

УДК 541.49:544.032.65

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРА КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III) С ТЕТРА-1,3-ДИКЕТОН КАЛИКС[4]АРЕНОМ НА ПАРАМЕТРЫ ЭМИССИИ ИОНОВ Tb³⁺

© 2023 г. Д. В. Лапаев¹, *, В. Г. Никифоров¹, С. Н. Судакова², С. Н. Подъячев²

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: d_lapaev@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Обнаружено скачкообразное изменение (от 295 до 684 мкс) времени затухания люминесценции ионов Tb³⁺ в растворе комплекса тербия(III) с тетра-1,3-дикетон каликс[4]ареном в области температуры кристаллизации раствора (212 К). Данный факт свидетельствует о значительной чувствительности комплекса к структуре локального окружения, что можно использовать как в спектроскопических целях, так и для удаленного мониторинга фазового состояния среды.

Ключевые слова: каликс[4]арен, 1,3-дикетон, ион Tb³⁺, комплекс тербия(III), температурная чувствительность параметров люминесценции, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0367676523702964, EDN: QTYFNE

ВВЕДЕНИЕ

Каликс[4]арены и их аналоги предоставляют широкие возможности для создания люминофоров на основе комплексов трехвалентных ионов лантаноидов (Ln³⁺) с органическими лигандами [1]. Данные соединения обладают большим потенциалом для широкого спектра приложений от базовых элементов светоизлучающих материалов [2, 3] и оптических сенсоров температуры [4] до люминесцентного зондирования [5, 6], биосенсинга и биовизуализации [3]. Интерес к таким молекулярным соединениям вызван сочетанием в одной молекуле уникальных фотофизических свойств комплексов Ln³⁺ (большой Стоксов сдвиг, монохроматическая люминесценция со временами затухания от микросекунд для Nd³⁺ и Er³⁺ до миллисекунд для Eu³⁺ и Tb³⁺) [7–9] и многофункциональности каликсареновой платформы, трехмерная структура которой позволяет встраивать различные хромофорные и комплексообразующие группы для обеспечения жесткой координации ионов Ln³⁺ и эффективной сенсibilизации их люминесценции [1, 2, 10].

Одним из наиболее эффективных сенсibilизаторов люминесценции ионов Ln³⁺ среди множества различных классов органических лигандов являются 1,3-дикетоны и их производные [11–13]. Присоединение бета-дикетонатных фрагментов с различными заместителями к каликсареновой платформе обеспечивает дополнительную жесткость молекулярной структуры, снижает безызлучательные потери [14] и способствует целенаправленному созданию новых комплексов Ln³⁺ с контролируемыми оптическими и фотофизическими свойствами [15–19].

В данной работе мы исследовали влияние температуры на фотофизические свойства раствора комплекса Tb³⁺·L (где L – тетра-1,3-дикетон каликс[4]арен), схематическое изображение которого приведено на рис. 1. Хорошо известно, что процессы переноса энергии от лиганда к иону металла очень чувствительны к геометрической структуре комплекса, которая к тому же сильно зависит от характера взаимодействий с ближайшим окружением. Такие изменения должны быть особенно заметными в области фазового перехода из жидкости в твердое состояние. В этом слу-

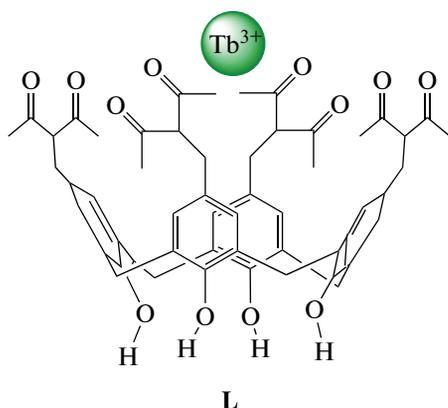


Рис. 1. Схематическое изображение комплекса $Tb^{3+}\cdot L$.

чае комплексы $Tb^{3+}\cdot L$ можно рассматривать как сенсоры структурных изменений среды. В связи с этим основная цель данной работы состоит в проверке озвученной идеи, а именно, в выявлении корреляции между параметрами люминесцентного сигнала комплексов $Tb^{3+}\cdot L$ и фазовым состоянием среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диметилформамид (ДМФА) (Acros Organics) перегоняли в вакууме над P_2O_5 . Триэтиламин (ТЭА) (Acros Organics), нитрат тербия $Tb(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ (Alfa Aesar) использовали в готовом виде без дополнительной очистки. Тетра-1,3-дикетон каликс[4]арен (**L**) был получен по методике, описанной в работе [15]. Методика приготовления раствора комплекса $Tb^{3+}\cdot L$ в ДМФА описана в работах [18, 19]. Для приготовления раствора комплекса было взято 0.1 ммоль $Tb(NO_3)_3\cdot 5H_2O$, 0.1 ммоль лиганда **L**, и 0.8 ммоль ТЕА в соотношении **L** : Tb^{3+} : ТЕА (1 : 1 : 8).

