

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА
Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії



КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА НА ЗДОБУТТЯ СТУПЕНЯ БАКАЛАВРА
НА ТЕМУ:

**СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГЕТЕРОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ ТЬ³⁺ З ТРИС(2-
ПРИДИЛПРАЗОЛІЛ)БОРАТ-АНІОНОМ ТА АНІОНАМИ
ПАЛЬМЕТИНОВОЇ, СТЕАРИНОВОЇ ТА ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТ**

студентки ІV курсу

Павловської Юлії Валентинівни

Науковий керівник:

к. х. н. Міхальова О. А.

«Допустити до захисту»

завідувач кафедри

неорганічної хімії

чл. кор., д. х. н., проф Слободяник М.С.

Київ-2021

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1. Особливості люмінесценції іонів лантаноїдів	5
1.2. Характеристики люмінесценції	6
1.3. Гасіння емісії	7
1.4. Люмінесцентні властивості комплексів лантаноїдів з карбоновими кислотами	8
1.5. Використання комплексів лантаноїдів	10
1.6. Висновки до розділу	10
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	12
2.1. Обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження	12
2.1.1. Об'єкти дослідження	12
2.1.2. Методи дослідження	13
2.2. Математична обробка експериментальних даних	13
2.2.1. Визначення квантових виходів	13
2.3. Використані реагенти та апаратура	14
2.4. Методика виготовлення макетів світлодіодів	14
2.5. Методи аналізу та дослідження	14
2.6. Опис синтезу речовин	15
РОЗДІЛ 3. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ТЬ³⁺ З ТРИС(2-ПРИДИЛПІРАЗОЛІЛ)БОРАТ-АНІОНОМ ТА АНІОНАМИ ПАЛЬМЕТИНОВОЇ, СТЕАРИНОВОЇ ТА ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТ	17
3.1. Будова комплексів $\text{Tr}^{\text{Pu}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Pu}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Pu}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$	17
3.2. Спектри інфрачервоної спектроскопії	19
3.3. Люмінесцентні властивості координаційних сполук $\text{Tr}^{\text{Pu}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Pu}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Pu}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$	20
3.4. Спектри збудження досліджених сполук	22
3.5. Електролюмінесцентні властивості комплексів	23
3.6. Висновки до розділу	25
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

У сучасному світі комплекси лантаноїдів знаходять широке використання у різних галузях науки та техніки. Їх застосовують в електроніці, радіотехніці, в якості присадок до дизельного палива або як компоненти шарів світлодіодів, лазерів, плоских кольорових інформаційних екранів і тд.

Однією з найбільш перспективних областей застосування координаційних сполук лантаноїдів є використання їх в якості компонентів емісійних матеріалів в світловипромінюючих діодах (OLEDs – organic light emitting diodes). Такі компоненти повинні володіти ефективною люмінесценцією з високою чистотою кольору емісії, його точною відтворюваністю та мати електронну провідність. Аналіз даних, описаних в науковій літературі, свідчить, що за допомогою варіювання структури ліганду можна досягти оптимальних практичних властивостей комплексів лантаноїдів.

Особливостями випромінювання 4f іонів є довгий час існування збуджених станів і вузькі смуги емісії. Власна люмінесценція лантаноїдів дуже слабка, так як існує заборона f-f переходів. Для підвищення інтенсивності емісії можна ввести до складу сполуки органічний ліганд-антену, що ефективно поглинає збуджуюче випромінювання та передає отриману енергію на рівні іону металу. За рахунок цього утворюється характеристична лінія емісії (люмінесценції іона).

Серед ряду іонів лантаноїдів було обрано Tb³⁺, оскільки він проявляє досить інтенсивну емісію у видимій області спектру. В якості антени для роботи було обрано трис(2-піридилпіразоліл)борат-аніон, а як додаткові протиіони були використані аніони пальмітинової, стеаринової та олеїнової кислот, тому що вони мають довгі аліфатичні замісники, а отже можна очікувати, що ці сполуки будуть утворювати плівки гарної якості, що необхідно для створення макетів світлодіодів.

Отже, мета роботи полягала в:

- ✓ отриманні та вивченні властивостей таких комплексів як $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ за допомогою інфрачервоної, електронної та люмінесцентної спектроскопії.

Для досягнення поставленої мети було необхідно виконати наступні задачі:

- ✓ одержати координаційні сполуки Tb^{3+} , що проявлятимуть метал-центровану емісію, та встановити їх будову;
- ✓ визначити спектральні характеристики (спектри, величини квантових виходів люмінесценції);
- ✓ визначити вплив аніонів пальмітинової, стеаринової та олеїнової кислот на люмінесцентні властивості комплексів Tb^{3+} ;
- ✓ створити макети світлодіодів з отриманими комплексами в якості активних шарів та визначити можливість прояву цими макетами електролюмінесценції.

Об'єкти дослідження – координаційні сполуки Tb^{3+} , що проявляють інтенсивну метал-центровану емісію.

Предмет дослідження – вплив будови координаційних сполук Tb^{3+} з трис(2-піридилпіразоліл)боратним лігандом та аніонами стеаринової, пальмітинової та олеїнової кислот на люмінесцентні властивості таких комплексів

Методи дослідження – люмінесцентна та електронна спектроскопія, СНН-аналіз, інфрачервона спектроскопія, мас-спектрометрія.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Особливості люмінесценції іонів лантаноїдів

Як було зазначено вище, іони лантаноїдів характеризуються частково заповненою 4f оболонкою, тому для цих сполук можна виділити три основні типи електронних переходів [1]:

1. Перенос енергії з f-підрівня на d-підрівень. Зазвичай, цей перехід характеризується залежністю від оточення, так як 5d-орбіталь взаємодіє з орбіталями ліганду.
2. Перенос електронного заряду з металу на ліганд та навпаки. Енергія таких переходів дуже висока.
3. Перенос енергії всередині 4f-підрівня. У таких переходів дуже мала інтенсивність, але вони не залежать від зовнішніх факторів.

При цьому 4f електрони екрановані від зовнішнього впливу заповненими 6s та 5p підрівнями, що забезпечує вузькі смуги люмінесценції, сталість їх положення в спектрі та високу чистоту випромінювального світла. Зважаючи на те, що переходи типу f-f є забороненими за парністю, інтенсивність власної люмінесценції іонів лантаноїдів незначна [2].

При прямому збудженні лантаноїдів важко досягти високої інтенсивності емісії. Тому часто використовують непряме збудження або «ефект антени», який був виявлений у 1942 Вейсманом для комплексів лантаноїдів (III) з органічними лігандами. У системі «Tb³⁺-ліганд» процес відбувається у чотири стадії (рис.1) [3]:

- 1) світло поглинається органічною частиною комплексу;
- 2) відбувається релаксація ліганду з рівня S₁ на рівень T₁;
- 3) передача енергії з триплетного рівня ліганду на випромінювальний рівень Tb³⁺;
- 4) випромінювання іона Tb³⁺.

