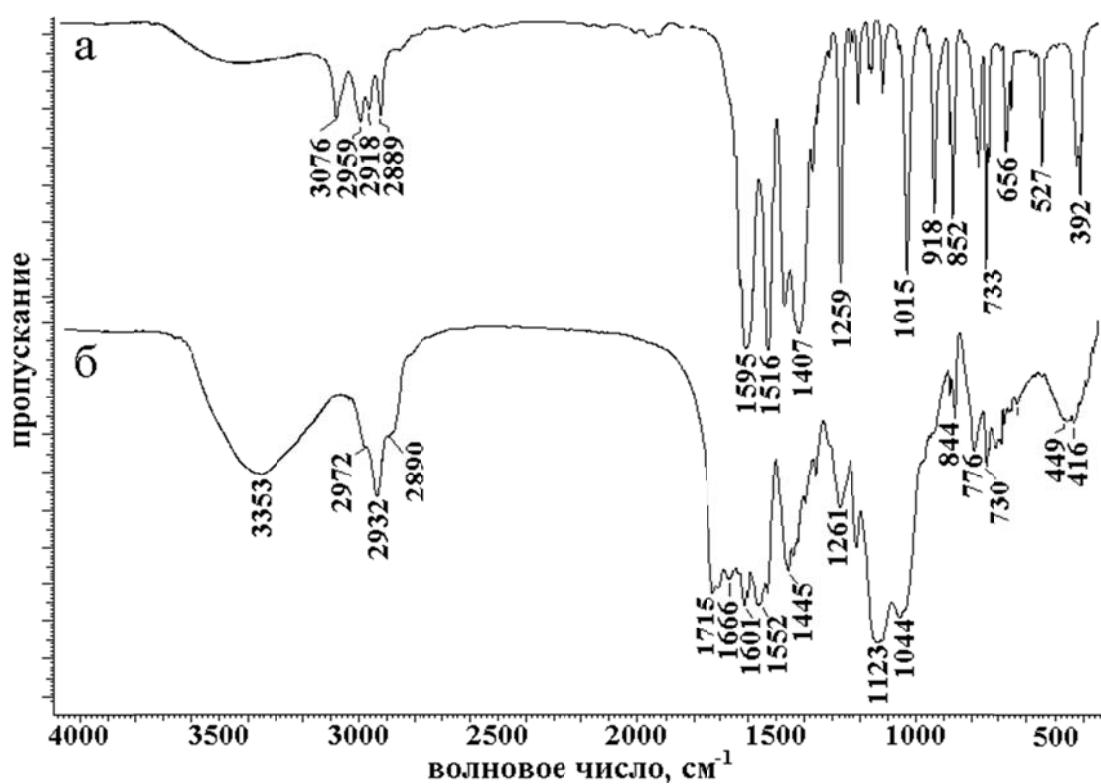


Рис. 4.4. ИК-спектры $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ (а) и $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}$ (б) в таблетках KBr.

Изменения в ИК-спектрах, наряду с данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, подтверждают образование модифицированных β -дикетонатов лантанидов. В ИК-спектрах кремнийсодержащих соединений появляются полосы при $955\text{--}958\text{ см}^{-1}$ и $1028\text{--}1123\text{ см}^{-1}$, которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si-O, соответственно, и полоса деформационных колебаний Si-O-Si (449 см^{-1} , рис. 4.4). В то же время, отсутствуют колебания изоцианатной группы при

2271 cm^{-1} . Кроме того, в спектре появляется широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{N-H}) = 3353 \text{ cm}^{-1}$. Сигналы колебаний метинового CO-CH-CO протона при 3060-3092 cm^{-1} исчезают, что подтверждает его замещение. Колебания при 1715 и 1552 cm^{-1} являются характерными для вторичной амидной группы. Остальные сигналы в области 1600-1700 cm^{-1} относятся к дикарбонильным фрагментам.

Данные методов элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР- и ИК-спектроскопии позволяют заключить, что в полученных соединениях, аналогично исходным комплексам, ион лантанида связан с тремя молекулами β -дикетонатного лиганда, функционализированного триэтоксисилилпропильной группой, и одной молекулой 1,10-фенантролина. Координационная сфера лантанида формируется шестью атомами кислорода и двумя атомами азота с реализацией КЧ=8. На рис. 4.5 приведены кристаллическая структура $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ и структура кремнийсодержащего комплекса, оптимизированная методом ММ⁺ в программе Hyperchem 8.0 (атомы водорода не показаны). Полученные из оптимизированной структуры длины связей Eu-O и значения углов O-Eu-O достаточно близки к полученным методом РСА. Это позволяет предположить, что координационный полиэдр кремнийсодержащих комплексов аналогичен исходным соединениям и представляет собой искаженную квадратную антипризму. Кроме того, оптимизированные структуры показали, что амидный фрагмент не участвует в сопряжении с π -системой лиганда, так как его плоскость повернута более чем на 30° по отношению к плоскости β -дикетона. Этот поворот, вероятно, связан с отталкиванием, возникающем между N- и O-атомами амидного фрагмента и H-атомами метильных групп ацетилацетона. В случае же остальных дикетонов это отталкивание должно значительно усилиться, что отражается на повышении значения указанного угла до 80-90°. Подобное поведение заместителя позволяет сделать предположение о его крайне низком влиянии на спектрально-люминесцентные свойства, так как он будет проявлять лишь отрицательный индуктивный

эффект, но не оказывать значительного влияния на π -систему дикетона, π - π^* переходы которой играют первостепенную роль в процессах поглощения, молекулярной люминесценции и переноса энергии на ион лантанида.

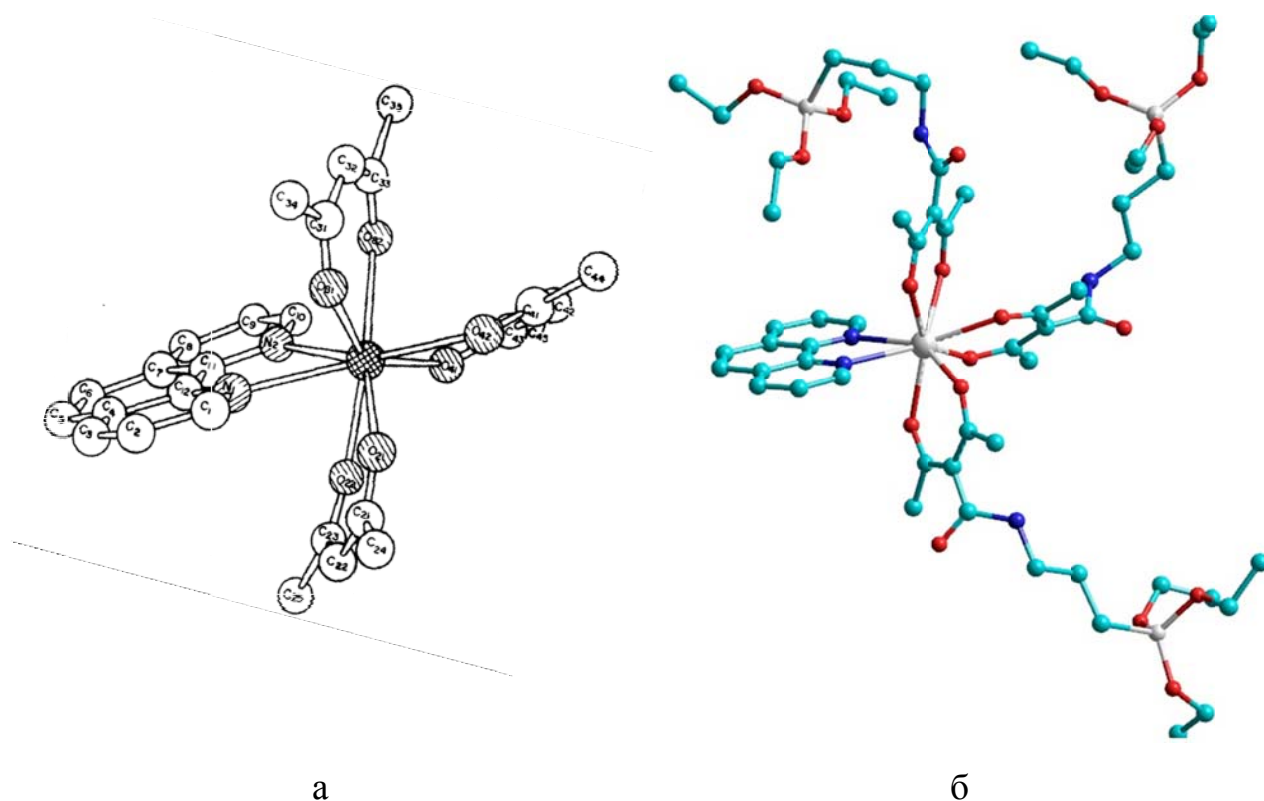


Рис. 4.5. Кристаллическая структура $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ [146] (а) и структура $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}$, оптимизированная методом MM^+ (б)

Все модифицированные β -дикетонаты хорошо растворимы в органических растворителях, что затрудняет их выделение. В то же время, это является их преимуществом при получении гибридных материалов, поскольку позволяет использовать более широкий круг систем растворителей для золь-гель процесса. Данные соединения, как и в случае комплексов с кремнийсодержащими АПК, не образуют кристаллы при упаривании их растворов, а формируют прозрачные прочные пленки. Эта особенность позволяет рассматривать их как соединения, перспективные для создания органических светоизлучающих диодов а также светопреобразующих пленок сельскохозяйственного назначения, пленок для солнечных панелей, люминесцентных солнечных концентраторов и т.д.

4.2. Характеристика спектров люминесценции модифицированных β -дикетонатов лантанидов

Для определения энергий синглетных и триплетных уровней в полученных системах были исследованы спектры флуоресценции и фосфоресценции гадолинийсодержащих комплексов и материалов (рис. 4.6). Установлено, что синглетные и триплетные уровни $Gd(Aa)_3Phen$ и $Gd(Ba)_3Phen$ находятся в области $22900-23300\text{ см}^{-1}$ и $20400-20650\text{ см}^{-1}$, соответственно (табл. 4.2). Модификация комплексов кремнийсодержащими заместителями приводит к понижению возбуждённых уровней на $200-300\text{ см}^{-1}$, вероятно, вследствие увеличения степени делокализации электронной плотности в молекуле лиганда.

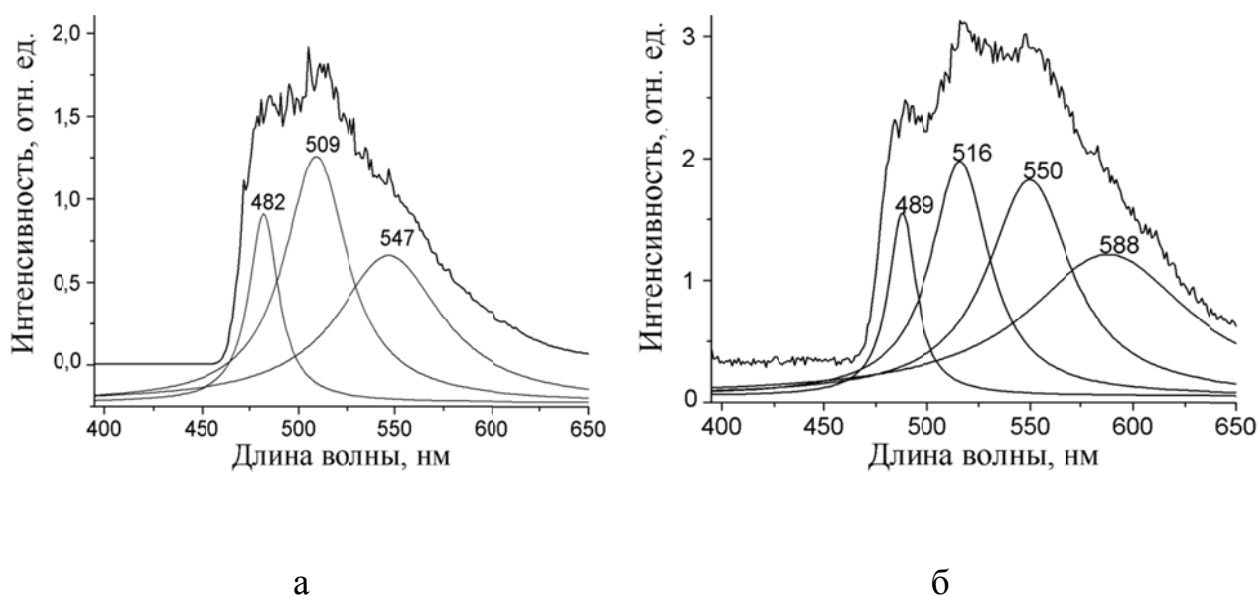


Рис. 4.6. Спектры фосфоресценции $Gd(Ba-Si)_3Phen$ (а) и $Gd(Ba-Si)_3Phen/SiO_2$ (б) с разложением на гауссовы компоненты ($T = 77\text{ К}$)

Таким образом, энергетический зазор между триплетными уровнями и возбужденными уровнями иона $Eu(III)$ (17270 см^{-1} (5D_0) и 19020 см^{-1} (5D_1)) составляет приблизительно $2900-3300\text{ см}^{-1}$ и $1380-1630\text{ см}^{-1}$, соответственно, что в первом случае является оптимальным для эффективного внутримолекулярного переноса энергии.

Спектрально-люминесцентные характеристики Gd-содержащих комплексов и материалов

комплекс/материал	λ_p , нм	E_S , см^{-1}	E_T , см^{-1}	ΔE , см^{-1}
Gd(Aa-Si) ₃ Phen	475	23160	21050	2110
Gd(Ba-Si) ₃ Phen	482	23140	20750	2390
Gd(Dbm-Si) ₃ Phen	515	22350	19420	2930
Gd(Btfa-Si) ₃ Phen	494	23030	20240	2790
Gd(Tta-Si) ₃ Phen	503	22770	19880	2890
Gd(Aa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	478	22980	20920	2060
Gd(Ba-Si) ₃ Phen/SiO ₂	489	23310	20450	2860
Gd(Dbm-Si) ₃ Phen/SiO ₂	517	22090	19340	2750
Gd(Btfa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	496	22860	20160	2700
Gd(Tta-Si) ₃ Phen/SiO ₂	509	22590	19650	2940

Спектры возбуждения 4f-люминесценции исходных комплексов европия состоят из широких полос в УФ-области (250-370 нм), в которой происходит возбуждение как органических лигандов, так и самого иона европия (переходы $^7F_0 \rightarrow ^5L_6, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$, рис. 4.7, а, 1). В спектрах возбуждения модифицированных комплексов наблюдается снижение интенсивности f-f-полос, а также гипсохромное смещение и структурирование с появлением компонент при 270-274 нм и 290-292 нм, относящихся к переходам органической части комплекса, функционализированной триэтоксисилильными фрагментами (рис. 4.7, а, 2).

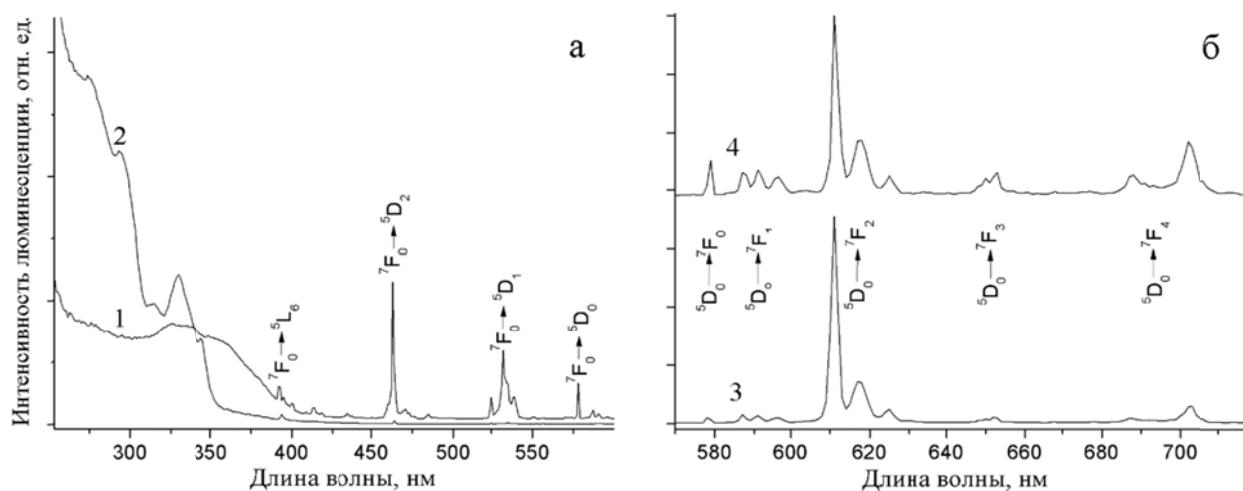


Рис. 4.7. Спектры возбуждения (а) и 4f-люминесценции (б) $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ (1 и 3) и $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}$ (2 и 4) при 298 К.

В спектрах люминесценции модифицированных комплексов наблюдаются характерные полосы с максимумами в области 579, 588-596, 610-625, 650, 687-705 нм, соответствующие переходам с возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на подуровни основного мультиплета $^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) (рис. 4.7, б). При этом в спектрах исходных и модифицированных комплексов полоса сверхчувствительного перехода ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) расщеплена на три компоненты с $\lambda_{\text{макс.}} = 611, 616-618$ и 624 нм. В спектре комплекса $\text{Eu}(\text{AA-Si})_3\text{Phen}$ (рис. 4.7, б, 4) по сравнению с исходным происходит уменьшение вклада основного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Соотношение интенсивностей электро-дипольного и магнитно-дипольного переходов $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ для ацетилацетоната уменьшается с 10,1 до 8,9 (табл. 4.3), что связано с уменьшением вероятности излучательных переходов (A_r). В то же время, в случае комплексов с бензоилацетоном наблюдается некоторое повышение соотношения $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ и вероятности A_r при введении кремнийсодержащих заместителей. Возможно, такие отличия объясняются наличием бензольных колец, которые экранируют излучающий центр от воздействия периферийных заместителей.

