

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Tb³⁺ С ТРИС(ПИРАЗОЛИЛ)БОРАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.В.Кандель,^а Е.А.Михалёва,^а М.Зеллер,^б А.В.Эддисон,^в В.В.Павлищук^а

а) Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, просп. Науки 31, Киев, e-mail: alina.kandel@mail.ru

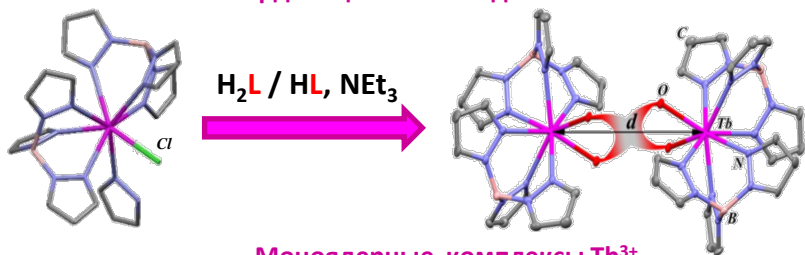
б) STARBURSTT CyberInstrumentation Consortium and Department of Chemistry, Youngstown State University, One University Plaza, Youngstown OH 44555-3663, U.S.A.

в) Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, PA 19104-2816, U.S.A.

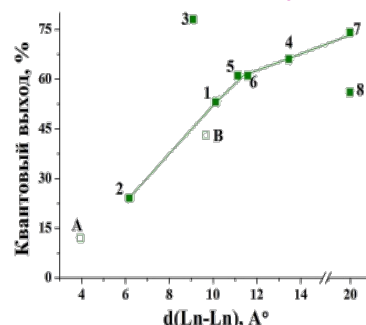
Координационные соединения, содержащие ионы лантаноидов, находят широкое применение как маркеры биологических объектов, одна из степеней защиты валюты, в люминесцентных экранах и лазерах. Комплексы с 4f-металлами привлекают к себе пристальное внимание благодаря уникальным люминесцентным характеристикам. К ним относятся узкие полосы в спектрах эмиссии, положение которых не зависит от координационного окружения иона лантаноида, так как обусловлено переходами между глубоколежащими f-орбиталями, а также высокие квантовые выходы, которые можно изменять, варьируя структуру комплекса. Уже выяснено, что интенсивность люминесценции иона лантаноида коррелирует с коэффициентом экстинкции лиганда (эффект «антенны»). В то же время, практически отсутствуют данные о влиянии количества люминесцентных центров и расстояния между ними на величину квантовых выходов эмиссии комплексов лантаноидов. Поэтому исследование влияния строения координационных соединений лантаноидов на их люминесцентные свойства на сегодняшний день представляет собой актуальную задачу.

Цель работы: Изучение влияния строения комплексов Tb³⁺ на их люминесцентные свойства.

Синтез координационных соединений Tb³⁺



Зависимость изменения квантового выхода от расстояния между ионами Tb³⁺

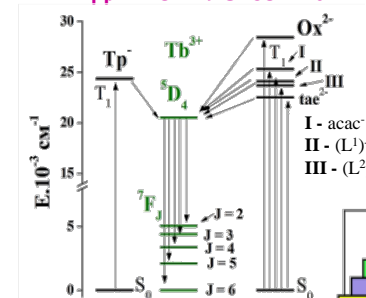


- 1-(Tr^{Pu}Tb(MeOH))₂pma
 - 2-(Tr₂Tb)₂Ox
 - 3-(Tr₂Tb)₂tae
 - 4-(Tr₂Tb)₂L³
 - 5-(Tr₂Tb)₂L³
 - 6-(Tr₂Tb)₃L⁴
 - 7-Tr₂TbL¹
 - 8-Tr₂Tbасас
- A-(TrTb)₂(PhCO₂)₄^а
 B-(NO₂)₂Tb((pz^{Pu})₃B)₂^б

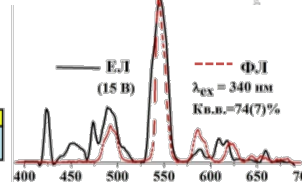
Комплекс (Tr₂Tb)₂tae (3) не подчиняется данной зависимости, возможно, из-за неэффективного переноса энергии мостиковым лигандом вследствие наличия в нем 2 ортогональных фрагментов асас, а комплекс Tr₂Tbасас (8) – из-за невысокого коэффициента экстинкции асас: по сравнению с (L³).



Энергетическая диаграмма для комплексов Tb³⁺



Электролюминесценция комплексов Tb³⁺



Выводы:

- ❖ Показано, что комплексы Tb³⁺ с Tr и Tr^{Pu} проявляют интенсивные фото- и электролюминесценцию, что указывает на эффективность Tr и Tr^{Pu} в роли лигандов-антенн;
- ❖ Найдено, что в полиядерных трис(пиразолил)боратных комплексах Tb³⁺ лигандом-антенной может выступать как трис(пиразолил)боратный, так и мостиковый лиганд в зависимости от длины волны возбуждающего света;
- ❖ Выяснено, что для полиядерных комплексов Tb³⁺ с Tr или Tr^{Pu} наблюдается тенденция к повышению квантового выхода эмиссии при увеличении расстояния между ионами Tb³⁺ вплоть до их дискретного расположения (моноядерные). Вероятно, это обусловлено уменьшением эффективности процессов миграции энергии и кросс-релаксации.

^а U. P. Singh, S. Tyagi, C. L. Sharma [et al.], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4464-4470.
^б N. Armaroli, G. Accorsi, F. Barigelletti [et al.], *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5769-5776.
^в R.G. Lawrence, T.A. Hamor, C.J. Jones [et al.], *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2121-2126.