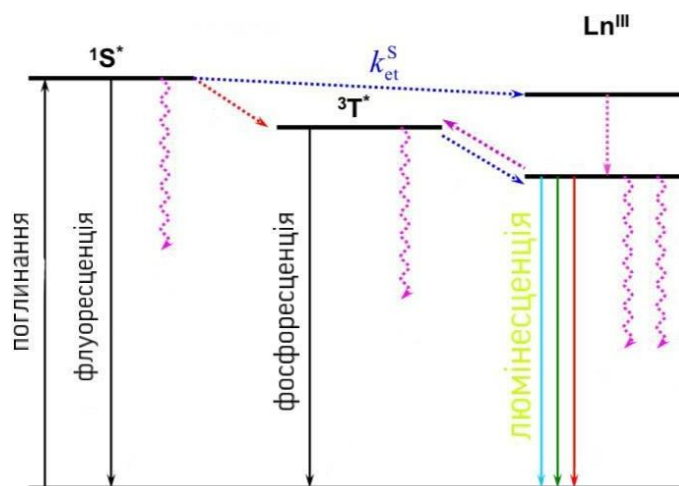


Рис.1. Діаграма основних шляхів міграції енергії в координаційних сполуках лантаноїдів [1].

1.2. Характеристики люмінесценції

Важливими характеристиками люмінесценції є спектри збудження, емісії та квантовий вихід. Спектри люмінесценції представляють у вигляді залежності інтенсивності емісії від частоти або довжини хвилі випромінювання. Спектри збудження характеризують активне поглинання люмінесцентних частинок, тобто ту частину поглинутого випромінювання, яка приводить до збудження емісії. Їх представляють у вигляді залежності інтенсивності люмінесценції від частоти або довжини хвилі збуджуючого світла [5].

Люмінесценція частинок речовини виникає за рахунок поглинання енергії збудження. Однак в енергію люмінесценції перетворюється не вся поглинена ними енергія. Ефективність перетворення енергії збудження в енергію люмінесценції характеризують квантовим виходом люмінесценції, який є однією з найголовніших кількісних характеристик емісії.

Для люмінесцентних комплексів лантаноїдів повний квантовий вихід визначається ефективністю переносу енергії з триплетного рівня ліганду на випромінювальний рівень іона лантаноїду (η_{sens}) та квантовим виходом люмінесценції лантаноїду (внутрішній квантовий вихід KB_{Ln}) [6]:

$$KB_{tot} = \eta_{sens} KB_{Ln}$$

Внутрішній квантовий вихід люмінесценції - вихід, що визначається електронними переходами між 4f рівнями іону в результаті збудження [7].

Квантовий вихід можна вимірювати двома методами: прямим та відносним. Прямий метод вперше був використаний Вавіловим, він полягав у порівнянні інтенсивності флуоресценції з передньої поверхні зразка та інтенсивності збуджуючого світла розсіяного матовою поверхнею. Через складність реалізації методу точність визначення квантового виходу є невеликою і похибка складає 7-10%. Тому частіше використовують відносний метод. Він заснований на порівнянні інтегральної інтенсивності люмінесценції досліджуваного зразка і еталонного люмінофора з відомим квантовим виходом (стандартного зразка) [8]. Існує два випадки:

1) для розчинів:

$$\Phi_X = \left(\frac{A_R}{A_X} \right) \left(\frac{E_X}{E_R} \right) \left(\frac{n_X}{n_R} \right)^2 \Phi_R \quad (P1)$$

де Φ – квантовий вихід люмінесценції, A – поглинання на довжині хвилі збудження, E – площа під кривою випромінювання і n – коефіцієнт заломлення розчинників, які використовуються. Індокси R та X відносяться до стандартного та досліджуваного зразків, відповідно.

2) для твердих зразків:

$$\Phi_X = \left(\frac{1 - R_R}{1 - R_X} \right) \left(\frac{\phi_X}{\phi_R} \right) \Phi_R \quad (P2)$$

де R – кількість відбитого збуджуючого випромінювання і ϕ - інтегрований потік фотонів [9].

Квантовий вихід люмінесценції залежить не тільки від будови, а й від складу сполуки, тому правильний вибір ліганду може зменшити імовірність процесу гасіння [10].

1.3. Гасіння емісії

Існує гасіння першого (статичне) та другого (динамічне) роду. В процесах першого роду частина збуджуючої енергії поглинається в речовині, але не створює в ній збуджених станів, які можуть бути відповідальні за випромінювальні переходи. Гасіння люмінесценції другого роду, при якому за час життя збуджених центрів відбуваються безвипромінювальні переходи всередині самих центрів світіння (внутрішнє гасіння) або поза цих центрів (зовнішнє гасіння); ці процеси ведуть до скорочення тривалості емісії [11, 12].

Гасіння люмінесценції також може бути викликано утворенням агрегатів, поглинанням флуоресцентного випромінювання одного флуорофора іншим або безвипромінювальним переносом енергії. Збуджену молекулу називають донором, молекулу в основному стані - акцептором.

Безвипромінювальний процес передачі енергії відбувається без випромінення світла від донора, а за рахунок взаємодії його молекул та молекул акцептора. В цьому випадку час життя люмінесценції донора зменшується. Наприклад, передача енергії з емітуючих іонів Tb^{3+} на коливальні рівні молекул ліганду [10].

Випромінювальна передача енергії полягає в поглинанні молекулою акцептора світла від донора і відбувається, коли середня відстань між цими частками більша, ніж довжина хвилі емісії. Ефективність цього процесу залежить від ступеню перекривання спектрів поглинання акцептору та випромінення донору, їх молярних коефіцієнтів екстинкції, а також концентрацій. При випромінювальному механізмі передачі енергії час життя донора залишається сталим, а інтенсивність люмінесценції у діапазоні перекривання спектрів емісії донору та поглинання акцептору зменшується [10].

1.4. Люмінесцентні властивості комплексів лантаноїдів з карбоновими кислотами

Кількість лігандів, які утворюють стійкі комплексні сполуки з іонами лантаноїдів дуже велика, але з них лише деякі підходять для синтезу

люмінесцентних комплексів лантаноїдів. Є декілька загальних вимог до ліганду: високі коефіцієнти екстинції та велика імовірність переходу зі збудженого синглетного у триплетний стан, ефективна передача енергії до іону лантаноїду. Одним із типів лігандів, які повністю задовольняють усім вимогам є ароматичні карбонові кислоти [13].

Одна карбоксильна група містить два донорні атоми кисню і може координуватись до іонів лантаноїдів різними способами (рис. 2) [14]. Основними факторами, які визначають тип координації карбоксильної групи є:

1. Природа основного ліганду (структурні та електронні ефекти);
2. Природа металу (електронна будова та радіус атому);
3. Природа додаткових лігандів [15].