Таблица 4.3

Спектрально-люминесцентные свойства разнолигандных комплексов Eu(III) с β -дикетонами и 1,10-фенантролином

Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	η	A_{r} , с^{-1}	τ_{exp} , мкс	A_{tot} , с^{-1}	A_{nr} , с^{-1}	Φ_{Ln} , %	I_{rel} , %
Eu(Aa) ₃ Phen	325	10,1	722	775	1290	568	56	27
Eu(Aa-Si) ₃ Phen	274	8,9	582	1100	909	327	64	68
Eu(Ba) ₃ Phen	362	12,6	869	703	1422	553	61	63
Eu(Ba-Si) ₃ Phen	363	12,9	1026	691	1447	421	71	41
Eu(Dbm) ₃ Phen	362	15,0	960	639	1564	548	65	85
Eu(Dbm-Si) ₃ Phen	362	15,2	1003	654	1529	526	73	80
Eu(Btfa) ₃ Phen	365	14,6	889	907	1103	214	82	91
Eu(Btfa-Si) ₃ Phen	365	14,8	947	686	1458	452	88	84
Eu(Tta) ₃ Phen	360	15,2	945	1007	993	48	95	100
Eu(Tta-Si) ₃ Phen	360	15,5	991	811	1233	357	97	85

$$\eta = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$$

При замораживании до 77К происходит характерное для разнолигандных β -дикетонатов лантанидов расщепление полос люминесценции, что, согласно литературным данным [147], подтверждает реализацию координационного числа 8 ионом лантанида с образованием координационного полиэдра в виде искаженной квадратной антипризмы для всех исследуемых соединений.

4.3. Характеристика гибридных материалов, содержащих β -дикетонаты лантанидов

4.3.1. Физико-химические свойства гибридных материалов

Результаты исследований, проведенные на примере $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}$, показали, что в материалах, полученных как из реакционной среды, так и через стадию выделения комплекса, люминесцентные характеристики практически не изменяются. Поэтому дальнейшее получение материалов проводили без выделения модифицированных комплексов в твердом виде: оксидол отгоняли из реакционной смеси, а продукт растворяли в подходящем количестве ДМФА для проведения золь-гель процесса.

В ИК-спектре диоксида кремния, который получен по методике, аналогичной той, которая использовалась для гибридных материалов, но без добавления комплекса лантанида, присутствуют следующие полосы: деформационные колебания связей O-Si-O и Si-O-Si проявляются в виде сигналов при 468 и 799 см^{-1} , соответственно; симметричные и асимметричные колебания связей Si-O-Si – при 970 и 1088 см^{-1} . Кроме того, оставшиеся в структуре силикагеля гидроксильные группы, которые по стерическим причинам не подверглись дегидратации, приводят к возникновению полосы при 1639 см^{-1} (деформационные колебания Si-OH) и широкой полосы при 3459 см^{-1} (валентные колебания O-H). ИК-спектры готовых материалов содержат сигналы неорганической матрицы и комплекса. При

этом положение полос β -дикетоната не претерпевает существенных изменений, что подтверждает сохранение строения комплекса в материале.

Микрофотографии образцов (рис. 4.8) свидетельствуют о том, что после механического измельчения материалы состоят из частиц неправильной формы с размерами до 10 мкм.

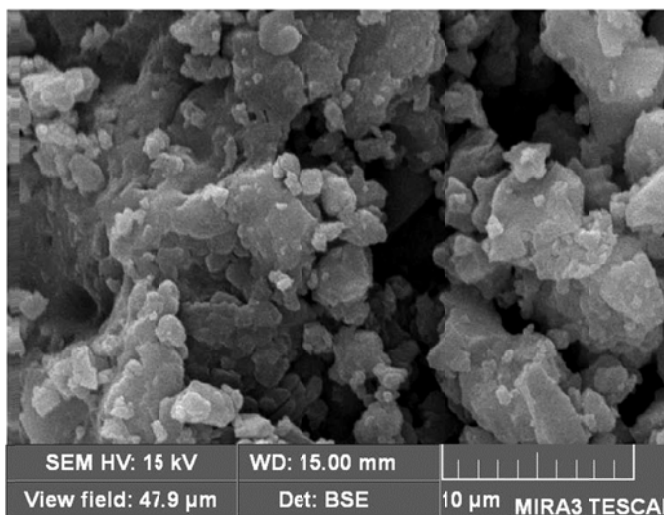


Рис. 4.8. Электронная фотография (SEM) образца $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$

На рис. 4.9 представлены термограммы гибридных материалов с ковалентно и нековалентно закрепленным $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ (2 % мол.), полученные при нагревании до 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{сек}$. Прежде всего, стоит отметить, что на термограммах отсутствуют четко выраженные участки, соответствующие тому или иному процессу. Это объясняется действием неорганической матрицы, которое приводит к значительному расширению температурного диапазона, в котором происходит каждый отдельный процесс, по сравнению с исходными комплексами. Если на термограмме $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (рис. 4.9, а) можно различить два основных этапа потери массы – от 20 до 290°C (удаление адсорбированной воды и органических растворителей, дегидратация силанольных групп поверхности) и от 290 до 800°C (разложение комплекса до карбоната, оксикарбоната и оксида европия), то в случае ковалентно закрепленного комплекса (рис. 4.9, б) эти участки на кривой ТГ практически неразличимы и могут быть разделены только с помощью кривых ДТГ и ДТА.

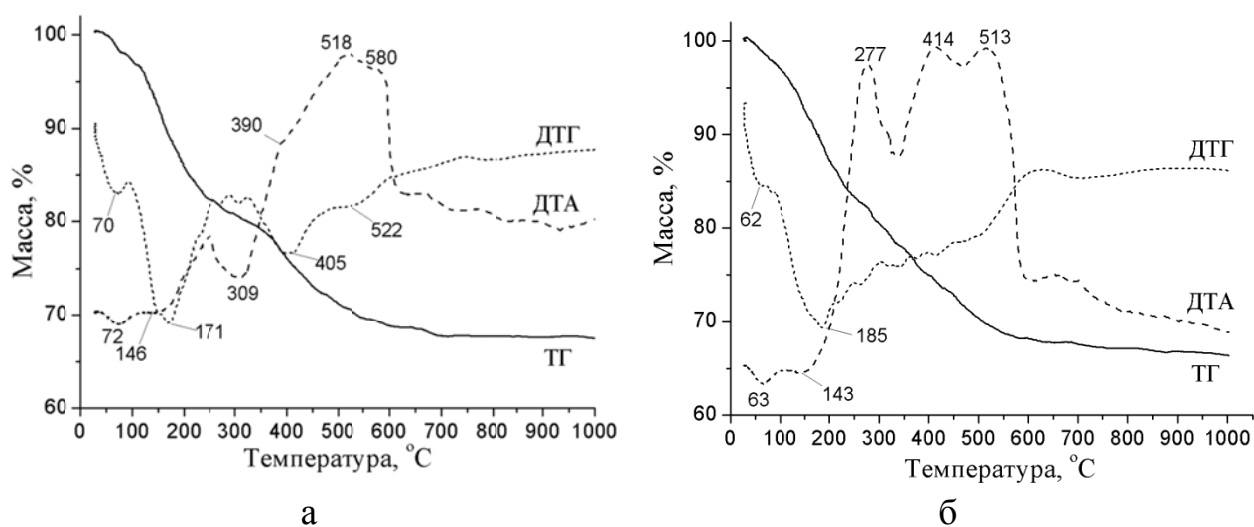


Рис. 4.9. Термограммы образцов $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (а) и $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (б) с содержанием комплекса 2 % мол.

В первом случае на кривой ДТГ можно различить максимумы потери массы при 70, 171, 405 и 522 °С, первые два из которых можно отнести к удалению адсорбированных молекул растворителей и дегидратации, соответственно, а вторые – к разложению комплекса. Это предположение может быть подтверждено исходя из кривой ДТА, на которой наблюдается эндоэффект при 72 и 146 °С (энергия затрачивается на разрыв водородных связей и прочих взаимодействий с поверхностью материалов), а при 350-600 °С – экзоэффект, связанный с окислением органических молекул. Во втором случае на кривой ДТГ отчетливо наблюдаются только максимумы при 62 и 185 °С, в то время как в области 300-600 °С потеря массы происходит более равномерно, что связано с влиянием ковалентного закрепления. На кривой ДТА наблюдается экзоэффект при 277 °С, который, по видимому, связан с наличием кремнийсодержащего заместителя в молекулах комплексов. Вероятнее всего, на данном этапе происходит окисление амидной связи между фрагментом β -дикетона и кремнийсодержащим заместителем. Последующие экзоэффекты при 414 и 513 °С, вероятно, характеризуют процессы, которые происходят в случае нековалентно закрепленного комплекса при 518 и 580 °С.

Таблица 4.4

Термическое превращение гибридных материалов,
содержащих β -дикетонаты Eu(III)

Материал	удаление воды и орг. раст-лей, дегидратация пов-ти, (экспер.)	разложение ком-са (экспер.)	разложение ком-са (расчет.)	общая потеря массы (экспер.)
Eu(Aa) ₃ Phen/SiO ₂	17,8 % 20-290 °C	10,9 % 290-700 °C	10,3 %	28,7 %
Eu(Aa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	16,8 % 20-290 °C	13,6 % 200-800 °C	13,1 %	30,4 %
Eu(Ba) ₃ Phen/SiO ₂	18,1 % 20-290 °C	14,0 % 290-700 °C	13,8 %	32,1 %
Eu(Ba-Si) ₃ Phen/SiO ₂	16,6 % 20-290 °C	17,2 % 200-800 °C	16,3 %	33,8 %
Eu(Dbм) ₃ Phen/SiO ₂	17,5 % 20-290 °C	17,9 % 290-700 °C	17,0 %	35,3 %
Eu(Dbм-Si) ₃ Phen/SiO ₂	16,4 % 20-290 °C	19,9 % 200-800 °C	19,2 %	36,3 %

В табл. 4.4 представлены значения потери массы при дегидратации, разложении комплексов и образующегося карбоната Eu(III) вплоть до Eu₂O₃. Как видно из таблицы, экспериментальные и расчетные значения для процесса разложения хорошо согласуются. Расчет проводили на основании массы навески образца и количества использованного в синтезе комплекса по формуле: $[m(\text{комплекса}) - m(\text{Eu}_2\text{O}_3)] \cdot 100\% / m(\text{образца})$. Суммарное содержание адсорбированной и химически связанной (в виде Si-OH групп) воды составляет 16,4-18,1%, причем в случае наличия ковалентного закрепления оно ниже на 1,0-1,5%, что может быть связано с возросшей гидрофобностью этих материалов. Потеря массы при окислении органической составляющей увеличивается на 2,0-3,2 % при введении кремнийсодержащего заместителя. Общая потеря массы для материалов, содержащих разнолигандные ацетилацетонаты, бензоилацетонаты и дибензоилметанаты Eu(III), лежит в пределах 28,7-36,3 %. Конечный продукт прокаливания представляет собой аморфный диоксид кремния, допированный Eu₂O₃.

4.3.2. 4f-Люминесценция гибридных материалов, содержащих ковалентно и нековалентно иммобилизованные β -дикетонаты Ln(III)

Спектры возбуждения 4f-люминесценции ионов Eu(III) в гибридных материалах аналогичны исходным модифицированным комплексам. Спектры Eu(Aa)₃Phen/SiO₂ и Eu(Aa-Si)₃Phen/SiO₂ состоят из интенсивных полос в области 250-300 нм и полос при 330 и 345 нм с меньшей интенсивностью (рис. 4.10, а). Аналогичные спектры были получены ранее для материалов с нековалентно иммобилизованными Eu(Aa)₃Phen и Eu(Ba)₃Phen [148]. Вероятно, полосы в области 250-300 нм соответствуют $\pi\pi^*$ -переходам в молекуле 1,10-фенантролина. Подтверждением этого является тот факт, что они наблюдаются во всех изученных материалах независимо от способа иммобилизации в неорганической матрице и типа β -дикетона. Кроме того, положение максимумов (270 и 290 нм) совпадает с максимумами в спектрах поглощения, обусловленными молекулами 1,10-фенантролина [149].

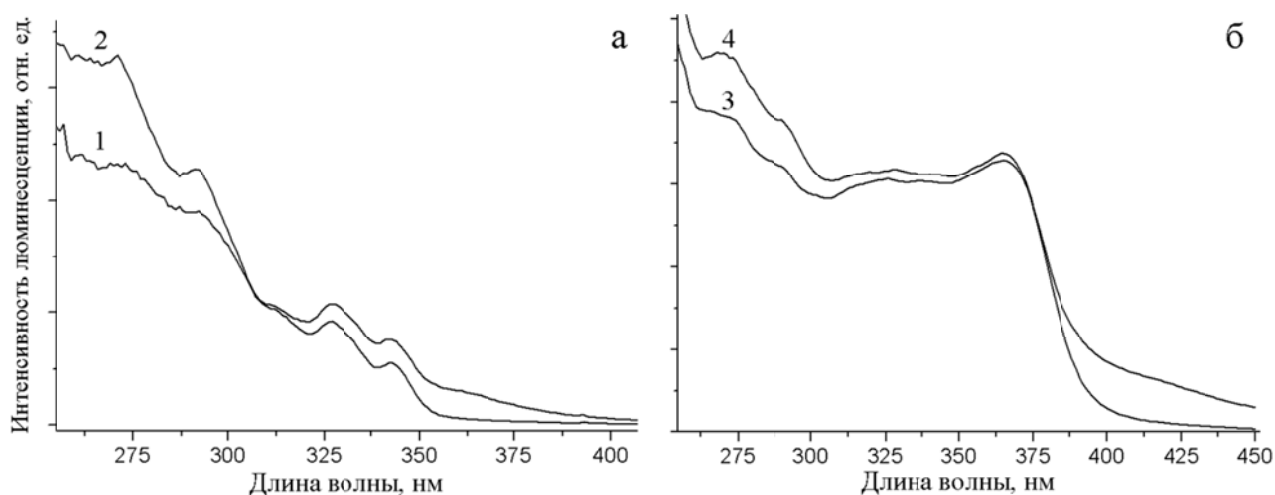


Рис. 4.10. Спектры возбуждения Eu(Aa)₃Phen/SiO₂ (1), Eu(Aa-Si)₃Phen/SiO₂ (2) (а) и Eu(Ba)₃Phen/SiO₂ (3), Eu(Ba-Si)₃Phen/SiO₂ (4) (б) при 298 К

В спектрах Eu(Ba)₃Phen/SiO₂ и Eu(Ba-Si)₃Phen/SiO₂ также присутствуют полосы поглощения 1,10-фенантролина, но более интенсивными являются

полосы в области 300-380 нм (рис. 4.10, б). Подобные спектры возбуждения характерны также для остальных комплексов. Группа полос в длинноволновой области (300-430 нм), вероятно, соответствует π^* -переходам органических лигандов и процессу переноса заряда Eu-O [149]. Их интенсивность по сравнению с полосами в коротковолновой области возрастает в ряду $Aa < Ba < Btfa < Tta < Dbm$, то есть наблюдается прямая зависимость от количества ароматических фрагментов в молекуле β -дикетона.

В спектрах 4f-люминесценции силикагелей, содержащих ковалентно и нековалентно иммобилизированные β -дикетонаты европия, происходит значительное уширение линий по сравнению с исходными соединениями (рис. 4.11). Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с различным окружением молекул комплекса, а именно, расположением в пространстве функциональных групп неорганической матрицы – силоксановых и силанольных, размерами сформированной полости, которую занимает комплекс, и количеством адсорбированных молекул растворителей, находящихся внутри данных полостей. Такие изменения силоксановой матрицы во время сушки геля могут приводить к некоторой деформации координирующих лигандов и смещению его донорных атомов с равновесного положения.

Уширение полос в спектрах 4f-люминесценции органо-неорганических материалов по сравнению с исходными комплексами, наблюдаемое вследствие смещения донорных атомов, является неоднородным. Замораживание образцов силикагелей до 77К не позволило получить более разрешенные спектры, что подтверждает существование неоднородного уширения. Указанные различия в локальном окружении затрагивают внешнюю координационную сферу, однако координационный узел β -дикетонатов европия сохраняется при переходе от комплексов к материалам.

Для образцов силикагелей с нековалентно закрепленными комплексами наблюдаются визуальные различия: во время сушки образцы с содержанием комплекса больше некоторого порогового значения, изначально прозрачные и гомогенные, становятся мутными, а концу сушки – «рыхлыми» с нарушением их стеклообразного вида. Для $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ это значение составило 0,5 % мол., для $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{Phen}$ – 0,25 % мол.; в случае $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ помутнения не происходило, т.е. образцы с ковалентным и нековалентным закреплением этого соединения выглядят идентично. Предположительно, это связано с разделением фаз вследствие малой растворимости комплексов в полярной матрице диоксида кремния. Подтверждением этого является то, что значения предельного содержания уменьшаются с увеличением гидрофобности комплексов в ряду лигандов Aa-Ba-Dbm. Более подробно проанализировать данное явление позволило изучение спектров и кинетики затухания люминесценции, зависимости интенсивности люминесценции от содержания комплекса.

Следует отметить, что в спектрах люминесценции гибридных материалов с содержанием $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ 2 % мол. (рис. 4.11, а) наблюдается более существенное уширение полос по сравнению с $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ (рис. 4.11, б). При этом для первых соотношение сигналов $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ уменьшается практически в два раза по сравнению исходными комплексами, а именно, до 5,6-6,0 (табл. 4.5). Для бензоилацетонатов данное соотношение практически не изменяется при переходе от комплекса к материалу с нековалентным закреплением и составляет 11,2-13,1. Данное различие в спектрах материалов с высоким содержанием нековалентно закрепленных комплексов $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ было описано ранее, однако его причина не обсуждалась [148].

