

УДК 546.650+54-386+543.42+543.57

Н.Б.Іваха, О.С.Бережницька, О.К.Трунова, Н.В.Русакова, С.С.Смола, Л.І.Железна
НОВІ β-ДИКАРБОНІЛЬНІ КОМПЛЕКСИ Nd, Er, Yb, ЩО ВИПРОМІНЮЮТЬ В ІЧ-ОБЛАСТІ

Синтезовано 6 нових координаційних сполук Nd(III), Er(III) та Yb(III) з ненасиченими β-дикарбонільними лігандами та змішанолігандні комплекси з фенатроліном на їх основі. Встановлено їх склад, будову і показано, що іон Ln(III) координує 3 молекули β-дикарбонільного ліганду, а координаційна сфера центрального атома доповнюється 1—3 молекулами води, що негативно позначається на люмінесцентних характеристиках монолігандних сполук. Зміщення та розщеплення смуг в ЕСП і спектрах люмінесценції свідчать про некубічну симетрію поля лігандів. Розраховані квантові виходи люмінесценції підтверджують потенційну можливість використання даних сполук як люмінесцентних матеріалів.

Ключові слова: β-дикарбонільні сполуки, β-дикетони, лантаніди, люмінесценція, ІЧ-випромінювачі.

ВСТУП. Пошук нових типів сполук, які мають люмінесцентні властивості, і вивчення їх будови та фізико-хімічних характеристик є однією з найважливіших задач сучасної хімії. Перспективними з цієї точки зору є комплекси лантанідів з β-дикарбонільними сполуками. Інтенсивна люмінесценція, монохромність випромінювання та висока термічна стабільність відкривають можливість застосування цього класу сполук у багатьох галузях науки і техніки. Діапазон випромінювання сучасних комерційних OLED-пристроїв знаходиться у видимій області спектру, адже 4f-люмінесценція комплексів з органічними лігандами вивчена для іонів середини ряду — Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ і Dy³⁺ (~400—750 нм) [1]. При цьому залишається важливою задача одержання матеріалів, які б працювали в ІЧ-діапазоні, що може бути використано при створенні люмінесцентних сенсорів, світлодіодів, в оптоелектронних телекомунікаційних системах, приладах нічного бачення, біоаналізі, для захисту цінних паперів та грошових знаків від підробок тощо [2—4].

На даний час ІЧ-люмінесценція іонів Ln³⁺ (Nd, Er, Yb) найбільш вивчена для комплексів з β-дикетонами, оксигінолінами та комплексонами. Так, для іона Yb³⁺ вперше спостерігалась люмінесценція при 77 К у комплексах з бензоїлацетоном і дибензоїлметаном [5, 6]. У літературі багато даних, що стосуються фундаментальних досліджень поведінки Nd, Er та Yb залежно від параметрів, що характеризують природу ліганду, виявлені кореляції люмінесцентних характеристик з природою замісників у ра-

дикалі, констант кислотної дисоціації, величини поляризованості замісників тощо [7—9].

Проведені теоретичні дослідження дозволили використовувати високі люмінесцентні характеристики Ln-комплексів з β-дикетонатними лігандами для визначення ряду лантанідів, у тому числі неодиму та ітербію в різних об'єктах [10, 11]. Крім того, вони є єдиними реагентами на перехідні метали та лантаніди, у комплексах з якими квантовий вихід наближається до одиниці, тобто практично вся енергія, поглинена лігандом, передається центральному іону. Проте відкритим залишається питання підвищення ефективності люмінесценції ІЧ-випромінюючих сполук РЗЕ. Відомо, що 4f-люмінесцентні характеристики іонів лантанідів невисокі, що пов'язано з сукупністю чинників, які сприяють безвипромінювальним втратам енергії збудження в комплексах. Однак розробка методів, що дозволяють мінімізувати ці втрати, є однією з актуальних задач неорганічної та координаційної хімії.

Мета роботи — синтез, дослідження будови і фізико-хімічних властивостей β-дикарбонільних моно- та змішанолігандних (ЗЛК) комплексів Nd, Er та Yb, які випромінюють в ІЧ-області.