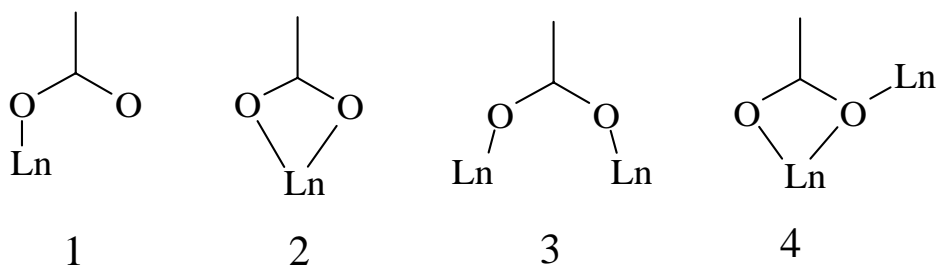


Рис. 2. Способи координації карбоксильної групи в карбоксилатних сполуках лантаноїдів [14].

Також, комплекси лантаноїдів з карбоновими кислотами відомі хорошими спектральними характеристиками та мають підвищену термічну стабільність і стійкі до вологи та повітря, що дуже важливо при отриманні та експлуатації фотолюмінесцентних та електролюмінесцентних пристроїв на їх основі [16].

Через велику різноманітність існуючих полікарбонових кислот, способів їх координації, широкий спектр координаційних чисел іонів лантаноїдів та можливих геометрій координаційного оточення цих іонів існує дуже багато сполук лантаноїдів з карбоновими кислотами. Варто відмітити, що наявність в реакційній суміші однакових (чи дуже схожих) лігандів та

вихідних речовин не завжди є передумовою утворення однакових сполук [16]. Тому дуже часто все залежить від умов синтезу, навіть незначні зміни мають визначальний вплив на кінцевий продукт реакції та його вихід.

1.5. Використання комплексів лантаноїдів

Даний клас сполук часто використовують у якості люмінофорів в електролюмінесцентних пристроях, моніторах, органічних світлодіодах і у різній побутовій техніці [1].

Комплекси лантаноїдів найбільш поширені для створення електролюмінесцентних пристроїв (light emitting diode, LED) завдяки спектральним характеристикам, що забезпечують високу чистоту випромінювального світла та відтворюваність кольору [17]. Електролюмінесцентний пристрій – це структура, яка складається з декількох шарів, розташованих між електродами [18]. При рекомбінації електронів та дірок, інжектованих з електродів виділяється енергія, яка може бути поглинута компонентом активного шару (лігандом-антеною комплексу Ln^{3+} , органічним барвником, іншим люмінофором) та випромінена у вигляді світла або розсіяна внаслідок безвипромінювальної дезактивації екситону [18,19].

Світлодіоди на основі комплексів лантаноїдів мають декілька переваг [17]:

- 1) Висока чистота кольору емісії;
- 2) Точна відтворюваність кольору випромінювання;
- 3) Висока енергоефективність;
- 4) Тривалий термін служби;
- 5) Електробезпека за рахунок низької напруги;
- 6) Нечутливість до низьких температур;
- 7) Відсутність шкідливих складових.

1.6. Висновки до розділу

Можна зробити висновок, що комплексні сполуки лантаноїду Tb³⁺ з карбоновими кислотами є перспективним матеріалом для виготовлення люмінесцентних екранів, завдяки високій чистоті випромінювального світла. Аналізуючи літературні дані можна стверджувати, що використання органічних лігандів-антен з високими коефіцієнтами екстинкції підвищує квантові виходи, але це неможливо передбачити не дослідивши.

Інтерес до комплексів 4f-елементів виник через особливу електронну будову, а саме електронні спектри іонів лантаноїдів обумовлені f-f переходами в 4f оболонці, екранованій від впливу зовнішнього координаційного оточення заповненими електронними 6s- і 5p- оболонками, що забезпечує звуження лінії емісії до 10нм, недосяжне для інших люмінофорів. У той же час заборона по парності для переходів всередині однієї і тієї ж електронної конфігурації призводить до низької ефективності поглинання збуджуючого світла іонами лантаноїдів, і, як наслідок, до низької інтенсивності люмінесценції вільних іонів. Часткове зняття заборони по парності може бути досягнуто в результаті «примішування» до станів 4f-електронної конфігурації станів збуджених електронних рівнів ліганду.

Отже, дослідження люмінесцентних властивостей сполук лантаноїдів, пошук нових комплексів 4f-елементів, які проявляють електролюмінесценцію є актуальною задачею на сьогодні.

РОЗДІЛ 2. ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДИК, УМОВ ЕКСПЕРИМЕНТУ І ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження

2.1.1. Об'єкти дослідження

Серед ряду іонів лантаноїдів було обрано Tb^{3+} , оскільки він проявляє досить інтенсивну емісію у видимій області спектру, що проявляється у вигляді декількох вузьких смуг (напівширина 10-20 нм). Для дослідження були вибрані координаційні сполуки цього іону з лігандами, які потенційно можуть виконувати роль антен. В якості антени було обрано трис(3-(2-піридил)піразоліл)борат-аніон (рис. 3) [20], оскільки він може зайняти 6 координаційних позицій в оточенні Tb^{3+} , а іони лантаноїдів зазвичай мають координаційні числа 7-9. Також трис(2-піридилпіразоліл)борат-аніон має розгалужену систему кратних зв'язків, а, відповідно, і високий коефіцієнт екстинції ($\epsilon \approx 35\ 000\ \text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [4]).

Як додаткові протиіони були вибрані аніони стеаринової, пальметинової та олеїнової кислот, так як вони мають довгі аліфатичні замісники. Можна очікувати, що ці сполуки будуть утворювати плівки гарної якості, що необхідно для створення макетів світлодіодів.

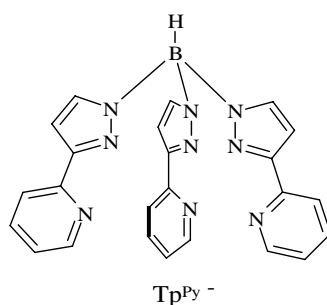


Рис. 3. Структурна формула ліганду TrPy⁻

2.1.2. Методи дослідження

Для визначення складу отриманих сполук застосовували метод елементного (С,Н,N) аналізу, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії. Для підтвердження утворення трис(3-(2-піридил)піразоліл)боратного ліганду застосовували метод ІЧ-спектроскопії; для такого ліганду характерний зв'язок В-Н, коливання якого проявляються близько 2400 см^{-1} [21]. Зважаючи на те, що в даній області спектру майже відсутні сигнали інших груп, наявність смуги такого коливання є достатнім підтвердженням утворення саме Tr^{Py} .

Для вивчення люмінесцентних властивостей гетеролігандних комплексів Tb^{3+} з трис(3-(2-піридил)піразоліл)борат-аніоном та аніонами стеаринової, пальметинової та олеїнової кислот використовували люмінесцентну спектроскопію.

2.2. Математична обробка експериментальних даних

2.2.1. Визначення квантових виходів

Квантові виходи емісії (КВ) твердих зразків визначали за відомою методикою відносно стандарту [6].