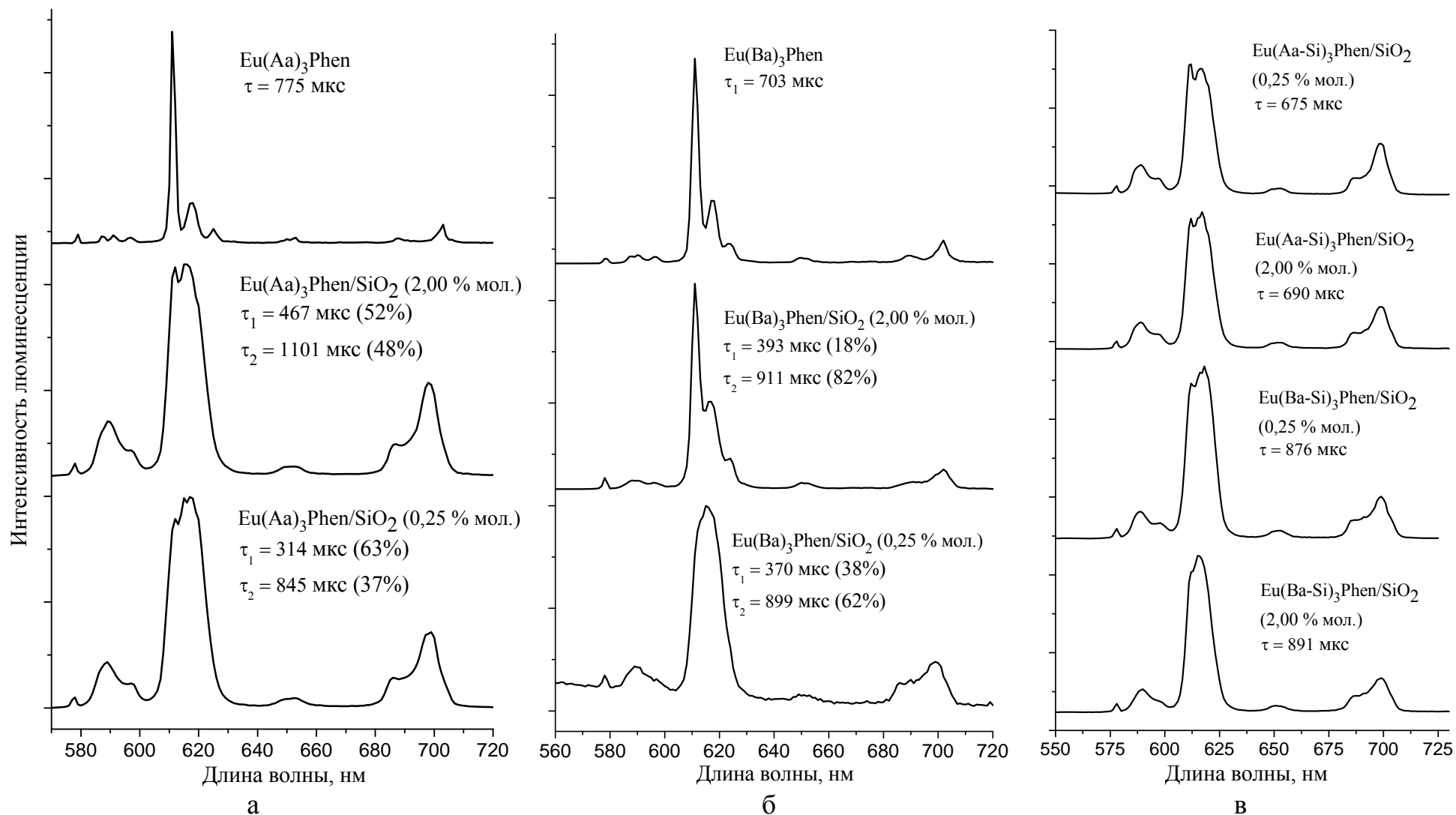


Рис. 4.11. Спектры 4f-люминесценции и время жизни возбужденного состояния гибридных материалов с нековалентно закрепленными Eu(Aa)₃Phen (а), Eu(Ba)₃Phen (б) и ковалентно закрепленными комплексами Eu(III) (в)

Таблица 4.5

Спектрально-люминесцентные свойства гибридных материалов, содержащих ковалентно и нековалентно закрепленные β -дикетонаты Eu(III)

Материал (содержание ком-са 2 % мол.)	$\lambda_{\text{возб,}} \text{ нм}$	η	$A_{F_2}, \text{ с}^{-1}$	$\tau_{\text{exp,}} \text{ мкс}$	$A_{\text{tot,}} \text{ с}^{-1}$	$A_{\text{nr,}} \text{ с}^{-1}$	$\Phi_{\text{Ln}}, \%$	$\Phi_{\text{ET}}, \%$	$\Phi_{\text{tot}}, \%$	$I_{\text{rel}}, \%$	$\omega(\text{Eu}), \%$
Eu(Aa) ₃ Phen/SiO ₂	271	5,6	440	724	1381	941	32	75	24	21	3,95
Eu(Aa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	272	6,0	459	690	1449	990	34	76	26	24	3,56
Eu(Ba) ₃ Phen/SiO ₂	365	13,1	883	882	1134	251	64	76	49	43	3,72
Eu(Ba-Si) ₃ Phen/SiO ₂	365	11,2	753	891	1122	69	67	78	52	46	3,30
Eu(Dbм) ₃ Phen/SiO ₂	355	16,3	1033	892	1121	88	92	55	51	49	3,56
Eu(Dbм-Si) ₃ Phen/SiO ₂	361	15,8	995	970	1031	36	97	52	50	51	3,34
Eu(Btfa) ₃ Phen/SiO ₂	366	14,6	861	930	1075	214	80	66	54	52	3,52
Eu(Btfa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	366	14,2	813	1009	991	178	82	69	57	54	3,27
Eu(Tta) ₃ Phen/SiO ₂	362	12,8	849	870	1149	300	74	74	55	61	3,52
Eu(Tta-Si) ₃ Phen/SiO ₂	362	13,8	896	913	1095	199	83	70	58	63	3,36

$$\eta = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$$

Значения Φ_{tot} получены при $\lambda_{\text{возб}} = 254 \text{ нм}$

Для материалов с более низким содержанием нековалентно закрепленных комплексов (0,25 % мол.), не превышающем указанного ранее порога, характерно подобное поведение: их спектры люминесценции значительно уширены, а соотношение $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ во всех случаях снижается более чем в 2 раза. Наблюдаемые различия можно объяснить неравномерностью распределения нековалентно закрепленных комплексов: часть их распределена в матрице диоксида кремния, а часть сконцентрирована в порах, которые образуются в процессе сушки гелей. При сушке некоторая доля молекул может свободно перемещаться в структуре геля и переноситься потоками низкомолекулярных растворителей из объема материала в поры. Можно предположить, что с повышением содержания комплексов эта доля повышается в тех случаях, если растворимость комплексов в материале невелика.

Кинетика затухания люминесценции Eu(III) для всех материалов с нековалентным закреплением может быть удовлетворительно описана биэкспоненциальной зависимостью. Время жизни короткоживущей компоненты составляет 300-500 мкс, долгоживущей – 800-1200 мкс. Как видно из рис. 4.11 (б), спектр $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (2 % мол.) похож на спектр исходного комплекса. Такое же поведение характерно для комплексов Dbm , Vtfa и Tta . Вероятно, сходство спектров связано с тем, что большая часть комплексов в них находится в агрегированном виде. Для таких систем относительный вклад долгоживущей компоненты в интенсивность люминесценции составляет более 80%. Для материалов с низким содержанием комплексов независимо от типа лиганда наблюдается значительное уширение полос, что отличает их от исходных соединений. Вероятно, такие уширенные спектры характерны для неагрегированных частиц, находящихся в окружении силоксановой матрицы. Несмотря на это, даже при низком содержании, судя по биэкспоненциальной зависимости, в материалах присутствуют как минимум два типа излучающих центров, хотя

относительный вклад долгоживущей компоненты, которая может соответствовать агрегированным частицам, не превышает 50%.

Для материалов с ковалентно закрепленными комплексами независимо от их содержания и типа лиганда характерна моноэкспоненциальная зависимость кинетики затухания люминесценции (время жизни лежит в пределах 690-1010 мкс). Для всех систем данного рода наблюдаются неоднородно уширенные спектры люминесценции, которые при замораживании до 77К практически не претерпевают изменений. Это свидетельствует о том, что ковалентное закрепление способствует равномерному распределению излучающих центров даже при высоком содержании активного компонента.

В отличие от гибридных материалов, содержащих аминополикарбонилаты Eu(III) , для которых характерна линейная зависимость интенсивности люминесценции от содержания комплекса и постоянное значение времени жизни, поведение систем на основе β -дикетонатов более сложное. Полученные для нековалентно связанных систем зависимости (рис. 4.12) характеризуются наличием точки перегиба на кривой, в которой начинается нарушение стеклообразной структуры образцов, после чего они превращаются в порошки.

Область линейной зависимости интенсивности люминесценции от молярной доли $\text{Eu(Aa)}_3\text{Phen}$ в материале наблюдается от 0 до 0,25%. При дальнейшем повышении концентрации (0,5-1,5 % мол.) не наблюдается заметного изменения интенсивности люминесценции. Повышение концентрации до 2 % мол. приводит к тому, что в случае материалов, содержащих нековалентно закреплённый комплекс наблюдается концентрационное тушение. Вероятно, при возрастании содержания комплексов взаимодействие между ними приводит к росту безызлучательных потерь энергии. Для $\text{Eu(Aa)}_3\text{Phen}$ излома не наблюдается, что соответствует внешнему виду прозрачных гомогенных образцов.

Подобная форма кривой характерна также и для Ва и Dbm, однако в более «сжатом» виде, после которой наблюдается перелом и далее зависимость принимает форму, близкую к линейной. Точки перегиба соответствуют системам с содержанием $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ 1,0 % мол. и $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{Phen}$ 0,2 % мол.

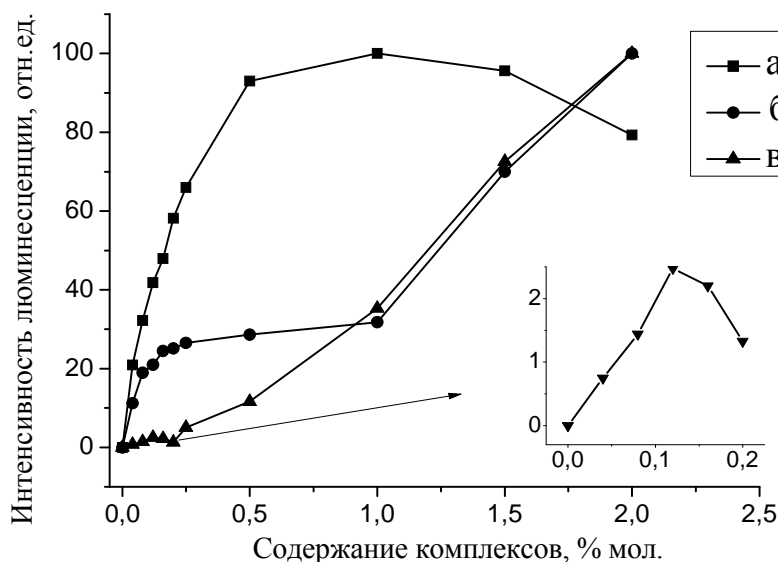


Рис. 4.12. Зависимость интенсивности 4f-люминесценции гибридных материалов от содержания нековалентно закрепленных комплексов: $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ (а), $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ (б), $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{Phen}$ (в)

В случае модифицированных комплексов все кривые похожи на кривую, полученную для нековалентно закрепленного $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ (рис. 4.13). Вероятно, это связано с более равномерным распределением комплексов в полученных материалах за счёт наличия кремнийсодержащего заместителя, который, согласно литературным данным, участвует в процессах гидролиза и сополиконденсации с тетраэтилортосиликатом и впоследствии встраивается в неорганическую матрицу. Ковалентное закрепление не позволяет молекулам комплексов смещаться со своего положения во время сушки, в связи с чем они не образуют агрегатов и не скапливаются в образующихся порах.

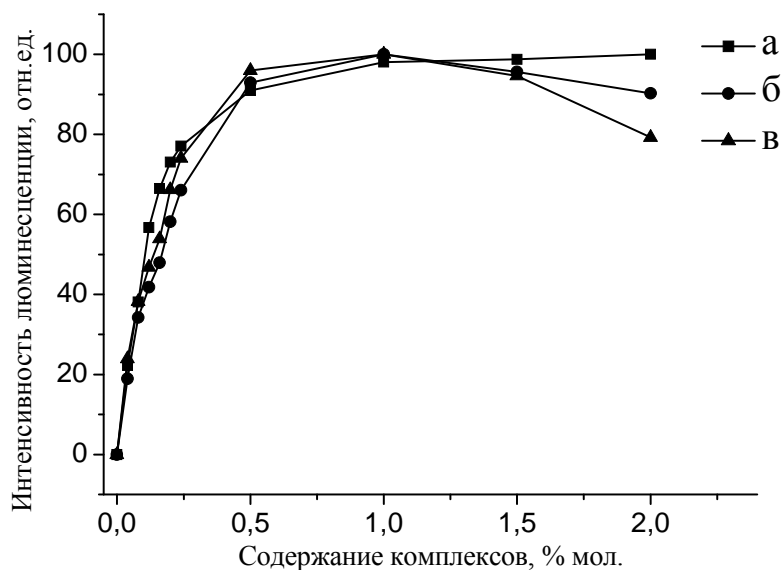


Рис. 4.13. Зависимость интенсивности 4f-люминесценции гибридных материалов от содержания ковалентно закрепленных комплексов: $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}$ (а), $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}$ (б), $\text{Eu}(\text{Dbm-Si})_3\text{Phen}$ (в)

С целью установить возможность кристаллизации комплексов в нековалентно-связанных системах были зарегистрированы дифрактограммы гибридных материалов (рис. 4.14). Однако независимо от типа закрепления и типа комплекса были получены практически идентичные дифрактограммы. Как видно из рисунка, даже в случае материалов с нековалентным закреплением рефлексы, соответствующие кристаллическим комплексам, отсутствуют. Это свидетельствует о том, что если при достижении указанного «предельного» содержания комплекса помутнение образцов гибридных материалов происходит вследствие разделения фаз, то, вероятно, оно происходит с выделением фазы комплекса в аморфном виде. С другой стороны, рефлексы от небольшого количества кристаллического комплекса могут маскироваться более интенсивной диффузной полосой матрицы.

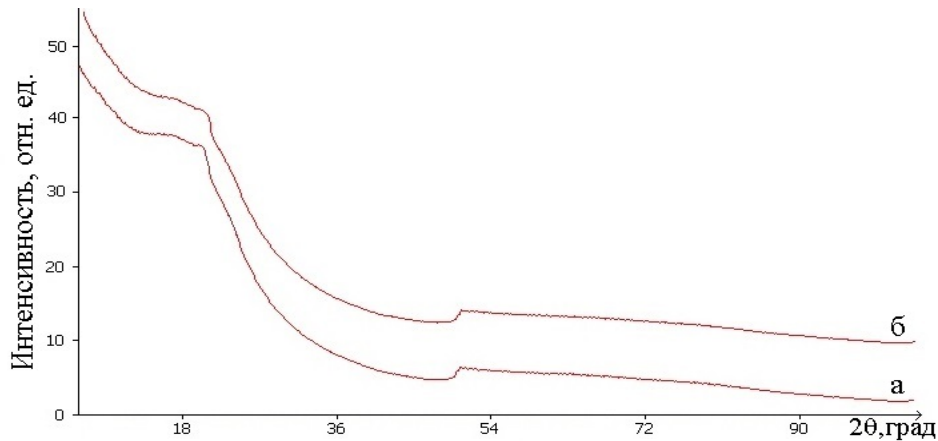


Рис. 4.14. Дифрактограммы порошков гибридных материалов $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (а) и $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (б)

Дифрактограммы гибридных материалов на основе как ковалентно, так и нековалентно закрепленных β -дикетонатов (рис. 4.14) свидетельствуют об их рентгеноаморфности в интервале $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Независимо от типа комплекса все дифрактограммы характеризуются интенсивным уширенным сигналом при 22° , который характерен для аморфного диоксида кремния [150, 151]. Известно, что галообразные рефлексы в дифрактограммах могут быть обусловлены как аморфным, так и нанокристаллическим состояниями образцов [152]. Дифракционный спектр нанокристаллического состояния является наложением широких рефлексов от всех возможных кристаллографических плоскостей. Эти рефлексы уширены по отношению к линиям в спектрах отражения того же материала в микро- или монокристаллическом состоянии, а их полуширина, рассчитываемая по формуле Селякова-Шеррера [153], зависит от размера рассеивающих кристаллитов. Дифракционный спектр аморфного состояния определяется только парными корреляциями между близлежащими соседями.

Если бы получаемый золь-гель методом диоксид кремния находился в нанокристаллическом состоянии, можно было бы ожидать, что с

повышением pH полуширина соответствующих рефлексов будет снижаться, поскольку рост pH сопровождается увеличением диаметра образующихся частиц золя от нескольких нанометров (при $\text{pH} \approx 1$) до 2-3 микрометров (при $\text{pH} > 7$) [19]. Однако, дифрактограммы образцов материалов, полученных как в нейтральной, так и в кислой среде характеризуются одинаковым положением и полушириной полосы при $2\theta \approx 22^\circ$. Следовательно, дифрактограммы образцов свидетельствуют об их аморфности. В соответствии с литературными данными [154, 155] для аморфных порошков положение первого сигнала на дифрактограмме соответствует расстоянию между структурными единицами (d) в соответствии с законом Брэгга ($2d\sin\theta = n\lambda$). Исходя из полученных значений θ , это расстояние составляет приблизительно $4,23 \text{ \AA}$, что близко к значению, полученному для чистого (недопированного) диоксида кремния ($4,20 \text{ \AA}$), и, вероятно, соответствует расстоянию между тетраэдрами SiO_4 .