Спектр возбуждения люминесценции при комнатной температуре зарегистрирован на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse (USA) путем варьирования длины волны возбуждающего света и контролирования интенсивности излучения Tb^{3+} на 546 нм со щелями возбуждения и излучения 5/5 нм [19].

Время-задержанные спектры люминесценции при температурах 296 (временная задержка 10 мкс) и 151 К (временная задержка 40 мкс), а также кинетические кривые люминесценции в диапазоне температур 151–296 К получены на оптическом спектрометре, построенном на базе решеточного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) сопряженного с фотоумножителем ФЭУ-100 [20]. Люминесценция возбуждалась им-

пульсным азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения импульсов 100 Гц и средней мощностью 1 мВт. Регистрация кинетических кривых люминесценции осуществлялась в условиях строгой фиксации геометрии образца.

Низкотемпературные эксперименты в области 151–296 К проведены в криостате с окнами из увиолевого стекла. Температура варьировалась с помощью системы продувки парами азота. Для контроля температуры использовался цифровой термометр Testo 735-2 (точность ± 0.3 К).

Кинетические кривые люминесценции перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в диапазоне 151–296 К были аппроксимированы двух-экспоненциальной функцией:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – предэкспоненциальные факторы, τ_1 и τ_2 – короткоживущая и долгоживущая компоненты времени затухания люминесценции.

Величины средних времен затухания люминесценции определены согласно уравнению [21, 22]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (2)$$

Фотографии образца при дневном свете были получены с помощью цифровой камеры Nikon Coolpix P340.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен спектр возбуждения люминесценции (при регистрации ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ перехода в области 546 нм) комплекса $Tb^{3+}\cdot L$ при температуре 296 К. Спектр состоит из широкой полосы с максимумом на 333 нм. Как видно, в спектре возбуждения отсутствуют узкие эмиссионные пики, обусловленные $4f-4f$ переходами иона Tb^{3+} . Этот экспериментальный факт указывает на то, что ион Tb^{3+} координируется к лиганду **L** и возбуждается путем внутримолекулярного переноса энергии.

При облучении раствора комплекса $Tb^{3+}\cdot L$ азотным лазером на длине волны 337 нм образец демонстрирует узкополосную люминесценцию, вызванную переходами с 5D_4 уровня на подуровни основного мультиплета 7F_J ($J = 6-3$ в наших экспериментах) иона Tb^{3+} (рис. 3) [23]. Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 545 нм соответствует переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Полосы в области 489.5, 582 и 620 нм обусловлены переходами ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, соответственно.

При температуре 296 К люминесценция ионов Tb^{3+} довольно сильно тушится. Величина среднего времени затухания $\langle \tau \rangle$ составляет 28 мкс (рис. 4).

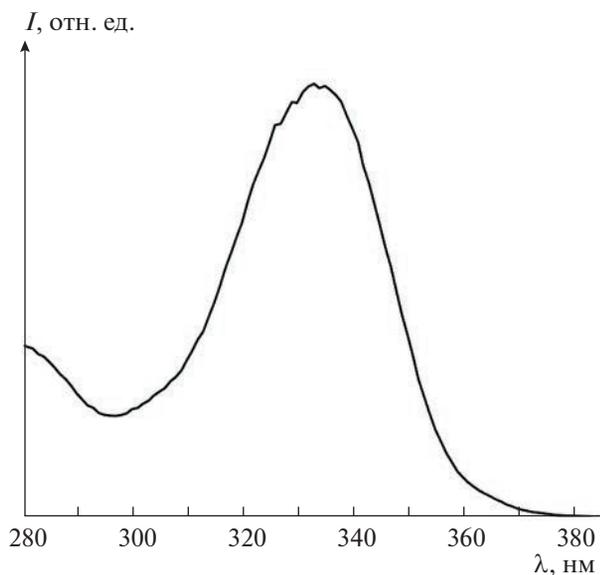


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при 296 К.

Хорошо известно, что основным каналом тушения люминесценции комплексов Tb^{3+} является обратный перенос энергии с 5D_4 уровня (20500 см^{-1}) в нижнее триплетное состояние (T_1) присоединенного лиганда [24]. Согласно эмпирическому правилу Латвы, для эффективной сенсibilизации люминесценции иона Tb^{3+} и блокирования обратного переноса энергии величина энергетического зазора $\Delta E(T_1 - {}^5D_4)$ должна лежать в пределах $2100\text{--}4500 \text{ см}^{-1}$ [24]. Однако в случае комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ величина ΔE составляет порядка 1480 см^{-1} [18, 19], что и является причиной эффективного тушения люминесценции при комнатной температуре.