Площу під спектром емісії розраховували за допомогою програмного пакету Origin 7.5. В якості стандарту люмінесценції використовували $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\Phi = 0,85$, при $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ нм}$) [9], а в якості стандарту відбиття – MgO ($R = 0,91$) [21].

$$\Phi_X = \left(\frac{1 - R_R}{1 - R_X} \right) \left(\frac{I_X}{I_R} \right) \Phi_R$$

де R – кількість відбитого та розсіяного збуджуючого випромінювання і I – інтегрований потік фотонів, тобто площа під спектром емісії, індекси X та R відносяться до досліджуваного зразка та стандарта, відповідно, Φ_R – квантовий вихід стандарта.

2.3. Використані реагенти

Комерційно доступні реагенти та розчинники $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, олеїнова ($C_{17}H_{33}COOH$), стеаринова ($C_{17}H_{35}COOH$), пальмітинова ($C_{15}H_{31}COOH$) кислоти та NaOH були використані без додаткової очистки. 2-піридилпіразол був отриманий з 2-ацетилпіридину за методикою [23]. Трис(2-піридилпіразоліл)борат талію одержували згідно [24].

Трис(2-піридилпіразоліл)борат талію був охарактеризований методом ІЧ-спектроскопії, а всі отримані координаційні сполуки – методом елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії.

2.4. Методика виготовлення макетів світлодіодів

Для створення електролюмінесцентного пристрою використовували скляні пластинки з провідним шаром оксиду індію-олова ($xIn_2O_3 \cdot ySnO_2$, ITO) з опором 16-20 Ом/см². Для одержання заданої геометрії пристрою ці пластинки протравлювали сумішшю порошку Zn з соляною кислотою. Одержані підкладки промивали спочатку під струменем води, а потім послідовно в ультразвуковій бані в розчині $NaHCO_3$ та по два рази дистильованою водою та 2-пропанолом. Після цього пластинки висушували на повітрі. Для нанесення провідних шарів органічних полімерів та активного шару комплексу застосовували метод спін-коатингу, при якому розчин нанесений на підкладку висушують при обертанні. Застосовували розчини в хлороформі різних концентрацій. Кожен розчин наносили двічі в кількостях, 0,3 мл і висушували при обертанні зі швидкістю 1500 об./хв. протягом 20-30 с. В якості другого електроду використовували плівку алюмінію, яку наносили шляхом випаровування металу у вакуумі з використанням вакуумного універсального посту (ВУП-5).

2.5. Методи дослідження та апаратура

СНН-аналіз. Вміст С, Н, N був визначений за допомогою автоматичного аналізатора Carlo Erba 1106 з точністю 0,5 %.

Електронна спектроскопія. Електронні спектри дифузного відбиття були одержані на спектрометрах Specord M-40 або Specord 210 Carl Zeiss Jena.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ). ІЧ-спектри були виміряні на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum One в діапазоні 4000-500 см⁻¹ в таблетках з висушеним KBr. Положення смуг визначали з точністю ±1 см⁻¹.

Люмінесцентна спектроскопія. Спектри збудження та люмінесценції для твердих зразків були виміряні на спектрометрі Perkin Elmer LS55 за кімнатної температури.

Мас-спектрометрія. Мас-спектри були отримані на приладі Waters Micromass AutoSpec Ultima з іонізацією методом CI⁺; віднесення піків проводилось шляхом розрахунку маси найбільш інтенсивного піку для певного складу частинки за допомогою програми IsoPro 3.0.

Електролюмінесценція. Спектри електролюмінесценції вимірювали за допомогою спектрометру Perkin Elmer LS55 з використанням установки (рис. 4). подача напруги та вимірювання струму здійснювалось за допомогою

ц
и
ф
р
о
в
о
г
о

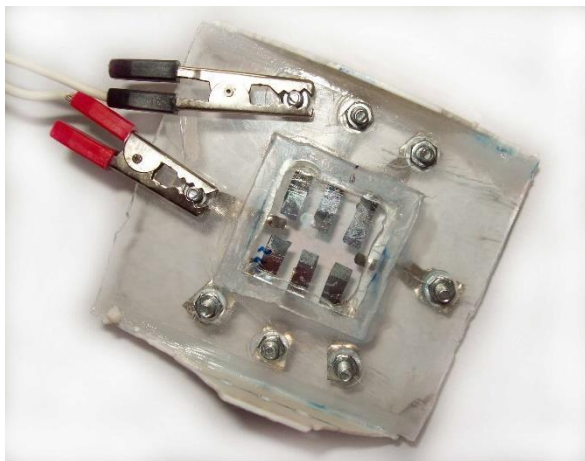
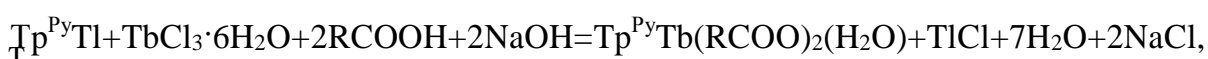


Рис. 4. Пристрій для вимірювання електролюмінесценції

м
у
л
ь
и
м

2.6. Опис синтезу речовин

Синтез комплексів проводився за наступною реакцією:



Де R =C₁₇H₃₃, C₁₇H₃₅, C₁₅H₃₁.

Для комплексу з аніоном олеїнової кислоти: у круглодонній колбі (50 мл) до суспензії 0,162 г Tr^{Py}Tl (0,25 ммоль), 0,02 г NaOH (0,05 ммоль) та олеїнової кислоти 0,141 мл в 15 мл метанолу додавали твердий хлорид тербію масою 0,0934 г (0,25 ммоль). Реакційну суміш перемішували протягом 2 годин та випарювали на роторі. Продукт екстрагували з залишку хлороформом. Цільовий комплекс отримували при випарюванні розчинника за зниженого тиску. До маслянистого залишку, що утворився додавали 30 мл гексану та залишали на тиждень до утворення білого порошкоподібного продукту. Вихід 70%

Для комплексів з аніонами стеаринової та пальмітинової кислот: синтез проводився аналогічного до попереднього, проте використовували 0,128 г пальмітинової кислоти або 0,135 г стеаринової кислоти замість олеїнової кислоти. Продукт отримали у вигляді білого кристалічного осаду. Вихід 75%

РОЗДІЛ 3. БУДОТА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ТЬ³⁺ З ТРИС(2-ПРИДИЛПІРАЗОЛІЛ)БОРАТ- АНІОНОМ ТА АНІОНАМИ СТЕАРИНОВОЇ, ПАЛЬМЕТИНОВОЇ ТА ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТ

3.1. Будова комплексів $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$

В якості антени для роботи було обрано трис(2-піридилпіразоліл)борат-аніон, тому що раніше було показано, що він є гарною лігандом-антеною для сполук Tb^{3+} . Окрім цього, для компенсації заряду Tb^{3+} необхідно два карбоксилатні аніони, у яких є шість атомів кисню, що координуються до іону металу.