Благодаря полученным значениям времен жизни и интегрированию спектров люминесценции были рассчитаны вероятности излучательных (A_r) и безызлучательных (A_{nr}) переходов с возбужденного уровня 5D_0 иона Eu(III) , а также значения внутренних квантовых выходов, которые не учитывают процессы возбуждения и переноса энергии (табл. 4.5). Модифицированные комплексы $\text{Eu(Aa-Si)}_3\text{Phen}$ и $\text{Eu(Ba-Si)}_3\text{Phen}$ характеризуются пониженными значениями вероятности безызлучательных переходов по сравнению с исходными комплексами. Снижение A_{nr} , в частности, может быть следствием удаления кристаллизационных молекул растворителей, присутствующих в исходных комплексах. При переходе от немодифицированных комплексов к гибридным материалам на их основе наблюдается увеличение A_{nr} , вызванное большим количеством гидроксильных силанольных групп, дезактивирующих возбужденное состояние иона Eu(III) . Так, для ацетилацетоната происходит увеличение A_{nr} с 568 c^{-1} до 941 c^{-1} . Модификация комплексов кремнийсодержащим фрагментом приводит к

снижению этого параметра в материале $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ до 705 c^{-1} , что объясняется возросшей гидрофобностью полученных соединений и возможным увеличением жесткости комплекса вследствие ограничения С-Н-, С-О-колебаний. Аналогично, при переходе от $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}$ к $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ $A_{\text{пр}}$ возрастает с 553 до 1279 c^{-1} , а использование модифицированного комплекса снижает этот параметр до 966 c^{-1} .

В табл. 4.5 также приведены значения квантового выхода переноса энергии на ион лантанида (Φ_{ET}), внутреннего квантового выхода лантанида (Φ_{Ln}) и квантовой эффективности (Φ_{tot}). Первая величина отражает процессы возбуждения неорганической матрицы и органических лигандов, интеркомбинационную коверсию (переход из синглетного в триплетное состояние) и перенос энергии с триплетного уровня на возбужденный уровень лантанида. Вторая величина зависит исключительно от процессов излучательной и безызлучательной релаксации возбужденного уровня самого иона f-металла. Квантовая же эффективность является произведением данных величин.

Эффективность переноса энергии во всех системах находится в пределах 52-81%. Внутренние квантовые выходы ионов $\text{Eu}(\text{III})$ снижаются при переходе от комплексов к силикагелям, что связано с возросшими безызлучательными потерями энергии. Однако, в материалах с ковалентным закреплением комплексов этот параметр на 2-9% выше по сравнению с нековалентно связанными системами. Наиболее высокие внутренние квантовые выходы (80-97 %) характерны для материалов на основе комплексов Dbm и Vtfa . Квантовая эффективность изменяется аналогично внутренним квантовым выходам $\text{Eu}(\text{III})$ и составляет 24-26% для материалов на основе комплексов с Aa , 48-52% – на основе комплексов с Ba и Dbm , и 54-58% – в случае Vtfa и Tta .

Сравнивая интенсивность люминесценции исходных комплексов и полученных материалов, следует отметить, что, несмотря на снижение

содержания ионов-излучателей в материалах по сравнению с комплексами в 4-7 раз, интенсивность люминесценции составляет 59-73% от таковых для исходных комплексов (возбуждение при одной и той же длине волны). В случае $\text{Eu}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ происходит приблизительно шестикратное увеличение интенсивности по сравнению с $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ при длине волны возбуждения 270 нм. Поскольку данная полоса соответствует возбуждению 1,10-фенантролина, то можно предположить, что значительное возрастание интенсивности люминесценции $\text{Eu}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ в гибридном материале связано с увеличением эффективности переноса энергии с фотоантенны.

Интенсивность люминесценции $\text{Eu}(\text{III})$ в материалах возрастает в ряду лигандов $\text{Aa} < \text{Va} < \text{Dbm} < \text{Vtfa} < \text{Tta}$. Увеличение интенсивности при переходе от Aa к Dbm связано с увеличением числа бензольных колец. Vtfa и Tta , помимо ароматических заместителей, содержат также трифторметильную группу. Введение фторированных заместителей, как известно, приводит к снижению безызлучательных потерь на колебаниях связей С-Н и к возрастанию вероятности излучательных переходов вследствие возрастания асимметрии координационных полиэдров.

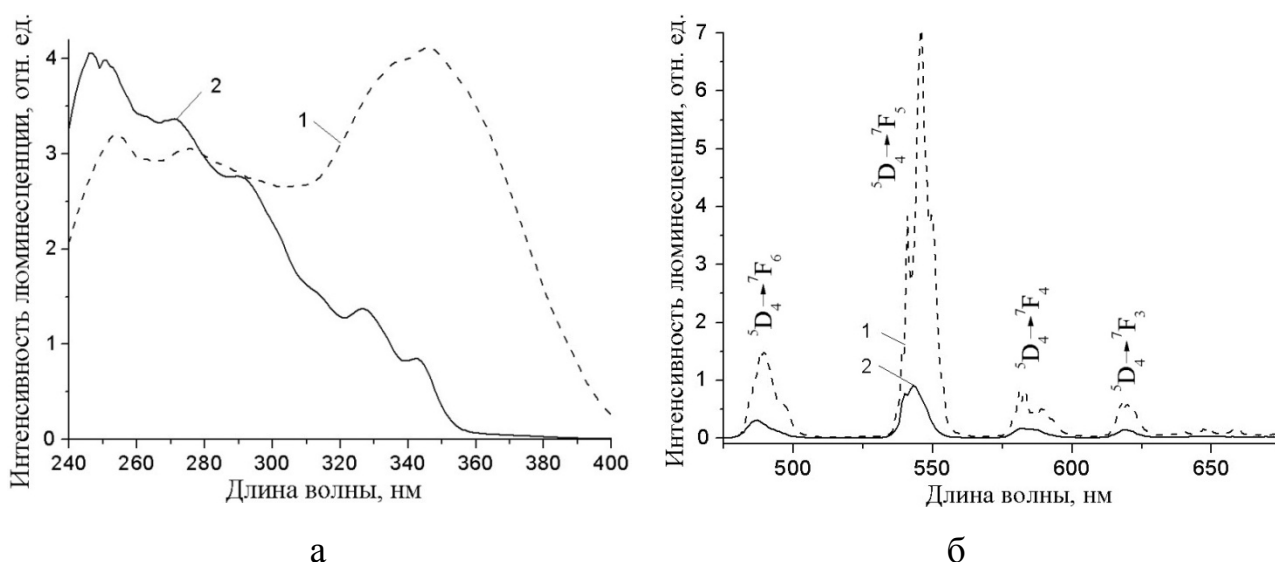


Рис. 4.15. Спектры возбуждения (а, $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм) и 4f-люминесценции (б) $\text{Tb}(\text{Aa})_3\text{Phen}$ (1, $\lambda_{\text{возб}} = 344$ нм) и $\text{Tb}(\text{Aa-Si})_3\text{Phen} / \text{SiO}_2$ (2, $\lambda_{\text{возб}} = 271$ нм)

На рис. 4.15 представлены спектры возбуждения и люминесценции Tb(Aa)₃Phen и соответствующего гибридного материала с ковалентным закреплением. Как видно из спектров, при введении комплекса в неорганическую матрицу происходит снижение интенсивности люминесценции до 12,7% от исходного значения.

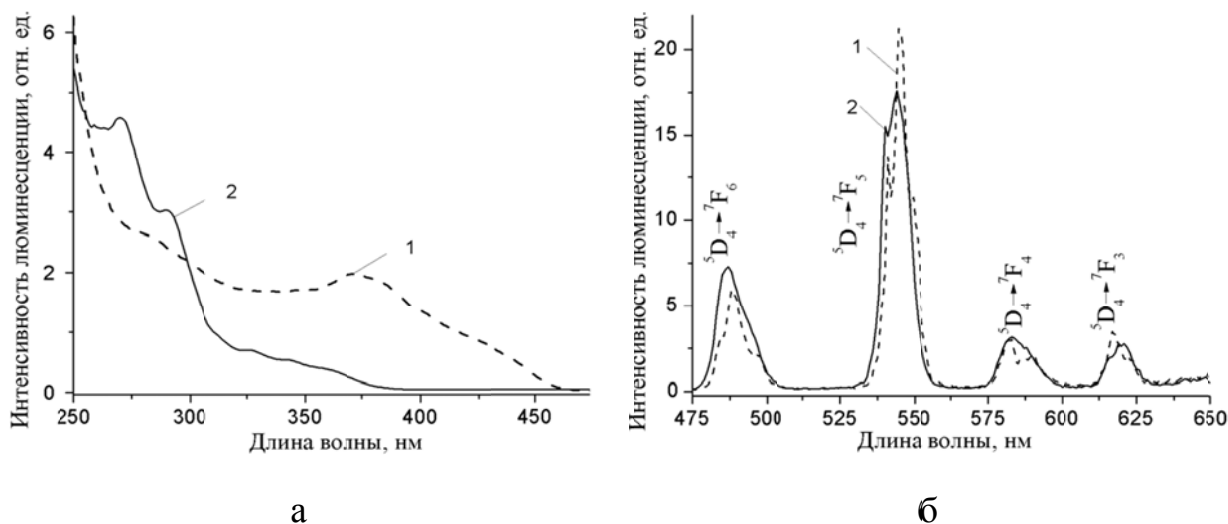


Рис. 4.16. Спектры возбуждения (а, $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм) и 4f-люминесценции (б) Tb(Ba)₃Phen (1, $\lambda_{\text{возб}} = 372$ нм) и Tb(Ba-Si)₃Phen /SiO₂ (2, $\lambda_{\text{возб}} = 271$ нм)

В то же время, в случае бензоилацетонатов и дибензоилметанатов (рис. 4.16, табл. 4.6), наоборот, наблюдается увеличение интенсивности. Этот факт можно объяснить следующим образом. В разнолигандных комплексах происходит перенос энергии с 1,10-фенантролина на дикетонатный фрагмент, энергетические уровни которого находятся ниже. В модифицированных комплексах амидный фрагмент вследствие стерических препятствий приводит к искажению геометрии β -дикетонов, при котором ароматические кольца не могут участвовать в сопряжении с π -системой дикетонатного фрагмента. При этом, по-видимому, происходит повышение энергии триплетных уровней Ba и Dbm, что приводит к невозможности переноса энергии на них с молекул 1,10-фенантролина, которые начинают передавать энергию на возбужденный уровень иона Tb(III).

Таблица 4.6

Характеристики спектров люминесценции тербийсодержащих материалов

Комплекс/материал	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	τ_{exp} , мкс	I_{rel} , %	$I_{\text{мат}}/I_{\text{компл}}$, %
Tb(Aa) ₃ Phen	344	766	100,00	-
Tb(Aa) ₃ Phen/SiO ₂	271	735	10,40	10,4
Tb(Aa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	271	781	12,73	12,7
Tb(Ba) ₃ Phen	372	391	1,41	-
Tb(Ba) ₃ Phen/SiO ₂	271	901	1,43	101,8
Tb(Ba-Si) ₃ Phen/SiO ₂	271	923	2,20	155,7
Tb(Dbм) ₃ Phen	330	325	0,10	-
Tb(Dbм) ₃ Phen/SiO ₂	271	842	0,91	955,8
Tb(Dbм-Si) ₃ Phen/SiO ₂	271	894	1,14	1192,5

На рис. 4.17 приведены спектры возбуждения и 4f-люминесценции Nd(Dbм)₃Phen и гибридного материала, содержащего модифицированный комплекс. В спектрах возбуждения присутствуют две группы полос – в области 250-320 и 340-400 нм, причем интенсивность первых, которые соответствуют поглощению 1,10-фенантролина, возрастает при переходе от комплексов к материалам. В спектрах люминесценции наблюдаются три полосы с максимумами при 866-900, 1061-1066 и 1330-1336 нм, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2$) иона Nd(III).

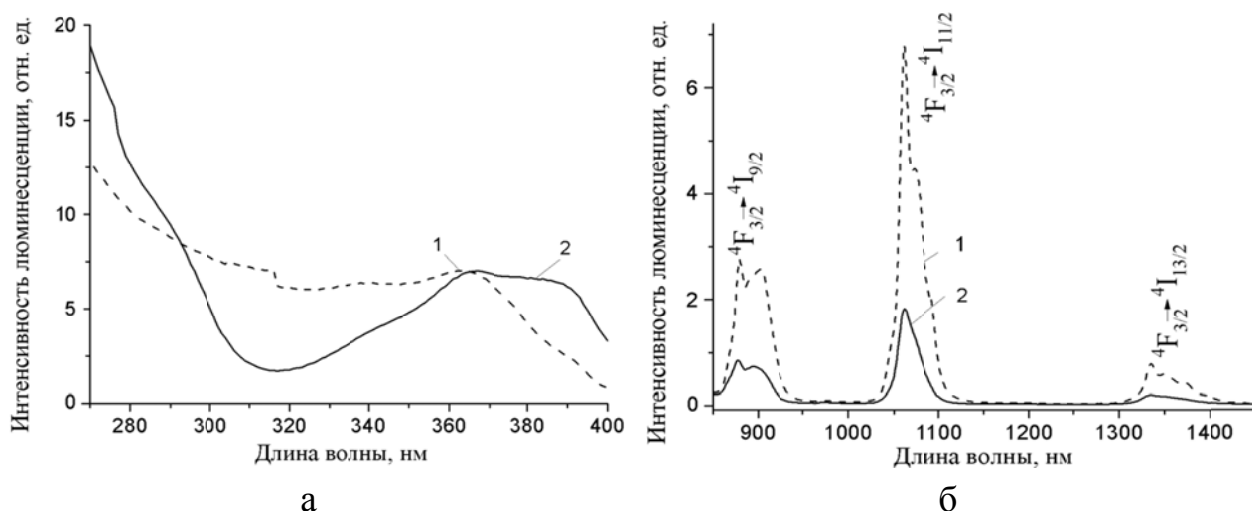


Рис. 4.17. Спектры возбуждения (а, $\lambda_{\text{люм}} = 1062$ нм) и 4f-люминесценции (б, $\lambda_{\text{возб}} = 363$ нм) Nd(Dbм)₃Phen (1) и Nd(Dbм-Si)₃Phen/SiO₂ (2)

Таблица 4.7

Характеристики спектров люминесценции материалов,
содержащих β -дикетонаты Yb(III) и Nd(III)

Комплекс/материал	I, %	$\frac{I_{\text{мат}}}{I_{\text{компл}}},$ %	Комплекс/материал	I, %	$\frac{I_{\text{мат}}}{I_{\text{компл}}},$ %
Yb(Aa) ₃ Phen	48,3	-	Nd(Aa) ₃ Phen	6,4	-
Yb(Aa) ₃ Phen/SiO ₂	12,5	25,8	Nd(Aa) ₃ Phen/SiO ₂	2,1	32,7
Yb(Aa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	13,1	27,2	Nd(Aa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	2,2	34,4
Yb(Ba) ₃ Phen	58,2	-	Nd(Ba) ₃ Phen	8,0	-
Yb(Ba) ₃ Phen/SiO ₂	16,2	27,9	Nd(Ba) ₃ Phen/SiO ₂	2,8	35,0
Yb(Ba-Si) ₃ Phen/SiO ₂	16,8	28,8	Nd(Ba-Si) ₃ Phen/SiO ₂	2,9	35,9
Yb(Btfa) ₃ Phen	92,2	-	Nd(Btfa) ₃ Phen	13,6	-
Yb(Btfa) ₃ Phen/SiO ₂	26,4	28,6	Nd(Btfa) ₃ Phen/SiO ₂	5,1	37,3
Yb(Btfa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	27,0	29,3	Nd(Btfa-Si) ₃ Phen/SiO ₂	5,3	38,7
Yb(Tta) ₃ Phen	100,0	-	Nd(Tta) ₃ Phen	12,0	-
Yb(Tta) ₃ Phen/SiO ₂	28,0	28,0	Nd(Tta) ₃ Phen/SiO ₂	4,6	38,3
Yb(Tta-Si) ₃ Phen/SiO ₂	29,1	29,1	Nd(Tta-Si) ₃ Phen/SiO ₂	4,7	39,0
Yb(Dbm) ₃ Phen	80,9	-	Nd(Dbm) ₃ Phen	10,3	-
Yb(Dbm) ₃ Phen/SiO ₂	22,3	27,6	Nd(Dbm) ₃ Phen/SiO ₂	4,2	40,5
Yb(Dbm-Si) ₃ Phen/SiO ₂	23,1	28,5	Nd(Dbm-Si) ₃ Phen/SiO ₂	4,3	41,7

В спектрах люминесценции иттербийсодержащих гибридных материалов единственный переход иона Yb(III) $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ наблюдается в форме полосы с максимумом при 980 нм и ее колебательных спутников при 1014-1016 нм и 1035-1040 нм (рис. 4.18). Особенностью спектров 4f-люминесценции Yb(III) в материалах является значительное снижение интенсивности колебательных спутников по сравнению с полосой чисто электронного перехода при 980 нм.