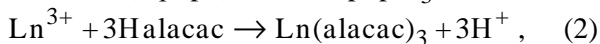
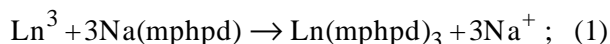
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез комплексів Ln(III) з β-дикарбонільними сполуками — метакроїлацетофеноном (mphpd) та алілацетоацетатом (Halacas), проводили взаємодією водних розчинів солей металів та натрієвою сіллю mphpd при мольному співвідношенні компонентів 1:3 та рН 8—8.5 (1) або з концентрованим

Т а б л и ц я 1

Результати елементного та термічного аналізів b-дикарбонільних комплексів лантанідів

Сполука	Вміст металу, %		Процес дегідратації				$t_{\text{дестр}}, ^\circ\text{C}$	
	розрахо- вано	знай- дено	$t, ^\circ\text{C}$ (ендо- ефект)	$\Delta m, \%$		$n(\text{H}_2\text{O})$	$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кінц}}$
				розраховано	знайдено			
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.4	18.9	122	7.13	7.0	3	227	415
$\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.9	21.7	120	4.73	4.8	2	235	484
$\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22.5	22.1	125	4.69	4.95	2	230	425
$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.0	24.0	136	5.98	6.1	2	200	485
$\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.6	27.2	125	3.09	3.2	1	225	415
$\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27.5	27.3	130	5.95	6.2	2	215	420

водно-спиртовим розчином Halacac (рН 8) при невеликому надлишку ліганду (2):



де Ln = Nd, Er, Yb.

Осади комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували за кімнатної температури на повітрі. Отримані комплекси є аморфними порошками, у забарвленні сполук $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ домінує жовтий колір у зв'язку з насиченим оранжевим забарвленням натрієвої солі ліганду; комплекси з алілацетоацетатом мають колір, характерний для іона лантаніду: Nd — рожево-фіолетовий, Er — рожевий, Yb — білий.

Синтез ЗЛК, де в якості другого ліганду використано фенатролін (Phen), проводили у спиртових розчинах при співвідношенні $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$: Phen = 1:1. Розчини залишали на кілька годин до встановлення рівноваги і проходження комплексоутворення. Після завершення процесу осади комплексів, які випали через 3–5 год, відфільтровували та промивали етанолом.

Елементний аналіз на вміст металу в комплексах здійснювали на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu та трилонометричним титруванням.

Гідратний склад сполук та їх термічні характеристики встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі NETZSCH STA 409 в інтервалі температур 20–800 °С зі швидкістю нагріву 5 °С/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на спектрометрі Specord M80 в області 400–

4000 cm^{-1} у таблетках з KBr, електронні спектри поглинання та спектри дифузного відбиття комплексів в області 300–1100 нм — на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

Величину нефелоксетичного параметра (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$) зв'язку Ln–O та параметр Синха (δ) визначали за даними робіт [12, 13]. Спектри збудження і люмінесценції твердих комплексів та їх розчинів реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W) з використанням світлофільтра OC 11 з подальшим їх корегуванням, враховуючи розподіл випромінювання ксенонової лампи та чутливість ФЕУ. В якості приймача випромінювання для ІЧ-області використовували фотоопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США), охолоджували до температури рідкого азоту.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення елементного та гідратного складу синтезованих комплексів був проведений хімічний та ДТА аналізи відповідно (табл. 1).

Терморозклад всіх синтезованих сполук проходить однотипно, тому загальну тенденцію термодеструкції можна розглянути на прикладі неодимвісних комплексів. Дегідратація комплексу неодиму з метакроїлацетофеноном відбувається при температурі 130 °С, з незначним ендоефектом і втратою маси 7 % ($\Delta m_{\text{розн}} = 7.13 \%$), що дає відщеплення трьох координованих молекул води. Подальше підвищення температури супроводжується слабким екзоефектом при 180 °С, що відповідає початку процесу полімеризації комплексу. Слабкий ендоефект при температурі 210 °С, імовірно, зумовлено температурою плавлення комп-

лексу, втрата маси, що при цьому спостерігається, незначна (2%). Істотний екзоэффект при 285 °С відповідає втраті однієї молекули ліганду ($\Delta m_{\text{розра}} = 24.78\%$, $\Delta m_{\text{знайд}} = 25.0\%$).