Охлаждение образца до температуры ниже комнатной приводит к постепенному росту величины $\langle \tau \rangle$. При температуре 218 К ее значение составляет 295 мкс. Дальнейшее охлаждение приводит к скачкообразному изменению величины $\langle \tau \rangle$ до 684 мкс в области температуры замерзания растворителя ДМФА (212 К). При температуре 151 К образец полностью закристаллизован, что хорошо видно визуально на фотографии, представленной на рис. 3 (см. вставку на верхней панели).

Поскольку ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ переход имеет смешанный магнитодипольный и электродипольный характер, интенсивность и структура эмиссионной полосы, соответствующей данному переходу, оказываются чувствительными к геометрии локального лигандного окружения ионов Tb^{3+} [25]. К изменению в геометрии локального окружения

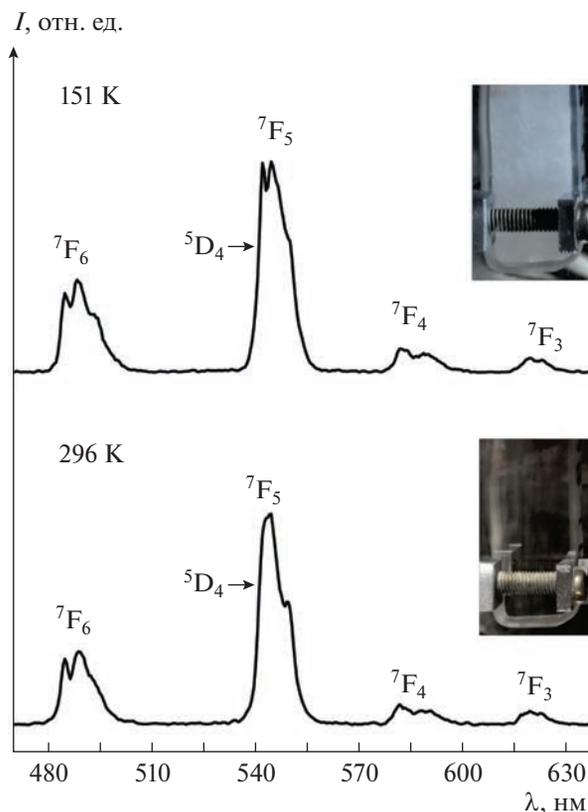


Рис. 3. Время-задержанные спектры люминесценции комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при 296 и 151 К. На вставках приведены фотографии при дневном освещении раствора комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в кварцевой кювете, находящейся в криостате при $T = 296$ и 151 К.

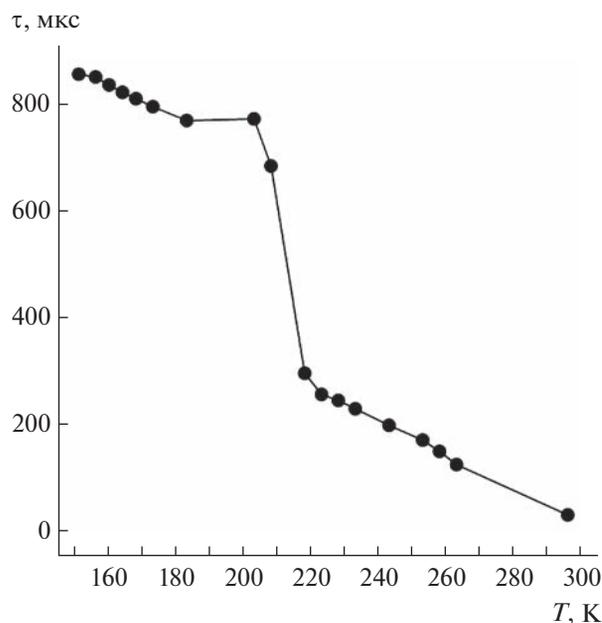


Рис. 4. Зависимость времени затухания люминесценции перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 нм) от температуры для комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ М).

также чувствительно соотношение интенсивностей эмиссионных полос переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Из рис. 3 видно, что кристаллизация приводит к заметному перераспределению интенсивностей и тонкой структуры полос, соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Это указывает на изменение геометрии локального окружения ионов Tb^{3+} в кристаллическом состоянии раствора комплекса $Tb^{3+} \cdot L$.