На жаль, не вдалося отримати кристали належної якості для рентгеноструктурного аналізу, імовірно через довгі аліфатичні хвости карбоксилатних лігандів, що заважають утворенню кристалічної ґратки внаслідок своєї рухомості.

Раніше за схожою методикою був отриманий комплекс з ацетат-аніоном $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ [4], який відрізняється від використаних в цій роботі карбоксилатів лише довжиною аліфатичного ланцюга. Тому можна очікувати утворення комплексів аналогічної будови (Рис. 5.):

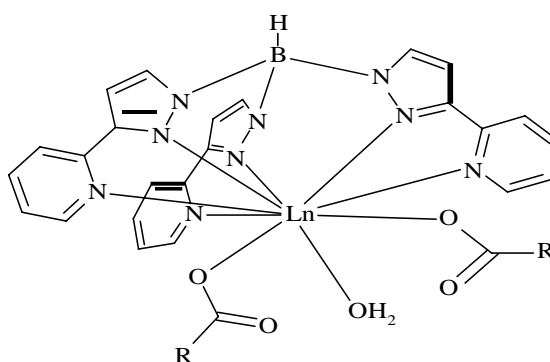
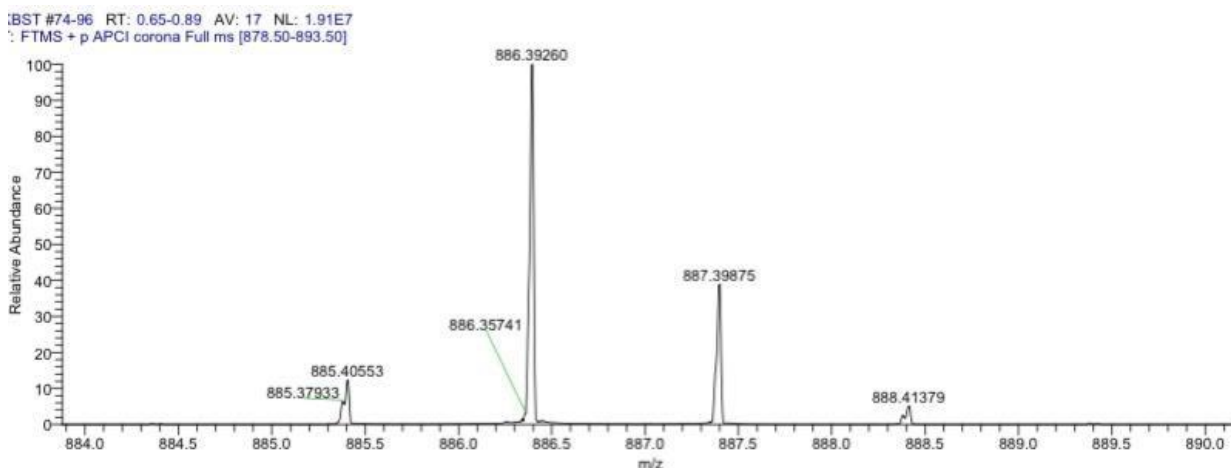


Рис. 5. Передбачувана будова комплексу

Отримані комплекси з аніонами пальмітинової, стеаринової та олеїнової кислот були охарактеризовані методом CHN-аналізу та було визначено наступний склад:

1. Комплекс з аніоном олеїнової кислоти:
 $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,6\text{CHCl}_3$ ($\text{C}_{60,6}\text{H}_{87,6}\text{N}_9\text{O}_5\text{TbVCl}_{1,8}$) Аналіз, розр./знайдено, %: С 58,0/57,9; N 10,0/9,7; Н 6,987/6,57.
2. Комплекс з аніоном пальмітинової кислоти:
 $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{N}_9\text{O}_5\text{TbV}$) Аналіз, розр./знайдено, %: С 59,4/59,1; N 11,1/10,9; Н 7,34/7,20.
3. Комплекс з аніоном стеаринової кислоти:
 $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0,5\text{CHCl}_3$ ($\text{C}_{63,5}\text{H}_{96}\text{N}_{10,5}\text{Cl}_{1,5}\text{O}_5\text{TbV}$) Аналіз, розр./знайдено, %: С 58,2/58,4; N 11,2/11,4; Н 7,34/6,79.

Для підтвердження будови був вимірний мас-спектр комплексу з аніоном стеаринової кислоти (рис.6). В ньому спостерігається пік молекулярного іону при 1170,65, що повністю відповідає будові $[\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 + \text{H}^+]^+$ (розраховане $M/z=1170,65$) та пік іону з відщепленим одним стеарат-аніоном $[\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})]^+$ при 886,39 (розраховане $M/z=886,37$).



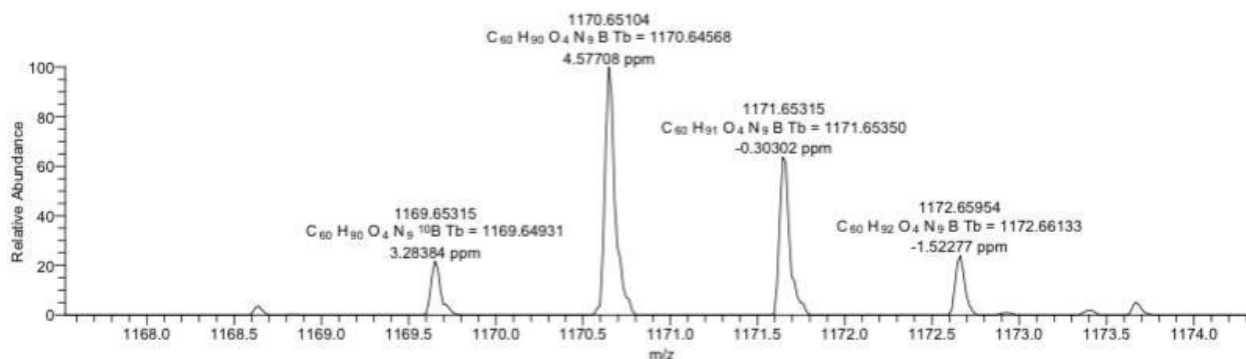


Рис. 6. Мас-спектри для комплексу $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$

3.2 Спектри інфрачервоної спектроскопії

Для отриманих сполук були досліджені спектри інфрачервоної спектроскопії.

Оскільки ІЧ спектри усіх досліджених комплексів подібні між собою, детально розглянемо ІЧ спектр комплексу $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ (рис.7).

У спектрі $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ спостерігаються коливання при 3408 cm^{-1} та 1694 cm^{-1} , що відповідають деформаційним та маятниковим коливанням групи О-Н відповідно. Також можемо помітити інтенсивні коливання при 2926 cm^{-1} , що відповідають коливанням зв'язаної групи С-Н та доводять наявність довгих аліфатичних зв'язків, які найімовірніше входять до складу карбоксилат-аніонів. Спостерігаються коливання В-Н при 2483 cm^{-1} , що підтверджують входження ліганду Tr^{Py} до складу комплексу, що узгоджується з припущенням будови.