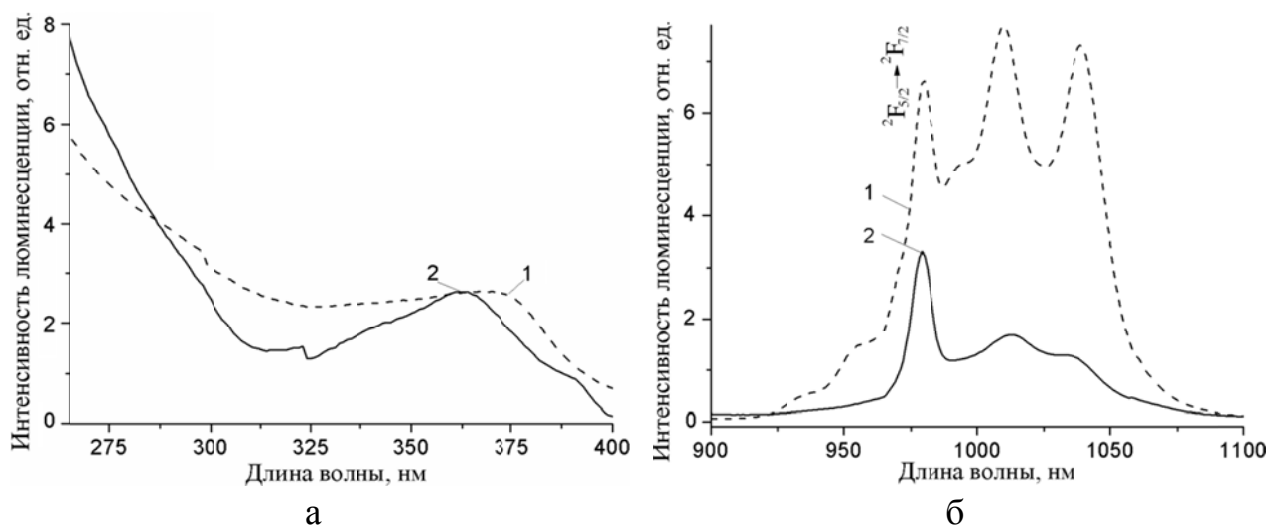


Рис. 4.18. Спектры возбуждения (а, $\lambda_{\text{люм}} = 979$ нм) и 4f-люминесценции (б, $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм) $\text{Yb}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ (1) и $\text{Yb}(\text{Btfa-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (2)

При введении комплексов $\text{Yb}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$ в гибридные материалы интенсивность люминесценции составляет 25-30% от исходных комплексов для $\text{Yb}(\text{III})$ и 32-42% для $\text{Nd}(\text{III})$ (табл. 4.7).

Стоит также отметить, что ковалентно закрепленные комплексы $\text{Nd}(\text{III})$ и $\text{Yb}(\text{III})$ в гибридных материалах характеризуются более высокой интенсивностью люминесценции по сравнению с нековалентно закрепленными, что связано со снижением безызлучательных потерь при введении в молекулы комплексов кремнийсодержащего заместителя. Как для $\text{Yb}(\text{III})$, так и для $\text{Nd}(\text{III})$ интенсивность люминесценции материалов возрастает в ряду лигандов $\text{Aa} < \text{Ba} < \text{Dbm} < \text{Btfa} < \text{Tta}$.

Выводы к разделу 4

1. Разработаны способы модификации комплексов лантанидов с β -дикетонами и 1,10-фенантролином триэтоксисилилпропильными фрагментами, получены гибридные материалы на основе данных соединений.
2. Определено оптимальное соотношение комплекса лантанида и триэтоксисилилпропил изоцианата для полного замещения по всем трем β -дикетонатным фрагментам (1:6), что позволило предложить методику получения люминесцентных органо-неорганических материалов на основе диоксида кремния без стадии выделения модифицированных комплексов.
3. Интенсивность 4f-люминесценции в материалах, содержащих разнолигандные β -дикетонаты лантанидов, составляет 57-73% от исходных комплексов, несмотря на снижение содержания ионов-излучателей в 5-8 раз. Данные материалы характеризуются интенсивным излучением в видимой области с квантовой эффективностью до 58%.
4. Ковалентное закрепление β -дикетонатов лантанидов приводит к более равномерному распределению излучающих центров в материалах, что позволяет получать прозрачные однородные образцы с содержанием активного компонента до 2 % мол..

РАЗДЕЛ 5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

В настоящее время все больше находят применение полимерные материалы, содержащие в своем составе люминофоры различного химического состава, преобразующие УФ-излучение в узкополосное люминесцентное излучение как в промышленности, так и в научно-исследовательской работе (фотоника, лазерная оптика) [156]. Тонкие прозрачные полимерные пленки из поливинилхлорида или полиэтилена используются в сельском хозяйстве и садоводстве в качестве чехлов в парниках и теплицах для защиты растений от низких температур и повреждения интенсивным УФ-излучением. Одной из областей применения является сельское хозяйство, где в качестве укрывного материала теплиц и парников при выращивании овощей в условиях закрытого грунта используется полиэтиленовая пленка с добавками лантанидсодержащих люминофоров, активизирующая рост и развитие под ней растений [157-161].

Светообразующими плёнками начали заниматься в 70-80 годах, однако качественный скачок в развитии этого направления произошел в последние 10 лет. Вводимые в полиэтиленовую пленку специальные добавки позволяют получить так называемый полисветановый эффект, т.е. преобразовывать бесполезную для растений часть ультрафиолетового излучения солнечного спектра в необходимое для их жизнедеятельности излучение красного света. Было установлено, что если к основному свету, на котором выращивается растение, «подмешивать» небольшое количество света определенной длины волны, то степень использования всего светового потока возрастает, что проявляется в усилении всех процессов жизнедеятельности растения, в том числе и в увеличении скорости

фотосинтеза. Полисветановый эффект наблюдается при добавлении света определенных длин волн ко всему спектру солнечного излучения, падающего на растение, причем наиболее эффективен красный свет с длиной волны 600-650 нм. Важно, что не количество света, а его качество (длина волны) способствует ускорению фотохимических реакций. Важно и то, что нельзя заменить весь свет на красный, а необходимо добавлять ко всему спектру небольшое количество стимулирующего красного излучения. Стимулирующее действие света с длиной волны 600-650 нм, вероятно, связано с влиянием его на деятельность генного аппарата растения, что и приводит к интенсивному синтезу естественных фитогормонов роста и к увеличению продуктивности сельскохозяйственных культур [162].

Ввиду этого особый интерес представляет люминесценция Eu(III) , красный свет которой имеет важное значение для роста растений на всех их стадиях развития. Описано получение светопреобразующих пленок, содержащих добавки как различных кристаллофосфоров ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{3+}$), так и комплексы Sm(III) , Eu(III) и Tb(III) с органическими лигандами (ацетилацетон, теноилтрифторацетон, гексафторацетилацетон, бензоил-бензоат, салициловая, трифторуксусная, капроновая, терефталевая кислоты, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил, трифенилфосфиноксид, дифенилгуанидин и т.д.) [156-164] и др. Поглощение УФ-излучения этими добавками также защищает полимерные пленки от фотодеградации. Таким образом, легирование пленок лантанидсодержащими люминофорами имеет двойное преимущество: более эффективное использование солнечной энергии и стабилизация полимерных пленок с расширением срока службы.

Недостатком описанных пленок является низкая устойчивость к длительному облучению УФ-светом и относительно низкая интенсивность люминесценции. Для защиты комплексов от фотодеградации в пленки часто вводят также стабилизаторы – органические хромофоры, не принимающие

участия в координации ионов лантанидов, но значительно увеличивающие срок службы люминофоров.

Данные по исследованию люминесценции пленок, содержащих присадки лантанидсодержащих гибридных органо-неорганических материалов отсутствуют. В связи с этим предпринята попытка получения пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с добавками 0,2 % масс. материалов на основе диоксида кремния и ковалентно закрепленных разнолигандных комплексов Eu(III) и Yb(III) с бензоилацетоном и 1,10-фенантролином ($\text{Ln}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$). Образцами сравнения являются люминесцентные пленки из ПЭНП, которые содержат немодифицированные комплексы указанных лантанидов с бензоилацетоном ($\text{Ln}(\text{Ba})_3\text{Phen}$). Выбор бензоилацетонатов в качестве светопреобразующей добавки связан, с одной стороны, с более высокой интенсивностью и квантовым выходом люминесценции данных соединений по сравнению с ацетилацетонатами, а с другой – с низкой стоимостью и доступностью бензоилацетона по сравнению с остальными используемыми в работе лигандами (Dbm, Vtfa, Tta).

Одним из требований к получаемым пленкам является наличие интенсивной фотолюминесценции и сохранение их в условиях эксплуатации полимерных покрытий в сельском хозяйстве. В связи с этим необходимо проведение исследования свойств полученных пленок в условиях фотохимического разложения люминофоров, определение интенсивности люминесценции в зависимости от содержания люминофоров и толщины полученных пленок.

Образцы присадок гибридных материалов в количестве 100 г получены по следующей методике: 17,91 г комплекса $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ или 18,28 г $\text{Yb}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ вносят в трёхгорлую колбу объёмом 500 мл, снабжённую обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, трубкой для подачи азота и магнитной мешалкой с подогревом, и добавляют 365 мл

o-ксилола. Подключают подачу азота в колбу и водопроводной воды в холодильник. Смесь перемешивают до полного растворения комплекса при нагревании, после чего по каплям через одно из отверстий колбы добавляют 33 мл триэтоксисилилпропил изоцианата. Температуру смеси доводят до $115 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают в течение 8 часов. Ход реакции контролируют методом тонкослойной хроматографии на пластинках Lucefol в системах гексан-этилацетат и гексан-*o*-ксилол. После завершения синтеза раствор охлаждают до комнатной температуры. Раствор полученного модифицированного комплекса упаривают на роторном испарителе до маслообразной консистенции, продукт растворяют в 430 мл диметилформамида. Далее в стакане объемом 2 л смешивают 240 мл тетраэтоксисилана, 540 мл этанола и 65 мл 0,1 М водного раствора соляной кислоты при комнатной температуре. Перемешивают смесь в течение 30 минут. К полученному раствору тетраэтоксисилана добавляют раствор модифицированного комплекса в диметилформамиде и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 часа до формирования прозрачного гомогенного золя. Полученный золь выдерживают сутки при комнатной температуре и сутки при нагревании до $60 \pm 5^\circ\text{C}$. В течение данного периода происходит гелеобразование. Полученные гели сушат в течение двух недель с постепенным повышением температуры от 60 до 120°C в сушильном шкафу. После сушки получают прозрачный стеклообразный образец гибридного материала, который помещают в агатовую ступку и подвергают механическому измельчению.

Пленку с присадками гибридных материалов получали с помощью экструзии полиэтилена с последующим раздувом и вытяжкой пленочного рукава в условиях согласно ГОСТ 16337-77 [165]. В качестве сырья использовали гранулированный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020. На предварительной стадии готовили концентрат - смешивали присадку гибридного материала $(\text{Ln}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2)$ или

образца сравнения ($\text{Ln}(\text{Ba})_3\text{Phen}$) с воском и полиэтиленом и перегранулировали. Для получения пленки со светотрансформирующей присадкой в наполный бункер экструдера помещали концентрат, содержащий 50 г присадки, 25 кг ПЭНД и перемешивали. Далее гранулы полиэтилена и концентрата захватывались и подавались в экструдер, где они разогревались до 195-220°C и превращались в гомогенный расплав, который вытягивался в пленку и застывал. Нормы технологического режима экструдера следующие: производительность – 30-60 кг/ч, частота вращения шнека – 30-160 об/мин; скорость вытяжки (скорость намотки) – 20-140 м/мин; температура воды для охлаждения – до 25°C; давление перед фильтром – 280 бар; рабочий ток электродвигателя – 36 А.

Полученную в результате пленку наматывали в рулоны на картонные шпули. Масса рулона пленки шириной до 900 мм - не более 45 кг. Данную пленку складывают и хранят в крытых помещениях, исключающих попадание прямых солнечных лучей, в горизонтальном положении на расстоянии не менее 1 м от нагревательных приборов при температуре от 5 до 40°C. Допускается хранение пленки в неотопливаемом складском помещении при температуре до -30 °C не более 1 месяца. Транспортируют пленку любым видом транспорта, в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта. Технологический процесс производства полиэтиленовой пленки является малоотходным производством, что позволяет в полном объеме использовать возвратные технологические отходы, образующиеся в процессе производства.

Технологические параметры полимерной пленки с присадкой гибридного материала, нормируемые согласно ГОСТ 10354-82 [166], следующие: ширина пленки для полотна полученного с обрезкой кромок – 900 мм; толщина плёнки – 80±10 мкм; прочность при растяжении в продольном направлении – 15,6-18,6 мПа (при норме ГОСТа - 13,7 мПа); в

поперечном – 16,3-18,0 мПа (при норме ГОСТа - 12,7 мПа); относительное удлинение при разрыве в продольном направлении – 500-700 % (при норме ГОСТа 250 %); в поперечном направлении – 550-750 % (при норме ГОСТа 350 %); температура плавления 110-120°C.

Поверхность получаемой пленки – без пятен, без нерасправляющихся запрессованных складок, отверстий. Особенностью пленок, полученных с присадками гибридных материалов, является дисперсный, гетерофазный характер распределения фотолюминофоров в полимерной матрице. Такой характер исследуемых композиционных материалов, по-видимому, связан с отсутствием растворимости гибридных материалов в полимерной матрице.

Исследование пленок методом флуоресцентной спектроскопии показывает, что предложенный метод позволяет получать оптически прозрачные полимерные пленки, обладающие фотолюминесцентными свойствами. Люминесцентное излучение красной области спектра полученных пленок с добавками европийсодержащих присадок наблюдается визуально при их облучении УФ-лампой.

В спектрах люминесценции европийсодержащих пленок наблюдается излучение в красной области спектра с наиболее интенсивным сигналом в области 611–615 нм. На рис. 5.1 представлены спектры возбуждения и 4f-люминесценции полиэтиленовых пленок с двумя присадками: гибридным материалом $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ и не модифицированным комплексом $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ (образец сравнения). Спектры возбуждения люминесценции исследованных люминофоров в пленках ПЭНП (рис. 5.1, а) близки к полученным для исходных люминофоров. В них наблюдается широкая полоса с максимумами при 330 и 365 нм, соответствующими π - π^* переходам органических лигандов и процессу переноса заряда. В спектрах пленок с присадкой гибридного материала помимо полос при 330-365 нм, наблюдаются также интенсивные полосы при 270-290 нм.

Установлено, что плёнки с европийсодержащими присадками, поглощая свет в диапазоне длин волн 250-400 нм, преобразуют его в узкополосное излучение с длинами волн 578, 589, 611 и 702 нм, соответствующее 4f-люминесценции ионов Eu(III) . Введение люминофоров в полимерную матрицу ПЭНП не оказывает значительного влияния на спектры их люминесценции. Массовое содержание присадок как комплекса, так и материала в пленке составляет 0.2 %. При этом массовое содержание ионов излучателей в пленке с присадкой гибридного материала $\text{Eu(Ba-Si)}_3\text{Phen/SiO}_2$ снижено в 5.5 раз по сравнению с пленкой, содержащей немодифицированный комплекс. Тем не менее, эффективность светопреобразования, рассчитываемая, как интенсивность 4f-люминесценции, деленная на оптическую плотность, сохраняется на одном уровне с образцом сравнения.

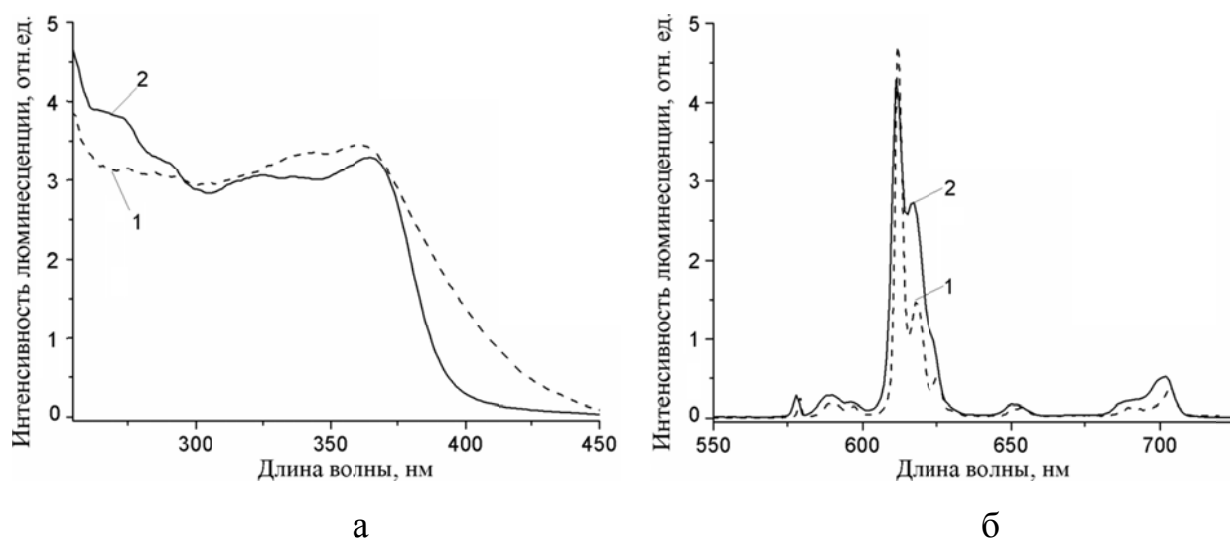


Рис. 5.1. Спектры возбуждения (а, $\lambda_{\text{люм}} = 611$ нм) и 4f-люминесценции (б, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) пленок с присадками $\text{Eu(Ba)}_3\text{Phen}$ (1) и $\text{Eu(Ba-Si)}_3\text{Phen/SiO}_2$ (2)

Относительно низкая интенсивность люминесценции пленки-образца сравнения может быть связана с возрастанием безызлучательных потерь энергии в молекулах $\text{Eu(Ba)}_3\text{Phen}$ при введении их в матрицу органического

полимера, что связано с большим количеством окружающих С-Н связей. Кроме того, нагревание до 220°C в условиях экструдера может спровоцировать начало разложения комплекса.