Второе характерное изменение – это скачкообразное изменение величины $\langle \tau \rangle$ от 295 до 684 мкс в области температуры фазового перехода 212 К (рис. 4). Интересно отметить, что дальнейшее снижение температуры до 151 К сопровождается плавным ростом $\langle \tau \rangle$ до 857 мкс, что указывает на заметный вклад в релаксацию возбужденных состояний комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ безызлучательных процессов, обусловленных, по всей видимости, многофоновым механизмом в лигандах. Однако главным результатом данной работы является экспериментальное наблюдение скачкообразного изменения значения $\langle \tau \rangle$ при кристаллизации раствора на величину 389 мкс, что многократно превышает экспериментальную ошибку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально продемонстрировано резкое скачкообразное изменение среднего времени затухания люминесценции комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в растворе ДМФА на величину 389 мкс в области температуры кристаллизации 212 К. Данный факт свидетельствует одновременно о (i) значительной зависимости релаксационных процессов в комплексе $Tb^{3+} \cdot L$ от геометрии его структуры и (ii) существенной реорганизации геометрии комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ под воздействием реструктуризации ближайшего окружения в области температуры фазового перехода. Помимо того, что данные исследования представляют спектроскопический интерес, поскольку отражают информацию о характере взаимодействий комплекса с молекулами растворителя, комплекс $Tb^{3+} \cdot L$ также можно рассматривать как зонд для удаленного мониторинга фазового состояния среды.

Спектроскопическое исследование образцов выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012>). Низкотемпературные измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morohashi N., Iki N.* Handbook on the physics and chemistry of rare earth. V. 326. Amsterdam: Elsevier, 2022.
2. *Massi M., Ogden M.I.* // Materials. 2017. V. 10. P. 1369.
3. *Chen W., Li M., HuiBo W. et al.* // Sci. China Tech. Sci. 2018. V. 61. P. 1265.
4. *Zairov R.R., Dovzhenko A.P., Sapunova A.S. et al.* // Sci. Reports. 2020. V. 10. P. 20541.
5. *Edwards N.Y., Schnable D.M., Gearba-Dolocan I.R., Strubhar J.L.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 87.
6. *Silva Lins I.M., da Silva Fonseca J.D., da Luz L.L. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 295. P. 121916.
7. *Bünzli J.-C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293–294. P. 19.
8. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1635; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1475.
9. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 42; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 34.
10. *Gajjar J.A., Vekariya R.H., Parekh H.M.* // Synth. Commun. 2020. V. 50. P. 2545.
11. *Binnemans K.* Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
12. *Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S.* The chemistry of metal enolates. V. 1. Chap. 3. England: John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.
13. *Dalal A., Nehra K., Hooda A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 550. P. 121406.
14. *Yuan J., Sueda S., Somazawa R. et al.* // Chem. Lett. 2003. V. 32. P. 492.
15. *Zairov R., Shamsutdinova N., Podyachev S. et al.* // Tetrahedron. 2016. V. 72. P. 2447.
16. *Podyachev S.N., Sudakova S.N., Gimazetdinova G.Sh. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 1526.
17. *Podyachev S.N., Gimazetdinova G.Sh., Sudakova S.N. et al.* // Tetrahedron. 2017. V. 73. P. 5397.
18. *Podyachev S.N., Sudakova S.N., Gimazetdinova G.Sh. et al.* // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 2695.
19. *Podyachev S.N., Sudakova S.N., Nagimov R.N. et al.* // Dalton. Transact. 2019. V. 48. P. 3930.
20. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Сафиуллин Г.М. и др.* // Журн. структ. химии 2009. Т. 50. № 4. С. 809; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. No. 4. P. 775.
21. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. N.Y.: Kluwer Academic, 1999. 698 p.
22. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1727; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1377.
23. *Hüfner S.* Optical spectra of transparent rare earth compounds. New York: Academic, 1978. 237 p.
24. *Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al.* // J. Luminescence. 1997. V. 75. P. 149.
25. *Richardson F.S.* // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 541.

The effect of crystallization on the Tb³⁺ emission parameters in a solution of a terbium(III) complex with tetra-1,3-diketone calix[4]arene

D.V. Lapaev^{a, *}, V. G. Nikiforov^a, S. N. Sudakova^b, S. N. Podyachev^b

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

^bArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia

*e-mail: d_lapaev@mail.ru

An abrupt lengthening (from 295 to 684 μs) of the luminescence decay time of Tb³⁺ ions in a solution of a terbium(III) complex with tetra-1,3-diketone calix[4]arene in the region of the solution crystallization temperature (212 K) was found. This fact indicates a significant sensitivity of the complex to the structure of the local environment, which can be used both for spectroscopic purposes and for remote monitoring of the phase state of the medium.

Keywords: calix[4]arene, 1,3-diketone, Tb³⁺ ion, terbium(III) complex, temperature sensitivity of luminescence parameters, crystallization