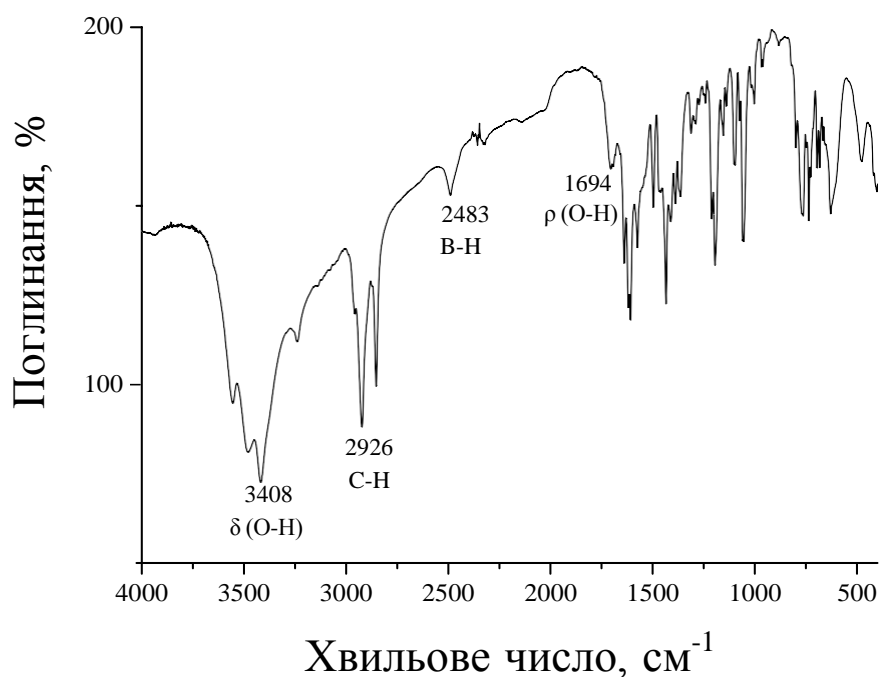


Рис.7. ІЧ спектр комплексу $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$

3.3. Люмінесцентні властивості координаційних сполук $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$

Спектри люмінесценції комплексів тербію реєстрували для твердих зразків в інтервалі довжин хвиль 450-700 нм за кімнатної температури. У спектрі люмінесценції усіх комплексів спостерігаються вузькі смуги метал-центрованої емісії - чотири інтенсивні смуги випромінювання з максимумами близько $\lambda=490, 545, 585, 623$ нм. Ці смуги обумовлені переходами на рівні: ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ та ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ [25,26,27] відповідно. Також спостерігаються декілька менш інтенсивних смуг переходів при 650, 666 та 679 нм, що відповідають переходам ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ та ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ відповідно. Висока інтенсивність смуги близько 545 нм обумовлює яскраву зелену люмінесценцію зразків.

Синтезовані нами комплекси мають високу інтенсивність люмінесценції.

Для комплексів були виміряні квантові виходи люмінесценції твердих зразків, які складають $43\pm 4\%$ для $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $57\pm 6\%$ для $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $40\pm 4\%$ для $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$. Можемо припустити, що для комплексу з аніоном олеїнової кислоти найбільший вихід через наявність подвійного зв'язку, що збільшує жорсткість систему та відповідно зменшує розсіювання енергії.

Як було сказано вище, раніше досліджували комплекси зі схожою будовою $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ [4] з квантовим виходом 43%, що майже не відрізняється від отриманих результатів у цій роботі. Тому можна зробити висновок, що довжина аліфатичного ланцюга не впливає на квантовий вихід.

Так як спектри досліджених сполук відрізняються тільки інтенсивністю, тому наведений спектр лише $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ (рис.8).

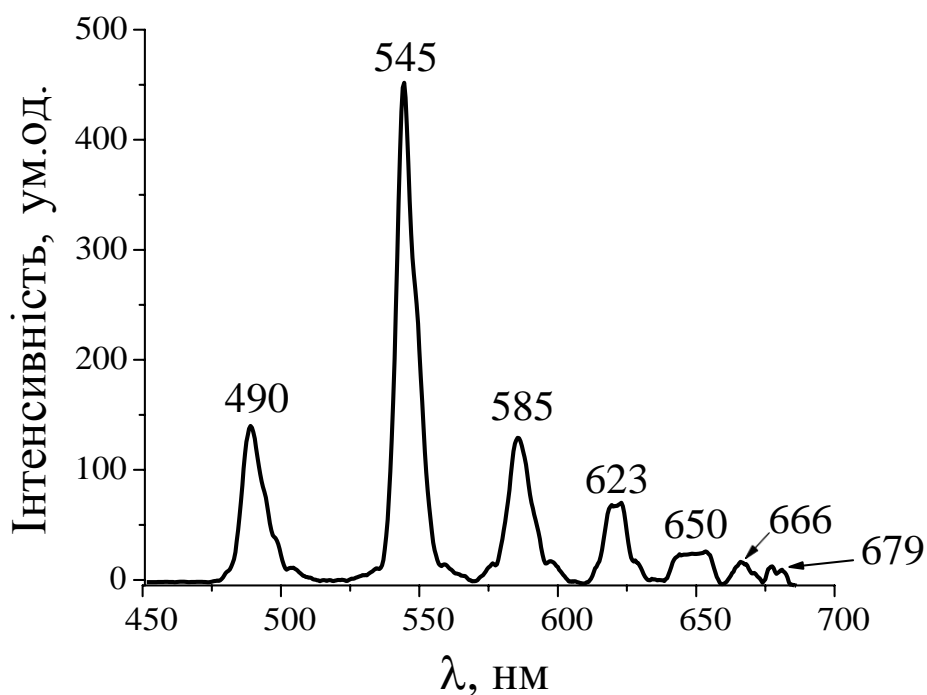


Рис. 8. Спектр люмінесценції $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\lambda_{\text{ex}} = 315$ нм