В то же время, комплекс в составе частиц гибридного материала менее подвержен тушащему влиянию матрицы полимера, а нагревание до 220°C, вероятно, приводит лишь к дегидратации материала (согласно данным термогравиметрии, при данной температуре происходит приблизительно 15%-я потеря массы). При вхождении частиц в состав полимера такая дегидратация становится необратимой, что приводит к росту интенсивности люминесценции плёнки с присадкой $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$.

Однако, результаты исследования особенностей люминесцентных свойств светопреобразующих пленок, полученные с искусственными источниками УФ-излучения не позволяют однозначно сделать заключение о вкладе люминесцентного излучения пленок в реальный спектр электромагнитного излучения Солнца в условиях их эксплуатации в качестве покрытия сооружений закрытого грунта при выращивании растений. Авторами [167] было установлено, что вклад красной составляющей вторичного люминесцентного излучения комплекса нитрата $\text{Eu}(\text{III})$ с фенантролином в пленках составляет менее 0,1% от интенсивности излучения Солнца. Однако, даже столь небольшой прирост может оказывать благоприятное воздействие на рост растений. Как показали исследования [168], полисветановый эффект вызывается не столько улучшением энергетического баланса в «красной» области (увеличение потока света составляет здесь в лучшем случае 1-2% за счет преобразования УФ-гармоник), сколько «прицельным» воздействием дополнительного излучения с узким спектром в области максимумов поглощения хлорофилла В и хлорофилла А, что приводит к усилению активности фотосинтетического аппарата растений.

Одним из важных требований для сельскохозяйственных пленок является их светопропускание. Спектры пропускания полученных светопреобразующих пленок с присадками гибридного материала $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ и образца сравнения $(\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen})$, представлены на рис. 5.2. Пленки ПЭНП, не содержащие присадок, прозрачны в интервале длин волн 300–800 нм (рис. 5.2, а). Введение присадок приводит к уменьшению пропускания, а следовательно, и увеличению поглощения в области 200–400 нм, которая совпадает с областью возбуждения люминофоров. Спектр, полученный для пленки, содержащей гибридный материал (рис. 5.2, б), является типичным для пленок с гетерофазным распределением добавок, в которых присутствие люминофоров приводит к уменьшению пропускания излучения по сравнению с немодифицированными пленками не только в области поглощения люминофора, но и во всей видимой области за счет отражения и рассеяния света [169, 170].

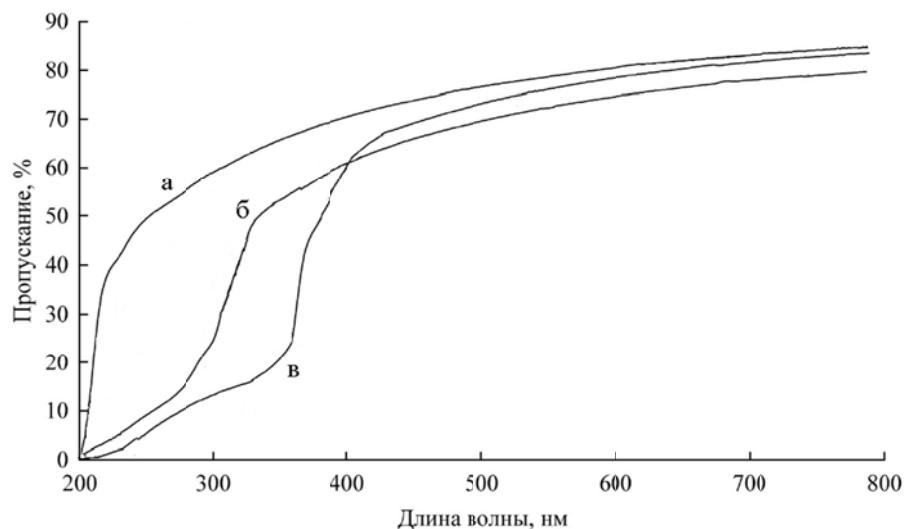


Рис. 5.2. Спектры пропускания электромагнитного излучения пленок ПЭНП без присадки (а), с присадкой 0,2 мас. % $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ (б) и $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ (в)

Как видно из рисунка, пленки, содержащие присадку гибридного материала пропускают приблизительно на 5% меньше излучения в видимой

области. Пропускание пленок, содержащих добавку немодифицированного комплекса в области 500-800 нм практически не изменяется по сравнению с немодифицированной пленкой (рис. 5.2, в). Это свидетельствует о том, что присадка немодифицированного комплекса распределена более равномерно в полимерной матрице, что отличает ее от присадки гибридного материала с гетерофазным распределением.

Полимерные пленки с гомогенным распределением люминофоров обладают рядом преимуществ по отношению к пленкам с гетерофазным распределением. Такие пленки пропускают практически без изменений электромагнитное излучение области фотосинтетически активной радиации (380–710 нм) до 95 %, обладают равномерным люминесцентным излучением по всей поверхности пленки. В то же время, они характеризуются низкой фотохимической стабильностью люминофоров.

Для определения срока службы люминофора в полученных пленках использован лабораторный метод согласно пункту 3.20 ГОСТ 16337–77 [165] по определению стойкости композиций полиэтилена низкой плотности к фотоокислительному старению методом облучения. Метод заключается в облучении образцов пленки одинакового размера с люминофором на подложке из черной ткани ртутной лампой. Образцы плёнок облучали нефильтрованным светом 250 Вт ртутной лампой ДРТ, которую располагали на расстоянии 10 см от плёнок. Интенсивность люминесценции при длине волны излучения 611 нм регистрировали через каждые 30 мин в течение первых 4 часов и через 1 час после 4 часов облучения.

Исследование фотостабильности образцов пленок показало, что деградация люминесцентного сигнала на 20% наблюдается для пленок с присадкой гибридного материала через 7.5-8.0 часов, для пленок с присадками образцов сравнения – через 2,5-3,0 часа. Как видно из рис. 5.3, интенсивность люминесценции пленки с присадкой $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}$ выходит

на постоянное значение приблизительно после 8 часов облучения, в то время как в случае пленки-образца сравнения, интенсивность излучения продолжает снижаться даже после 10 часов и достигает уровня ниже 70% от исходного значения. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что пленки, содержащие присадки гибридных материалов являются более фотостабильными.

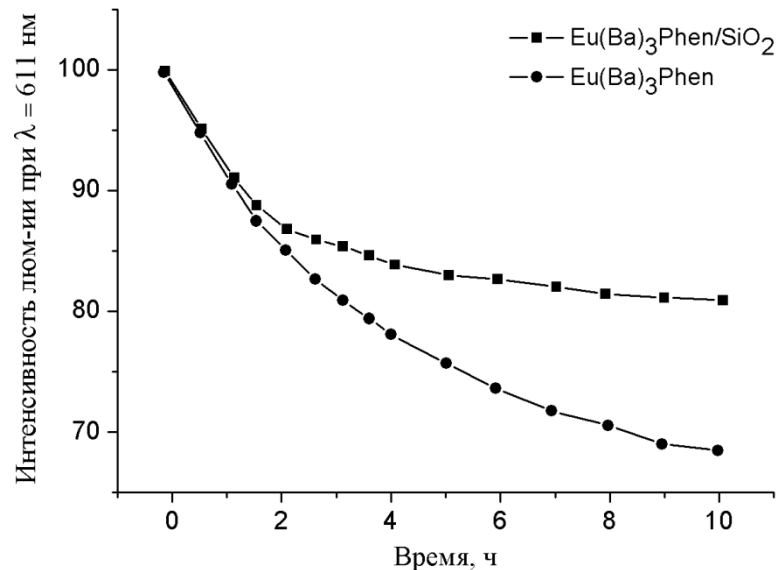


Рис. 5.3. Зависимость интенсивности 4f-люминесценции пленок ПЭНП с присадками гибридного материала и чистого комплекса от времени облучения УФ-лампой.

Таким образом, полимерная пленка с люминофором $\text{Eu}(\text{Ba})_3\text{Phen}$ не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к специальным светопреобразующим пленкам для сельского хозяйства в связи с низким сроком фотохимической стабильности люминофора. В то же время, гибридные материалы $\text{Eu}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ и $\text{Yb}(\text{Ba-Si})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$ проявляют достаточно высокую фотостабильность в полимерной матрице. Они удовлетворяют эксплуатационным требованиям для использования таких пленок в сельском хозяйстве не менее 2 сезонов.

Пленки с иттербийсодержащими присадками при поглощении света УФ-диапазона излучают в ближней ИК-области с максимумом при

980 нм, что соответствует 4f-люминесценции ионов Yb(III). Спектры люминесценции полимерной пленки с добавкой Yb(Ba-Si)₃Phen/SiO₂ (рис. 5.4) практически идентичны спектру пленки с немодифицированным комплексом Yb(Ba)₃Phen. Содержание присадки, как и в предыдущем случае, составляет 0,2 масс. %. Использование присадки гибридного материала приводит к снижению содержания Yb(III) в пленке в 5,3 раза по сравнению с пленкой на основе присадки немодифицированного комплекса.

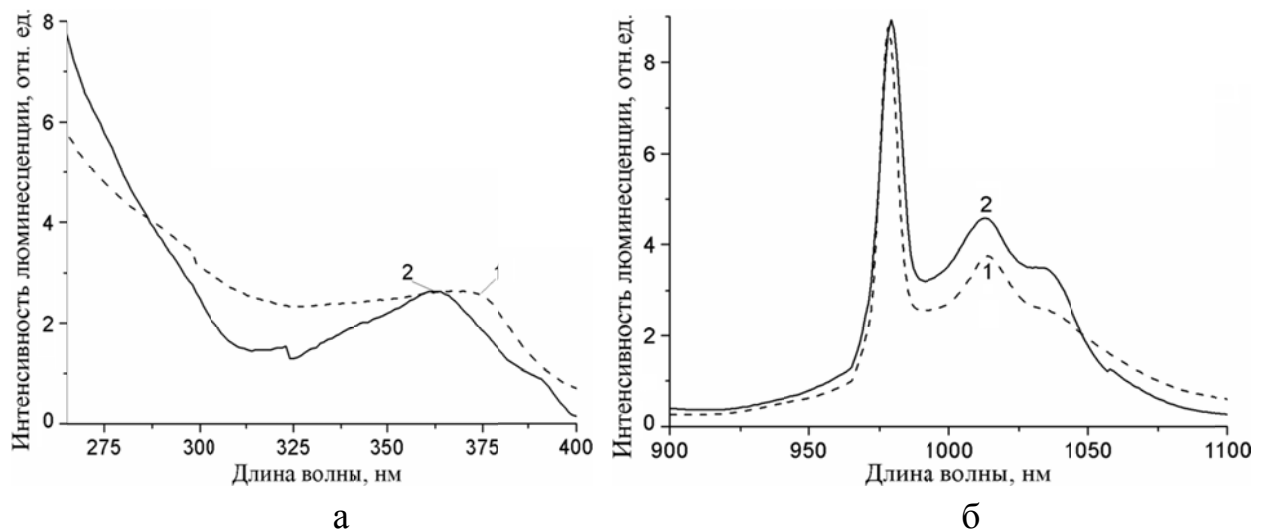


Рис. 5.4 . Спектры возбуждения (а, $\lambda_{\text{люм}} = 980$ нм) и 4f-люминесценции (б, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) пленок с присадками Yb(Ba)₃Phen (1) и Yb(Ba-Si)₃Phen/SiO₂ (2)

Таким образом, в зависимости от конечной цели использования возможно получение пленки, характеризующейся люминесценцией как в видимой, так и в ближней ИК-области. На основе проведенных испытаний был разработан временный технологический регламент на производство пленок из полиэтилена низкой плотности с присадками гибридных материалов на основе диоксида кремния и комплексов Eu(III) и Yb(III).

Выводы к разделу 5

1. Получены светопреобразующие пленки с присадками гибридных материалов на основе диоксида кремния и модифицированных бензоилацетонатов лантанидов (европия и иттербия), способные к поглощению УФ-света и излучению в видимой и ближней ИК-областях.

2. Использование присадок гибридных материалов при получении светопреобразующих плёнок позволяет значительно понизить расход комплексов лантанидов по сравнению с присадками исходных соединений при сохранении эффективности светопреобразования.

3. Образцы пленок, содержащие присадки гибридных композитов, являются более фотостабильными по сравнению с пленками, содержащими исходные комплексы.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза триметоксисилильных производных этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной и диэтилентриамин- N,N,N',N',N'' -пентауксусной кислот, позволяющие получать как моно-, так и дизамещенные продукты.

2. Предложены методики синтеза комплексов лантанидов с триалкоксисилилсодержащими аминополикарбоновыми кислотами и β -дикетонами. Установлено, что для аминополикарбоновых кислот оптимальной является стратегия предварительной модификации лигандов с последующим комплексообразованием, в то время как для β -дикетонов целесообразно проводить модификацию предварительно полученного комплекса лантанида.

3. Адаптированы методики золь-гель процесса для получения гибридных органо-неорганических материалов на основе диоксида кремния, содержащих как нековалентно, так и ковалентно закрепленные аминополикарбоксилаты и β -дикетонаты лантанидов.

4. Установлено, что модификация аминополикарбоновых кислот и β -дикетонов триалкоксисилилсодержащими заместителями не оказывает существенного влияния на координационную сферу лантанида в комплексах; способ координации в полученных соединениях не изменяется по сравнению с комплексами исходных немодифицированных лигандов.

5. Показано, что в переносе энергии на ионы лантанидов в гибридных материалах принимают участие как органические лиганды, так и матрица аморфного диоксида кремния, а его эффективность определяется взаимным расположением возбужденных уровней донора и акцептора. Наиболее эффективный перенос энергии с матрицы происходит на резонансные уровни ионов $Eu(III)$.

6. Ковалентное закрепление комплексов лантанидов приводит к более равномерному распределению излучающих центров в материалах по сравнению с нековалентно связанными системами, что позволяет получать прозрачные однородные образцы с высоким содержанием соединений.

7. Материалы, содержащие ковалентно закрепленные аминополикарбоксилаты и β -дикетонаты Eu(III), характеризуются интенсивным излучением в видимой области с квантовой эффективностью 29-33% и 24-58%, что является одним из наилучших показателей для подобных систем. Несмотря на уменьшение содержания ионов Eu(III) в материалах в 5-8 раз по сравнению с исходными комплексами, интенсивность 4f-люминесценции в них сохраняется на уровне 57-73%.

8. Использование гибридных материалов в качестве присадок при получении светопреобразующих полимерных пленок позволяет значительно сократить расход люминесцентного комплекса по сравнению с присадками чистых комплексов при сохранении эффективности и увеличении фотостабильности.

Список литературы

1. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / под ред. С. В. Калюжного - М.: Физматлит, 2010. - 528 с.
2. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications / ed. By KICKELBICK G. - Wiley, 2007. - 516 p.
3. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты / Помогайло А.Д. // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, № 1. - С. 60-89.
4. Sanchez C. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall // J. Mater. Chem. - 2005. - V. 15, № 35-36. - P. 3559-3592.
5. Judeinstein P. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary / P. Judeinstein, C. Sanchez // J. Mater. Chem. - 1996. - V. 6, № 4. - P. 511-525.
6. Coronado E. Hybrid molecular materials for optoelectronic devices / E. Coronado, E. Palomares // J. Mater. Chem. - 2005. - V. 15, № 35-36. - P. 3593-3597.
7. Gomez-Romero P. Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity / P. Gomez-Romero // Adv. Mater. - 2001. - V. 13, № 3. - P. 163-174.
8. Интеркалаты / Химическая энциклопедия. Т. 2. - М.: Советская энциклопедия, 1990. - 243 с.
9. Intercalated layered materials. V. 6 / Ed. F.A. Levy - The Netherlands: Dordrecht, 1979. - 576 p.
10. Physics of intercalation compounds / ed. by L. Pietronero, E. Tosatti. - New York: Springer-Verlag, 1981. - 323 p.
11. Intercalation chemistry / Ed. M. S. Whittingham, A. J. Jacobsen - New York: Academic Press, 1982. - 595 p.
12. Гидротермальные процессы / Химическая энциклопедия. Т. 1. - М.:

Советская энциклопедия, 1988. - 567 с.

13. Komarneni S. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders / Komarneni S., Li Q., Stefansson K.M., Roy R. // *J. Mater. Res.* - 1993. - V. 8, № 12. - P. 3176-3183.
14. Meskin P.E. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders / Meskin P.E., Ivanov V.K., Baranchikov A.E. [et al.] // *Ultrasonics-Sonochemistry* -2006. - V. 13, № 1. - P. 47-53.
15. Стив Дж.В. Супрамолекулярная химия. В 2-х томах / Стив Дж.В., Этвуд Дж.Л. - М.: Академкнига, 2007.
16. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах - 2-е изд. / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман - М.: Бинном, 2012. - 532 с.
17. Sugimoto T. Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α - Fe_2O_3 particles / Sugimoto T., Wang Y., Itoh H., Muramatsu A. // *Colloids Surf. A* - 1998. - V. 134, № 3. - P. 265-279.
18. Srebnik S. Theoretical investigation of imprinted crosslinked silicates / Srebnik S., Lev O. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* - 2003. - V. 26, № 1-3. - P. 107-113.
19. Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Brinker C. J., Scherer G.W. - London: Academic Press, 1990. - 908 p.
20. Schmidt H. New type of the non-crystalline solids between inorganic and organic materials / Schmidt H. // *J. Non-Cryst. Solids* - 1985. - V. 73, № 1-3. - P. 681-691.
21. Schmidt H. Adhesives for glass containers by the sol-gel process / Schmidt H., Scholze H., Tünker G. // *J. Non-Cryst. Solids* - 1986. - V. 80, № 1-3. - P. 557-563.
22. Huang H.-H. Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. IV. Characterization of

- structure and extent of reaction / Huang H.-H., Raymond G.H., Wilkes G.L. // Polym. Prepr. - 1989. - V. 30, № 2. - P. 434-436.
23. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - 208 с.
 24. Максимов А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. - СПб.: Элмор, 2007. - 255 с.
 25. Мошников В.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Учебное пособие / Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. - СПб.: Лань, 2013. - 304 с.
 26. Шилова О.А. Нанокompозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О.А. Шилова, В.В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2003. - Т. 1, № 1. - С. 9-83.
 27. Rodrigues D.E. Structure properties behavior of sol-gel derived hybrid creamer materials using microwave processing / Rodrigues D.E., Wilkes G.L. // Polymer. Prepr. - 1989. - V. 30, № 2. - P. 227-228.
 28. Imai Y. Reversible formation of penetrating polymer network structure in organic-inorganic polymer hybrid / Imai Y., Naka K., Chujo Y. // Polym. J. - 1998. - V. 30, № 12. - P. 90-95.
 29. Dahmouche K. New Li⁺ ion-conducting ormolytes / Dahmouche K., Atik M., Mello N.C. [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells - 1998. - V. 54, № 1-4. - P. 1-8.
 30. Mackenzie J.D. Sol-gel researches - achievements since 1981 and prospects for the future / Mackenzie J.D. // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2003. - V. 26, № 1-3. - P. 23-27.
 31. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / Binnemans K. // Chem. Rev. - 2009. - V. 109, № 9. - P. 4283-4374.