3.4. Спектри збудження досліджених сполук

В

с
п
е
к
т
р
а
х
з
б
у
д
ж
е
н
н
я
к
с
і
в

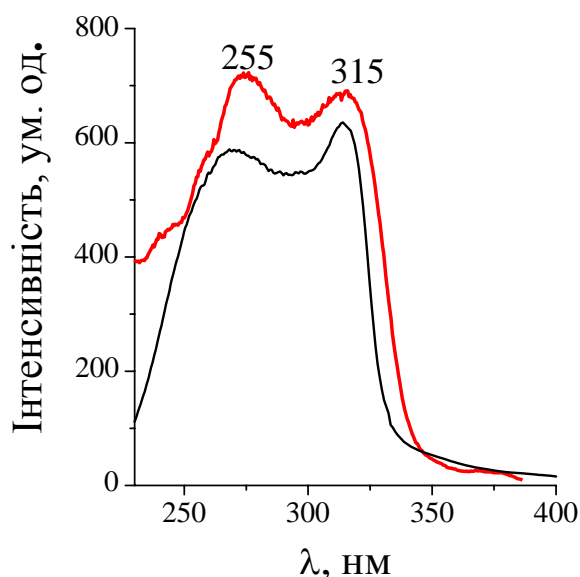
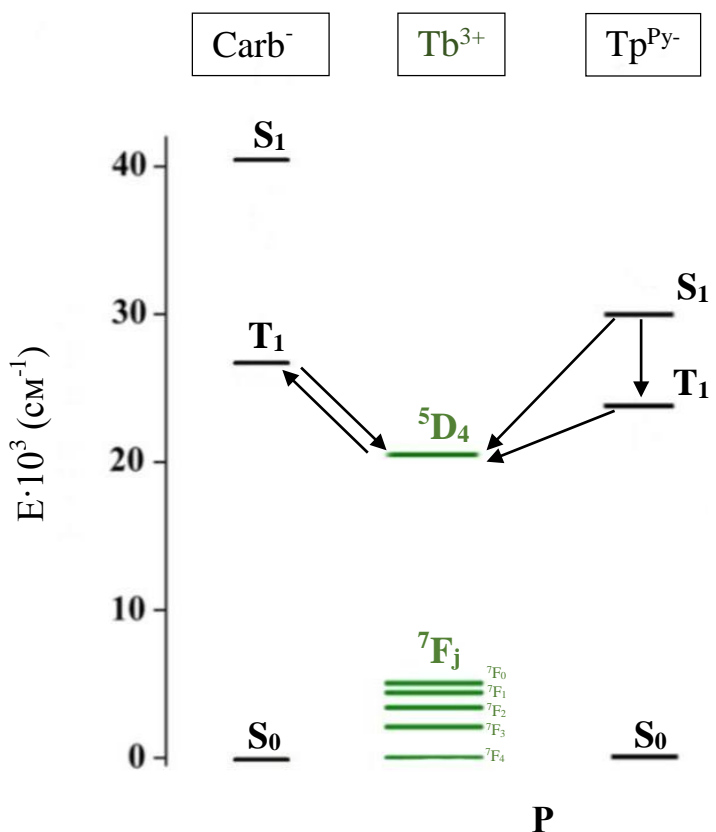


Рис. 9. Спектр збудження та поглинання комплексу $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\lambda_{\text{ex}} = 545 \text{ нм}$

Для пояснення спостережених ефектів буде доречним привести енергетичну діаграму (рис. 10.). Як можемо побачити, триплетний рівень карбоксилату знаходиться вище, ніж рівень лантаноїду, що знижує імовірність передачі енергії до цих іонів. Триплетний рівень Tr^{Py} знаходиться вище за випромінювальні рівні іонів Ln^{3+} лише на 2630 см^{-1} , [32] тому енергія збудження буде передаватися до Tb^{3+} .



и
с

Ефективність процесів передачі енергії на випромінювальні рівні Ln^{3+} максимальна, коли різниця між енергією триплетного рівня ліганда та енергією випромінювального рівня Ln^{3+} (енергетична щілина) складає $Tb^{3+} - 2500 < \Delta E(^3T_1 - ^5D_4) < 4000 \text{ cm}^{-1}$ [31], що було визначено раніше М. Латва з співавторами. Саме в цей діапазон потрапляє різниця енергії між триплетним рівнем Tr^{Py-} та випромінювальним рівнем іону Tb^{3+} .

3.5. Електролюмінесцентні властивості комплексів

Для всіх досліджуваних сполук були зроблені макети світлодіодів будови ІТО/PVK/комплекс/Al (PVK = полі(9-вінілкарбазол)) (рис. 11.), де в якості шару з дірковою провідністю використаний PVK, а як активні шари – досліджувані в даній роботі трис(піразоліл)боратні комплекси лантаноїдів.

е
т
и
ч
н
а

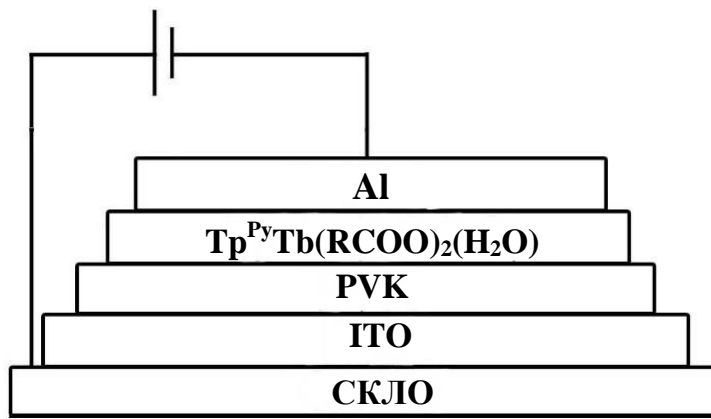
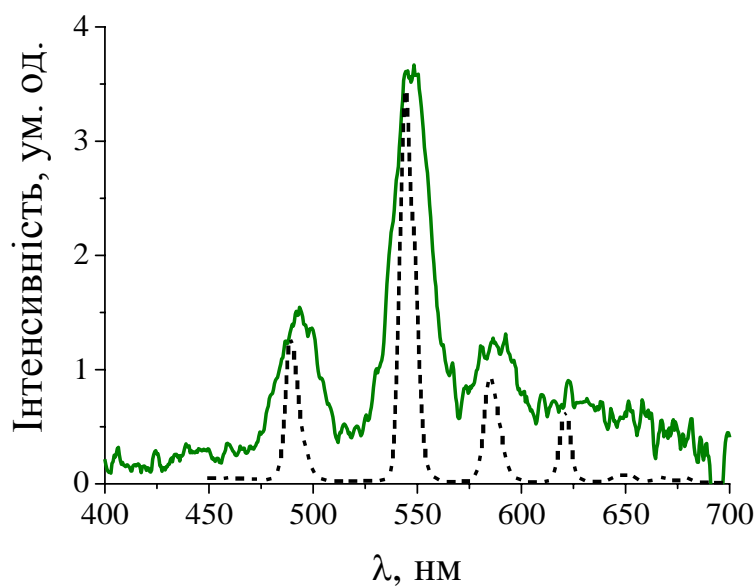


Рис. 11. Будова макету LEDу, де $R = C_{17}H_{33}, C_{17}H_{35}, C_{15}H_{31}$.

Макети світлодіодів починають випромінювати світло при 8-10 В, а в спектрі електролюмінесценції проявляються вузькі лінії емісії в видимій області спектру, характерні для люмінесценції іону Tb^{3+} , що збігається зі спектром фотолюмінесценції (рис. 12.) Максимум їх інтенсивності досягається при 19-20 В; подальше підвищення напруги не приводить до збільшення інтенсивності люмінесценції і поступово веде до деградації макету. Люмінесценція має яскравий зелений колір. Варто зазначити, що уширення смуг в спектрі електролюмінесценції обумовлено іншим режимом вимірювання спектру на приладі.



Р

и

с

.

3.6. Висновки до розділу

Отже, у даному розділі було описано результати проведених досліджень. Показано, що комплекси $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ проявляють інтенсивну фото- та електролюмінесценцію та мають високі квантові виходи емісії. Для всіх досліджуваних сполук були зроблені макети світлодіодів будови ІТО/PVK/комплекс/Al. Доведено, що обрані аніони для даного дослідження є ефективними лігандами-антенами.

За допомогою таких методів як мас-спектрометрія та інфрачервоної спектроскопії доведено передбачувану будову.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано та отримано такі сполуки, як $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ та $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$
2. Визначено спектральні характеристики (спектри, величини квантових виходів люмінесценції).
3. Найбільший квантовий вихід спостерігається для комплексу з аніоном олеїнової кислоти, що складає 57%, можемо припустити, що причиною цього є наявність подвійного зв'язку, який збільшує жорсткість системи, а й відповідно зменшує розсіювання енергії.
4. Доведено очікувану будову за допомогою мас-спектрометрії та інфрачервоної спектроскопії.
5. Встановлено, що усі досліджені комплекси проявляють інтенсивні фото- та електролюмінесценцію та можуть розглядатися як перспективні для виготовлення матеріалів люмінесцентних екранів, лазерів тощо.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мутузова М.Х. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с этилобензойными кислотами./2016.- С.109
2. Амірханов В.М. Люмінесценція координаційних сполук лантаноїдів: навчальний посібник / В.М. Амірханов. – Київ: “Видавничо-поліграфічний центр Київський університет”/ 2017. – С .82
3. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium / S.I. Weissman / J. Chem. Phys. – 1942. – N 10. – P. 214.
4. Mikhalyova E. A. Manifestation of π - π stacking interactions in luminescence properties and energy transfer in aromatically-derived Tb, Eu and Gd Tris(pyrazolyl)borate complexes / E. A. Mikhalyova, A. V. Yakovenko, M. Zeller [et. al.] // Inorg. Chem. – 2015. – 54, № 7. – P. 3125–3133.
5. Взаємодія іонізуючого випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень./Галяткін О.О./2017 – С.5-7
6. Kato Y. Water-soluble receptors for cyclic-AMP and their use for evaluating phosphate-guanidinium interactions / Y. Kato, M. M. Conn, J. J. Rebek // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116, № 8. – P. 3279-3284
7. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / K. Binnemans // Chem. Rev. – 2009. – V. 109, № 9. – P. 4283-4374.
8. Hilder. et al. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2011. – V 217. – С. 76.
9. Jüstel T. VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps / T. Jüstel, J.-C. Krupa, D. U. Wiechert // J. Lumin. – 2001. – V. 93, № 3. – P. 179-189.
10. Valeur B. Molecular fluorescence: principles and applications / B. Valeur. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 381 с.
11. Основы флуоресцентной спектроскопии./Лакович Дж./1986
12. Фотоника молекул красителя./Теренин А.Н./Л.: Наука/1976

- 13.**Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений Европия,Гадолиния и Тербия с алкилобензойными кислотами и формирование пленок на их основе/Магодмадова М.А./ 2018 – С.17
- 14.**Guillou O., Daiguebonne C., Lanthanide-containing coordination polymers / Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths - 2004, - Vol. 34, Ch. 221. - P. 359-404.
- 15.**Hilder. et al. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2011. – V 217. – С. 76.
- 16.**Deluzet A., Maudez W., Daiguebonne C., Guillou O., Interplane Distances Modulation in Lanthanide-Based Coordination Polymers // Cryst. Grow. Des. - 2003, - Vol. 3, № 4. - P. 475-479.
- 17.**Пояснительная записка «Использование нанотехнологий в производстве светодиодов»:
<https://www.rusnano.com/upload/OldNews/Files/33651/current.pdf>
- 18.**De Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes / A. de Bettencourt-Dias // Dalton Trans. – 2007. – № 22. – P. 2229-2241.
- 19.**Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193-1215.
- 20.**Mikhalyova E. A. Manifestation of π - π stacking interactions in luminescence properties and energy transfer in aromatically-derived Tb, Eu and Gd Tris(pyrazolyl)borate complexes / E. A. Mikhalyova, A. V. Yakovenko, M. Zeller [et. al.] // Inorg. Chem. – 2015. – 54, № 7. – P. 3125–3133.
- 21.**Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото [пер. с англ. Л. В. Христенко, ред. Ю. А. Пентин]. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

- 22.** Fu L. Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis / L. Fu, R. A. S. Ferreira, N. J. O. Silva, L. D. Carlos // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, № 8. – P. 1507-1516.
- 23.** Uber J. S. Pyrazole-based ligands for the [Copper–TEMPO]-mediated oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and structures of the Cu coordination compounds / J. S. Uber, Y. Vogels, D. van den Helder [та ил.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007, № 26. – P. 4197-4206.
- 24.** Craven E. Thallium(I) complexes with modified poly(pyrazolyl)borate ligands—metal-ligand coordination and crystal packing / E. Craven, E. Mutlu, D. Lundberg [та ил.] // *Polyhedron.* – 2002. – V. 21, № 5-6. – P. 553–562.
- 25.** Armaroli N. Structural and photophysical properties of mononuclear and dinuclear lanthanide(III) complexes of multidentate podand ligands based on poly(pyrazolyl)borates / N. Armaroli, G. Accorsi, F. Barigelletti [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, № 25. – P. 5769-5776.
- 26.** Rybak J.-C. Homoleptic lanthanide 1,2,3-triazolates $\infty^{2-3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ and their diversified photoluminescence properties / J.-C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, № 24. – P. 13204-13213.
- 27.** Piguet C. Structural and photophysical properties of lanthanide nitrate 1:1 complexes with planar tridentate nitrogen ligands analogous to 2,2':6',2''-terpyridine / C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli [et al.] // *Helv. Chim. Acta.* – 1992. – V. 75, № 5. – P. 1697-1717.
- 28.** Dang S. A study on the NIR-luminescence emitted from ternary lanthanide [Er(III), Nd(III) and Yb(III)] complexes containing fluorinated-ligand and 4,5-diazafluoren-9-one / S. Dang, J.-B. Yu, X.-F. Wang [et al.] // *J. Photochem. Photobiol., A.* – 2010. – V. 214, № 2-3. – P. 152–160.
- 29.** Kawa M. Self-assembled lanthanide-cored dendrimer complexes: enhancement of the luminescence properties of lanthanide ions through site-isolation and antenna effects / M. Kawa, J. M. J. Fréchet // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10, № 1. – P. 286-296.

30. Bekiari V. Strongly luminescent poly(ethylene glycol)-2,2'-bipyridine lanthanide ion complexes / V. Bekiari, P. Lianos // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10, № 17. – P. 1455-1458.
31. 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 [et al.] // *J. Lumin.* – 1997. – V. 75, № 2. – P. 149-169.
32. Міхальова О.А. Вплив будови трис(піразоліл)боратних та кароксилатних комплексів лантаноїдів на їх фото-, електро- та триболомінесцентні властивості./Міхальова О.А.//2015 – С. 90-92