32. Yan B. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials / Yan B. // RSC Advances - 2012. - V. 2, № 25. - P. 9304-9324.
33. Carlos L.D. Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors / Carlos L.D., Ferreira R.A., Bermudez V.Z. [et al.] // Chem. Soc. Rev. - 2011. - V. 40, № 2. - P. 536-549.
34. Blair S. Sol-gel-immobilised terbium complexes for luminescent sensing of dissolved oxygen by analysis of emission decay / S. Blair, R. Katakya, D. Parker // New J. Chem. - 2002. - V. 26, № 5. - P. 530-535.
35. Carlos L.D. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future / L.D. Carlos, R.A. Ferreira, V. de Zea Bermudez, S.J. Ribeiro // Adv. Mater. - 2009. - V. 21, № 5. - P. 509-534.
36. Escribano P. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials / P. Escribano, B. Julian-Lopez, J. Planelles-Arago [et al.] // J. Mater. Chem. - 2008. - V. 18, № 1. - P. 23-40.
37. Armelao L. Design of luminescent lanthanide complexes: from molecules to highly efficient photo-emitting materials / L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti [et al.] // Coord. Chem. Rev. - 2010. - V. 254, № 5-6. - P. 487-505.
38. Taylor K.M. Mesoporous silica nanoparticles with co-condensed gadolinium chelates for multimodal imaging / K.M. Taylor, J.D. Rocca, W. Lin // Nanomaterials - 2012. - V. 2, № 1. - P. 1-14.
39. Rieter W.J. Hybrid silica nanoparticles for multimodal imaging / W.J. Rieter, J.S. Kim, K.M. Taylor [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. - 2007. - V. 46, № 20. - P. 3680-3682.
40. Delgado-Pinar E. One-pot preparation of surface modified boehmite nanoparticles with rare-earth cyclen complexes / E. Delgado-Pinar, J.C. Frias, L.J. Jimenez-Borreguero // Chem. Commun. - 2007. - № 32. - P. 3392-3394.

41. Delgado-Pinar E. Lanthanide complexes as imaging agents anchored on nano-sized particles of boehmite / E. Delgado-Pinar, M.T. Albelda, J.C. Frias // Dalton Trans. - 2011. - V. 40, № 24. - P. 6451-6457.
42. Pinho S. Lanthanide-DTPA grafted silica nanoparticles as bimodal-imaging contrast agents / Pinho S., Faneca H., Geraldes C. [et al.] // Biomaterials - 2012. - V. 33, № 3. - P. 925-935.
43. Li Y.-Y. Bifunctional heterometallic Ln³⁺-Gd³⁺ (Ln = Eu, Tb) hybrid silica microspheres: luminescence and MRI contrast agent property / Y.-Y. Li, B. Yan, Q.-P. Li // Dalton Trans. - 2013. - V. 42, № 5. - P. 1678-1686.
44. Corriu R. Coordination chemistry in the solid: evidence for coordination modes within hybrid materials different from those in solution / R. Corriu, F. Embert, Y. Guari [et al.] // Chem. Eur. J. - 2002. - V. 8, № 24. - P. 5732-5741.
45. Quici S. Highly homogeneous, transparent and luminescent SiO₂ glassy layers containing a covalently bound tetraazacyclododecanetriacetic acid Eu(III) acetophenone complex / S. Quici, M. Cavazzini, M. Raffo // J. Mater. Chem. - 2006. - V. 16, № 8. - P. 741-747.
46. Guo X. Luminescent thin films and nanoparticles of europium doped hybrids based on organosilyl β -diketonate / X. Guo, J.-L. Canet, D. Boyer // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2012. - V. 64, № 2. - P. 404-410.
47. Guo X. Novel near-infrared luminescent hybrid materials covalently linking with lanthanide [Nd(III), Er(III), Yb(III), and Sm(III)] complexes via a primary β -diketone ligand: synthesis and photophysical studies / X. Guo, H. Guo, L. Fu [et al.] // J. Phys. Chem. C - 2009. - V. 113, № 28. - P. 12538-12545.
48. Feng J. Novel multifunctional nanocomposites: magnetic mesoporous silica nanospheres covalently bonded with near-infrared luminescent lanthanide complexes / J. Feng, S.-Y. Song, R.-P. Deng // Langmuir - 2010. - V. 26, № 5. - P. 3596-3600.

49. Binnemans K. A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)-europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline functionalised sol-gel glass / K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen // *J. Mater. Chem.* - 2004. - V. 14, № 2. - P. 191-195.
50. Lenaerts P. Thin films of highly luminescent lanthanide complexes covalently linked to an organic-inorganic hybrid material via 2-substituted imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline groups / P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens // *Chem. Mater.* - 2005. - V. 17, № 20. - P. 5194-5201.
51. Yan B. Two luminescent molecular hybrids composed of bridged Eu(III)-diketone chelates covalently trapped in silica and titanate gels / B. Yan, Q.-M. Wang // *Cryst. Growth Des.* - 2008. - V. 8, № 5. - P. 1484-1489.
52. Ambili R.D. Highly luminescent europium(III) complexes containing organosilyl 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dionate ligands grafted on silica nanoparticles / Ambili R.D., Biju S., Reddy M.L. // *J. Mater. Chem.* - 2009. - V. 19, № 42. - P. 7976-7983.
53. Guo L. Coordination bonding construction, characterization and photoluminescence of ternary lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrids with phenylphenacyl-sulfoxide modified bridge and polymer units / Guo L., Yan B., Liu J.-L. [et al.] // *Dalton Trans.* - 2011. - V. 40, № 3. - P. 632-638.
54. DeOliveira E. Antenna effect in highly luminescent Eu^{3+} anchored in hexagonal mesoporous silica / DeOliveira E., Neri C.R., Serra O.A., Prado A.G. // *Chem. Mater.* - 2007. - V. 19, № 22. - P. 5437-5442.
55. Yan B. Photophysical properties of Eu(III) center covalently immobilized in Si-O-B and Si-O-Ti composite gels / B. Yan, C. Wang, L. Guo // *Photochem. Photobiol.* - 2010. - V. 86. - P. 499-506.
56. Li Y.-Y. Photophysical properties of ternary RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$) hybrids with β -diketone functionalized linkages and 4-(4-nitrostyryl)-pyridine through coordination bonding / Li Y.-Y., Yan B., Guo L. // *J. Fluoresc.* - 2012. - V. 22, № 2. - P. 729-736.

57. Yan B. Photofunctional ternary rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Sm^{3+}) hybrid xerogels with hexafluoroacetylacetonate derived building block and bis(2-methoxyethyl)ether through coordination bonds / Yan B., Li Y.-Y., Guo L. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2011. - V. 14, № 6. - P. 910-912.
58. Золотарева Н.В. β -Дикетоны и их производные в золь-гель процессах / Золотарева Н.В. Семенов В.В. // *Успехи химии.* - 2013. - Т. 82, № 10. - С. 964-987.
59. Семенов В.В. Синтез С-функционализированного ацетилацетона и комплекса европия. Получение и люминесценция европийсодержащих золь-гель плёнок / Семенов В.В., Золотарёва Н.В., Клапшина Л.Г. [и др.] // *Ж. Общ. Химии.* - 2009. - Т. 79, № 9. - С. 1447-1455.
60. Семенов В.В. Получение фенантролин- β -дикетонатного кремнийсодержащего комплекса европия(III). Фотолюминесценция в растворе и в золь-гель плёнке / Семенов В.В., Золотарёва Н.В., Лопатин М.А., Домрачёв Г.А. // *Ж. Общ. Химии.* - 2010. - Т. 80, № 9. - С. 1439-1442.
61. Ishizaka T. Optical properties of rare earth ion (Nd^{3+} , Er^{3+} and Tb^{3+} -doped alumina films prepared by the sol-gel method / T. Ishizaka, Y. Kurokawa, T. Makino, Y. Segawa // *Opt. Mater.* - 2001. - V. 15, № 4. - P. 293-299.
62. Guo L. Photoluminescent rare earth inorganic–organic hybrid systems with different metallic alkoxide components through 2-pyrazinecarboxylate linkage / L. Guo, B. Yan // *J. Photochem. Photobiol. A* - 2011. - V. 224, № 1. - P. 141-146.
63. Reisfeld R. Luminescence of europium(III) compounds in zirconia xerogels / R. Reisfeld, T. Saraidarova, M. Pietraszkiewicz, S. Lis // *Chem. Phys. Lett.* - 2001. - V. 349, № 3-4. - P. 266-270.
64. Zhang X. Thick UV-patternable hybrid sol-gel films prepared by spin coating / X. Zhang, H. Lu, A.M. Soutara, X. Zenga // *J. Mater. Chem.* - 2004. - V. 14, № 3. - P. 357-361.
65. Zhang X. Planar waveguide devices based on sol–gel-derived

- photopatternable hybrid material / X. Zhang, Z. Zhao, M. Qian [et al.] // *J. Cryst. Growth* - 2006. - V. 288, № 1. - P. 176-179.
66. O'Keeffe G. Development of a LED-based phase fluorimetric oxygen sensor using evanescent wave excitation of a sol-gel immobilized dye / O'Keeffe G., MacCraith B.D., McEvoy A.K. [et al.] // *Sens. Actuators B* - 1995. - V. 29, № 1-3. - P. 226-230.
67. McEvoy A.K. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel-derived porous silica coatings / McEvoy A.K., McDonagh C.M., MacCraith B.D. // *Analyst*. - 1996. - V. 121. - P. 785-788.
68. McDonagh C. Tailoring of sol-gel films for optical sensing of oxygen in gas and aqueous phase / McDonagh C., MacCraith B., McEvoy A. // *Anal. Chem.* - 1998. - V. 70, № 1. - P. 45-50.
69. Blair S. Sol-gel-immobilised terbium complexes for luminescent sensing of dissolved oxygen by analysis of emission decay / S. Blair, R. Katakya, D. Parker // *New J. Chem.* - 2002. - V. 26, № 5. - P. 530-535.
70. Lobnika A. Optical pH sensor based on the absorption of antenna generated europium luminescence by bromothymolblue in a sol-gel membrane / A. Lobnika, N. Majcena, K. Niederreiter // *Sens. Actuators B* - 2001. - V. 74, № 1-3. - P. 200-206.
71. Blair S. Narrow-range optical pH sensors based on luminescent europium and terbium complexes immobilized in a sol gel glass / S. Blair, M.P. Lowe, C.E. Mathieu // *Inorg. Chem.* - 2001. - V. 40, № 23. - P. 5860-5867.
72. Turel M. Direct UV-LED lifetime pH sensor based on a semi-permeable sol-gel membrane immobilized luminescent Eu^{3+} chelate complex / M. Turel, M. Cajlakovic, E. Austin [et al.] // *Sens. Actuators B* - 2008. - V. 131, № 1. - P. 247-253.
73. Liu Y. Temperature-dependent luminescent properties of Eu–Tb complexes synthesized in situ in gel glass / Liu Y., Qian G., Wang Z., Wang M. //

- Appl. Phys. Lett. - 2005. - V. 86, № 7. - P. 071907-071910.
74. Jin T. Photovoltaic cell characteristics of hybrid silicon devices with lanthanide complex phosphor-coating film / T. Jin, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi // J. Electrochem. Soc. - 1997. - V. 144, № 11. - P. 4054-4058.
 75. Гранчак В.М. Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов / В.М. Гранчак, Т.В. Сахно, С.Я. Кучмий // ТЭХ - 2014. - Т. 50, № 1. - С. 1-20.
 76. Li H.-H. Preparation of transparent inorganic-organic composite phosphors incorporated with europium (III) complexes / H.-H. Li, S. Inoue, D. Ueda [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. - 1999. - V. 2, № 7. - P. 354-356.
 77. Патент США № 4661649А Solar concentrator plates / R. Reisfeld, R. Zusman. - Заявл. 06.09.1985; Оpubл. 28.04.1987.
 78. Melby L.R. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes / Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris J.C. // J. Am. Chem. Soc. - 1964. - V. 86, № 23. - P. 5117-5125.
 79. Bauer H. Octacoordinate chelates of lanthanides. Two series of compounds / Bauer H., J. Blanc, D. Ross // J. Am. Chem. Soc. - 1964. - V. 86, № 23. - P. 5125-5131.
 80. Stites J.G. The rare earth metals and their compounds. VIII. An improved method for the synthesis of some rare earth acetylacetonates / J.G. Stites, C.N. McCarty, L.L. Quill // J. Am. Chem. Soc. - 1948. - V. 70, № 9. - P. 3142-3143.
 81. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. - М.: Мир, 1976. - 541 с.
 82. Органикум в 2 томах / под ред. Т.И. Почкаева - М.: Мир, 1979.
 83. Рябчиков Д. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. - М.: Наука. - 1966. - 380 с.
 84. O'Connor D.V. Time-correlated single photon counting / O'Connor D.V., Phillips D. - London: Acad. Press., 1984. - 285 p.
 85. Beeby A. Non-radiative deactivation of the excited states of europium,

- terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators / Beeby A., Clarkson I.M, Dickins R.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. - 1999. - № 3. - P. 499-503.
86. De Mello Donega C. Luminescence and non-radiative processes in lanthanide squarate hydrates / C. De Mello Donega, S.J. Ribeiro, R.R. Gonçalves, G. Blasse // J. Phys. Chem. Solids - 1996. - V. 57, № 11. - P. 1727-1734.
87. Jüstel T. VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps / Jüstel T., Krupa J.-C., Wiechert D.U. // J. Lumin. - 2001. - V. 93, № 3. - P. 179-189.
88. Nazarov M. Quantum efficiency of double activated $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Eu^{3+}$ / Nazarov M., Noh D.Y., Sohn J., Yoon C. // J. Solid State Chem. - 2007. - V. 180, № 9. - P. 2493-2499.
89. de Sa' G.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / de Sa' G.F., Malta O.L., de Mello Donega C. // Coord. Chem. Rev. - 2000. - V. 196, № 1. - P. 165-195.
90. Repo E. Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan / E. Repo, L. Malinen, R. Koivula [et al.] // J. Hazard. Mater. - 2011. - V. 187, № 1-3. - P. 122-132.
91. Repo E. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents / E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E. Sillanpaa / J. Hazard. Mater. - 2009. - V. 171, № 1-3. - P. 1071-1080.
92. Zanichelli P.G. Immobilization of the $[RuII(edta)NO^+]$ ion on the surface of functionalized silica gel / P.G. Zanichelli, R.L. Sernaglia, D.W. Franco // Langmuir - 2006. - V. 22, № 1. - P. 203-208.
93. Smith C.B. Fluorescence resonance energy transfer based MCM-Edta-Tb³⁺-MES sensor / C.B. Smith, J.E. Anderson, R.D. Mssaro // Appl. Spectrosc. -

2008. - V. 62, № 6. - P. 604-610.
94. Li Z. Hybrid lanthanide nanoparticles with paramagnetic shell coated on upconversion fluorescent nanocrystals / Z. Li, Y. Zhang, B. Shuter // *Langmuir* - 2009. - V. 25, № 20. - P. 12015-12018.
95. Li Z. Facile synthesis of lanthanide nanoparticles with paramagnetic, downand up-conversion properties / Z. Li, Y. Zhang // *Nanoscale* - 2010. - V. 2, № 7. - P. 1240-1243.
96. Voisin P. Use of lanthanide-grafted inorganic nanoparticles as effective contrast agents for cellular uptake imaging / P. Voisin, E. Ribot, S. Miraux // *Bioconjugate Chem.* - 2007. - V. 18, № 4. - P. 1053-1063.
97. Gekaldes C.F. Preparation, physico-chemical characterization, and relaxometry studies of various gadolinium(III)-dtpa-bis(amide) derivatives as potential magnetic resonance contrast agents / C.F. Gekaldes, A.M. Urbano, M.C. Alpoim // *Magn. Reson. Imaging* - 1995. - V. 13, № 3. - P. 401-420.
98. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентина. - М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. - 592 с.
99. Anderson D.R. Analysis of silicones. Chapter 10 / Edited by L. Smith - New-York: Wiley-Interscience, 1974.
100. Simon I. Infrared spectra of some alkyl silanes and siloxanes in gaseous, liquid, and solid phases / I. Simon, H.O. McMahon // *J. Chem. Phys.* - 1952. - V. 20, № 5. - P. 905-907.
101. Алентьев А. Кремнийорганические гидрофобизаторы / Алентьев А., Клетченков И., Пащенко А. - К.: Госиздат технической литературы УССР, 1962. - 109 с.
102. Choppin G.R. Chapter 29. Lanthanide aminopolycarboxylates / G.R. Choppin, P.J. Wong // *ACS Symposium Series. Coordination Chemistry* - 1994. - V. 565. - P. 346-360.
103. Choppin G.R. Nuclear magnetic resonance studies of diamagnetic metal-

- diethylenetriaminepentaacetate complexes / Choppin G.R., Baisden P.A., Khan S.A. // *Inorg. Chem.* - 1979. - V. 18, № 5. - P. 1330-1332.
104. Baisden P.A. Nuclear magnetic resonance studies of diamagnetic metal-aminopolycarboxylate complexes / Baisden P.A., Choppin G.R., Garrett B.B. // *Inorg. Chem.* - 1977. - V. 16, № 6. - P. 1367-1372.
105. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 томах / под ред. В.П. Прянишникова - М.: Мир, 1982.
106. Lange K.R. The characterization of molecular water on silica surfaces / Lange K.R. // *J. Colloid Sci.* - 1965. - V. 20, № 3. - P. 231-240.
107. Armistead C.G. Reactions of chloromethyl silanes with hydrated aerosil silicas / Armistead C.G., Hockey J.A. // *Trans. Faraday Soc.* - 1967. - V. 63, № 10. - P. 2549-2556.
108. Carnall W.T. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} / Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // *J. Chem. Phys.* - 1968. - V. 49, № 10. - P. 4424-4442.
109. Пржеvusкий А.К. Конденсированные лазерные среды / Пржеvusкий А.К., Никонов Н.В. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 147 с.
110. Peacock R.D. The intensities of lanthanide f-f transitions / Peacock R.D. // *Rare Earths. Structure and Bonding*, V. 22. Berlin: Springer Verlag, 1975. - P. 83-122.
111. Görrler-Walrand C. Spectral intensities of f-f transition / Görrler-Walrand C., Binnemans K. // *Handbook on the physics and chemistry of rare earth* -1998. - V. 25. - P. 101-264.
112. Walsh B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. *Advances in spectroscopy for lasers and sensing* / Ed. B. Di Bartolo and O. Forte. - Berlin: Springer Verlag, 2006. - P. 403-433.
113. Yang J. Judd-Ofelt Analysis of $\text{Nd}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ -doped 6-FDA/epoxy planar waveguides / J. Yang, M.B. Diemeer, L.T. Hilderink [et al.] // *Proceedings*

- Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter, 2006, Eindhoven. - P. 253-256.
114. Krupke W.F. Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses / Krupke W.F. // J. Quant. Electr. - 1974. - V. 10, № 4. - P. 450-457.
115. Серегина Е.А. Спектральные свойства неодима в $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-Nd}^{3+}$ / Серегина Е.А., Кабаков Д.В. // Оптика и спектроскопия. - 2011. - V. 110, № 1. - С. 47-52.
116. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. - Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006. - 280 p.
117. Wang J. Investigation on coordination number and geometrical conformation of rare earth complexes with catenulate aminopolycarboxylic acid ligands / Wang J., Hu P., Liu B. [et al.] // J. Coord. Chem. - 2010. - V. 63, № 13. - P. 2193-2222.
118. Kurokawa Y. Photo-properties of rare earth ion (Er^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+})-doped alumina films prepared by the sol-gel method / Kurokawa Y., Ishizaka T., Ikoma T. [et al.] // Chem. Phys. Lett. - 1998. - V. 287, № 5-6. - P. 737-741.
119. Skuja L. Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge, and Sn atoms in glassy SiO_2 : a luminescence study / L. Skuja // J. Non-Cryst. Solids - 1992. - V. 149, № 1-2. - P. 77-95.
120. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // J. Non-Cryst. Solids - 1998. - V. 239, № 1-3. - P. 16-48.
121. Trukhin A. Photosensitivity of silica glass with germanium studied by photoinduced of thermally stimulated luminescence with vacuum ultraviolet radiation / A. Trukhin, B. Poumellec // J. Non-Cryst. Solids - 2003. - V. 324, № 1-2. - P. 21-28.
122. Cannas M. Ultraviolet emission lifetime in Si and Ge oxygen deficient centers in silica / M. Cannas, S. Agnello, R. Boscaino [et al.] // J. Non-Cryst. Solids - 2003. - V. 322, № 1-3. - P. 129-133.
123. Fitting H.-J. How to make silica luminescent / H.-J. Fitting // J. Lumin. -

2009. - V. 129, № 12. - P. 1488-1492.
124. Carlos L.D. White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: emitting centers and recombination mechanisms / Carlos L.D., Ferreira R.A., Pereira R.N. // *J. Phys. Chem. B* - 2004. - V. 108, № 39. - P. 14924-14932.
125. Fu L. Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis / L. Fu, R.A. Sa Ferreira, N.J.O. Silva // *Chem. Mater.* - 2004. - V. 16, № 8. - P. 1507-1516.
126. Nobre S.S. Energy transfer and emission quantum yields of organic-inorganic hybrids lacking metal activator centers / S.S. Nobre, P.P. Lima, Lui's Mafra [et al.] // *J. Phys. Chem. C* - 2007. - V. 111, № 8. - P. 3275-3284.
127. Yoldas B.E. Photoluminescence in chemically polymerized SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂ systems / Yoldas B.E. // *J. Mater. Res.* - 1990. - V. 5, № 6. - P. 1157-1158.
128. Garcia J. Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels / Garcia J., Mondragon M., Tellez C. // *Mater. Chem. Phys.* - 1995. - V. 41, № 1. - P. 15-17.
129. Green W.H. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions / W.H. Green, K.P. Le, J. Grey // *Science* - 1997. - V. 276. - P. 1826-1828.
130. Brankova T. Photoluminescence from sol-gel organic/inorganic hybrid gels obtained through carboxylic acid solvolysis / Brankova T., Bekiari V., Lianos P. // *Chem. Mater.* - 2003. - V. 15, № 9. - P. 1855-1859.
131. Hanninen P. Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects / Hanninen P., Harma H. - Berlin: Springer-Verlag, 2011. - 388 p.
132. Binnemans K. Chapter 225. Rare-earth beta-diketonates / Binnemans K. //

- Handbook on the physics and chemistry of rare earths. - 2005. - V. 35. - P. 107-272.
133. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. - К.: Наук. думка, 1989. - 256 с.
134. Bünzli J.-C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / Bünzli J.-C., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. - 2005. - V. 34, № 12. - P. 1048-1077.
135. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala // J. Lumin. - 1997. - V. 75, № 2. - P. 149-169.
136. Forsberg J.H. Sc, Y, La-Lu / Forsberg J.H. // Gmelin handbook of inorganic chemistry - 1981. - V. D3, № 39. - P. 65-251.
137. Структура, свойства и применение β -дикетонатов металлов / под редакцией Спицына В.И. - М.: Наука, 1978. - 204 с.
138. β -дикетонаты металлов / под редакцией Спицына В.И.- М.: Наука, 1978. - 122 с.
139. Bunzli J.-C.G. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. Theory and practice. / J.-C.G. Bunzli, G.R. Choppin [et al.] // Amsterdam: Elsevier, 1989. - 432 p.
140. Diamandis E.P. Europium chelate labels in time-resolved fluorescence immunoassays and DNA hybridization assays / E.P. Diamandis, T.K. Christopoulos // Anal. Chem. - 1990. - V. 62, № 22. - P. 1149A-1157A.
141. Eckberg R.P. Reactions of bis(2,4-pentanedionato)nickel(II) with isocyanates and other electrophiles / R.P. Eckberg, J.H. Nelson, J.W. Kenney // Inorg. Chem. - 1977. - V. 16, № 12. - P. 3128-3132.
142. Howells P.N. Reactions of (4,9-dimethyl-5,8-diazadodeca-4,8-diene-2,11-dione)copper(II), (Cu(baen)) with isocyanates / P.N. Howells, J.W. Kenney, J.H. Nelson // Inorg. Chem. - 1976. - V. 15, № 1. - P. 124-129.
143. Collman J.P. Reactions of metal acetylacetonates / Collman J.P. // Angew.

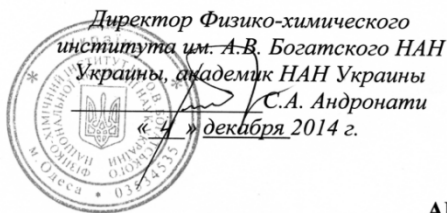
- Chem. Int. Ed. - 1965. - V. 4, № 2. - P. 132-138.
144. Shankar G. Phenylisocyanation and bromination studies on lanthanide β -diketonates / G. Shankar, S.K. Ramalingam // Transition Met. Chem. - 1984. - V. 9, № 12. - P. 449-453.
145. Горбатенко В.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов / Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И.. - К.: Наукова думка, 1987. - 444 с.
146. Watson W.H. The crystal structure of tris(acetylacetonato)(1,10-phenanthroline) europium (III) / Watson W.H., Williams R.J., Stemple N.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1972. - V. 34, № 2. - P. 501-508.
147. Гайдук М.И. Спектры люминесценции европия / Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. - М.: Наука, 1974. - 195 с.
148. Strek W. Optical properties of Eu(III) chelates trapped in silica gel glasses / W. Strek, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz // Optical Mater. - 1999. - V. 13, № 1. - P. 41-48.
149. Bunzli J.-C.G. Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and *o*-phenanthroline / J.-C.G. Bunzli, E. Moret, V. Foiret // J. Alloys Compd. - 1994. - V. 207/208. - P. 107-111.
150. Goncalves M.C. Optically functional di-urethanesil nanohybrids containing Eu^{3+} ions / M.C. Goncalves, V.D. Bermudez, R.A. Ferreira [et al.] // Chem. Mater. - 2004. - V. 16, № 13. - P. 2530-2543.
151. Bernd F. Microsilica - characterization of an unique additive / Bernd F. // Thesis of 10th Int. Inorganic-bonded fiber composites conference, San Paulo (November 15-18, 2006) - P. 135-144.
152. Кудренко Е.А. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя / Кудренко Е.А., Шмытько И.М., Струкова Г.К. // Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50, № 5. - С. 924-930.
153. James R.W. The optical principles of the diffraction of X-rays / James R.W. - London: G. Bell And Sons Limited, 1962. - 714 p.

154. Carlos L.D. Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 2. Blue-light emission / L.D. Carlos, V.D. Bermudez, R.A. Ferreira [et al.] // Chem. Mater. - 1999. - V. 11, № 3. - P. 581-588.
155. Physics of disorder materials / ed. by D. Adler, H. Fritzche, S. Ovshinsky - New York: Plenum Press, 1985. - 850 p.
156. Домрачев Г.А. Спектрально-люминесцентные и оптические свойства малодефектных органических стекол, допированных трис(бензоилтрифторацетонатом) европия / Домрачев Г., Семенов В., Золотарева Н. [и др.] // Рос. Нанотехнологии - 2009. - Т. 4, № 3-4. - С. 128-138.
157. Kusnetsov S.I. "Polisvetan", a high performance material for cladding greenhouses / Kusnetsov S.I., Leplianin G.V., Mironov U.I. [et al.] // Plasticulture - 1989. - V. 3, № 83. - P. 13-20.
158. Минич А.С. Биологическое тестирование пленок для закрытого грунта с различными фотофизическими свойствами / Минич А.С., Минич И.Б., Иваницкий А.Е., Райда В.С. // Вестн. Том. гос. пед. ун-та. - 2000. - № 2. - С. 70-73.
159. Минич А.С. Биологическое тестирование светокорректирующих пленок в условиях закрытого грунта при выращивании белокочанной капусты / Минич А.С., Минич И.Б., Райда В.С. [и др.]. // Сельскохоз. биология. - 2003. - № 3. - С. 43-56.
160. Минич А.С. Определение вклада люминесцентного излучения полиэтиленовых пленок с фотолюминофорами на основе соединений европия в увеличение продуктивности растений в защищенном грунте / Минич А.С., Минич И.Б., Зеленчукова Н.С. [и др.] // Вестн. Том. гос. пед. ун-та. - 2010. - № 3. - С. 22-26.
161. Минич А.С. Жизнедеятельность *Lactuca sativa* и микроорганизмов почвы под флуоресцентными пленками / Минич А.С., Минич И.Б., Шайтарова О.В. [и др.] // Вестн. Том. гос. пед. ун-та. - 2011. - № 8. - С. 78-84.

162. Borthwick H.F. The reaction controlling floral initiation / Borthwick H.F., Hendricks S.B., Parker M.W. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA - 1952. - V. 38, № 11. - P. 929-934.
163. Патент РФ № 2407770 С2 С09К011/08 С08К003/10 С08К003/30 09К011/77 С08К003/22 Светообразующий материал и композиция для его получения / Воробьев В.А., Власьянц Г.Ф., Синельников Б.М. [и др.] – Заявл. 20.09.2008; Опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36.
164. Yang C. Preparation and luminescence performance of rare earth agriculture-used light transformation composites / Yang C., Sun Z., Liu L., Zhang L. // J. Mater. Sci. - 2008. - V. 43, № 5. - P. 1681-1687.
165. ГОСТ 16337-77 Полиэтилен высокого давления. Технические условия; введен 1977-10-11.- М.: Изд-во стандартов, 1977. - 60 с.
166. ГОСТ 10354-82. Полиэтиленовая пленка. Технические условия. - Введен 1983-07-01. -М.: Изд-во стандартов, 1988. -35 с.
167. Иваницкий А.Е. Люминесцентные свойства полиэтиленовых пленок с добавками фотолюминофоров /А. Иваницкий, Е. Коваль, В. Райда / люминесценция и сопутствующие явления. Труды VI Всероссийской школы-семинара (Иркутск). - 2000. - С. 112-116.
168. Щелоков Р.Н. Полисветаны и полисветановый эффект / Р.Н. Щелоков // Изв. АН СССР. - 1986. - № 10. - С. 50-55.
169. Райда В.С. Поглощение УФ-излучения полиэтиленовыми пленками с добавками фотолюминофоров на основе соединений европия / Райда В.С., Коваль Е.О., Минич А.С. [и др.] // Пластические массы - 2001. - № 3. - С. 31-33.
170. Райда В.С. Особенности пропускания света светокорректирующими пленками ПЭВД с люминофорами на основе комплексных соединений европия / Райда В.С., Иваницкий А.Е., Майер Э.А., Толстикова Г.А. // Пластические массы. - 2002.- № 12. - С. 35-39.

Приложение

УТВЕРЖДАЮ



Директор Физико-химического
института им. А.В. Богатского НАН
Украины, академик НАН Украины
С.А. Андронати
« 4 » декабря 2014 г.

УТВЕРЖДАЮ



Директор ООО «ПРОПЛАСТ»
М.Э. Чичельницкая
« 4 » декабря 2014 г.

АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний образцов люминесцентных присадок для получения светопреобразующих (люминесцентных) полимерных плёнок

« 4 » декабря 2014 г.

г.Одесса

В период с 17.09 по 20.11.2014 г. на оборудовании предприятия ООО «ПРОПЛАСТ» были проведены опытно-промышленные испытания по получению опытных образцов люминесцентных пленок из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Образцы содержали присадки гибридных наноматериалов на основе диоксида кремния и комплексов лантанидов (Ln) – европия или иттербия с модифицированным бензоилацетоном ($\text{Ln}(\text{BA})_3\text{Phen}/\text{SiO}_2$). Образцами сравнения являются люминесцентные пленки из ПЭНП, которые содержат комплексы указанных лантанидов с бензоилацетоном ($\text{Ln}(\text{BA})_3\text{Phen}$).

Лабораторные исследования полученных образцов пленок были проведены в отделе химии лантанидов Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины.

Пленки являются прозрачными в интервале длин волн 400-800 нм. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре "Fluorolog FL 3-22" производства "Horiba Jobin Yvon". Установлено, что плёнки с гибридными европийсодержащими присадками, поглощая свет с длинами волн 250-400 нм, преобразуют его в узкополосное излучение с длинами волн 578, 589, 611 и 702 нм, соответствующее 4f-люминесценции ионов европия. Плёнки с иттербийсодержащими присадками при поглощении света того же диапазона излучают в ближней ИК-области с максимумом при 980 нм, что соответствует 4f-люминесценции ионов иттербия.

При содержании 0.2 масс. % присадок гибридных нанокomпозитов в образцах плёнок интенсивность 4f-люминесценции сохраняется на одном уровне с образцами сравнения. При этом массовое содержание ионов излучателей в пленках с гибридными присадками снижено в 5.5 и 5.3 раз для европия и иттербия, соответственно, по сравнению с образцами сравнения.

Исследование фотостабильности образцов пленок показало, что при облучении нефильтрованным УФ-светом (250Вт ртутная лампа, расстояние до образца 10 см) деградация люминесцентного сигнала на 20% наблюдается для пленок с кремнийсодержащими присадками через 7.5-8.0 часов, для пленок с присадками образцов сравнения – через 2.5-3.0 часа. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что пленки, содержащие присадки гибридных материалов являются более фотостабильными.

Выводы:

1. Использование гибридных присадок на основе диоксида кремния и модифицированных бензоилацетонов лантанидов (европия или иттербия) позволяет получить светопреобразующие пленки, способные к поглощению УФ-света и излучению в видимой и ближней ИК-областях.
2. Образцы пленок, содержащие присадки гибридных композитов являются более фотостабильными.
3. Использование гибридных присадок является экономически более выгодным в связи со значительным уменьшением содержания ионов лантанидов
4. Недостатком пленок с гибридными присадками является более долгий процесс синтеза присадок, по сравнению с образцами сравнения

Предложения:

На основе проведенных испытаний и полученных положительных результатов был разработан временный технологический регламент на производство пленок из полиэтилена низкой плотности с присадками нанокomпозитных гибридных материалов на основе диоксида кремния и комплексов лантанидов (европия или иттербия).

Приложение:

К акту прилагаются спектры возбуждения и люминесценции пленок с гибридными присадками и образцов сравнения.

Главный инженер
ООО «ПРОПЛАСТ»

Игнатов А.В.

Зав. отделом химии
лантанидов, д.х.н., проф.

Ефрюшина Н.П.