Подальше нагрівання супроводжується екзоэффектами при температурах 340, 360, 385, 425, 457 °С та приводить до повного розкладу комплексу, при цьому $\Delta m = 18\%$. Загальна втрата маси у досліджуваному діапазоні температур становить 76%. Дегідратація комплексу

$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ починається при 136 °С — відщеплюються дві координовані молекули води ($\Delta m_{\text{розра}} = 8.65\%$, $\Delta m_{\text{знайд}} = 8.91\%$). Ендоефектам при температурах 306, 349, 518 °С відповідає поступове відщеплення алільних замісників, а подальше нагрівання приводить до руйнування комплексу. Загальна втрата маси в досліджуваному діапазоні становить 40.2%. Аналіз залишку після ДТА свідчить, що комплекс розкладається до оксиду, що можна пояснити досить міцним зв'язком неодиму з киснем.

Слід відмітити, що загальний вигляд термограм для різних металів практично не відрізняється, є лише одна відмінність у механізмі руйнування комплексів. Для комплексів на основі метакроїлацетофенону після дегідратації відбувається відщеплення однієї молекули ліганду (при $T > 260$ °С), у той час як для комплексів на основі алілацетоацетату має місце відщеплення алільного замісника ($T > 300$ °С).

З метою встановлення способу координації лігандів були зняті ІЧ-спектри комплексів. Аналіз спектрів показав, що в області 1500–1600 cm^{-1} присутні валентні коливання зв'язків С–О (1520–1540 cm^{-1}) та С–С (1560–1590 cm^{-1}). Положення цих смуг у спектрах β -дикарбонільних комплексів у порівнянні з аналогічними смугами в β -дикетонах ($\nu_{\text{C=O}}$ 1726 та $\nu_{\text{C=C}}$ 1577 cm^{-1}) свідчить про наявність спряження у β -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинань є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків С–О та С–С [14, 15]. Незначне зміщення максимумів смуг поглинання комплексів порівняно з поло-

Т а б л и ц я 2

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах лантанідних комплексів

Комплекс	$\nu_{(\text{M}-\text{O})^+ \delta_{\text{хел.}}} \text{ кільця}$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{C})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{C})$
Namphpd	—	1568	1726	1677
Halacac	—	—	1726	1640
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422, 455, 486, 510, 555	1555	1595	1655
$\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	414, 438, 455, 470, 556	1556	1597	1650
$\text{Yb}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415, 420, 435, 450, 470, 555	1538, 1555	1580	1655
$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	415, 450, 484, 519, 560	1518	1622	1639
$\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	415, 451, 482, 520, 560, 576	1520	1598	1633
$\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	408, 417, 454, 485, 521, 560	1526	1560	1620

женням смуг для натрієвої солі mphpd та alacac (табл. 2) у довгохвильову область свідчить про ослаблення зв'язку металу з лігандом, що обумовлено процесом комплексоутворення.

В ІЧ-спектрі комплексів з alacac спостерігається смуга при 1610–1630 cm^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язку С—О. Ця смуга зміщена у височастотну область у порівнянні з β -дикетонатними комплексами, що обумовлено перерозподілом електронної густини в молекулах алілацетоацетатних комплексів, що, в свою чергу, підвищує їх стійкість. Невелике плече при 1640–1650 cm^{-1} вказує на наявність подвійного зв'язку С=C у молекулах комплексів. Таким чином, одержані результати свідчать про бідентатно-циклічну координацію молекул mphpd та alacac у комплексах. Для всіх комплексів в області 3400–3200 cm^{-1} спостерігається широка смуга, яка відповідає валентним коливанням адсорбованих та координуваних молекул води.

Іони більшості лантанідів у розчинах і кристалах мають характерні спектри поглинання, що складаються з ряду вузьких смуг з лінійчатою структурою у видимій та ультрафіолетовій областях [16], які відповідають переходам з основного стану на мультиплети збуджених рівнів. При утворенні комплексів з β -дикарбонільними сполуками під дією кристалічного поля лігандів в електронних спектрах спостерігаються зміни інтенсивності, розщеплення та положень надчутливих смуг $f-f$ -переходів порівняно з акваіоном, що може бути використано для оцінки симетрії досліджуваних комплексів.

ВЕСП комплексів неодиму наявні смуги, які

відповідають $f-f$ переходам іона неодиму з $^4I_{9/2}$ основного стану (рис. 1, табл. 3). Для розгляду впливу поля лігандів найчастіше вибирають ті смуги, що відносяться до переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$. Вибір даних смуг поглинання обумовлений тим, що за відсутності магнітного поля дані переходи вироджені, і, як наслідок, може спостерігатись лише одна смуга поглинання. В комплексах з органічними лігандами ці смуги можуть зазнавати зміщення під впливом кристалічного поля лігандів і за величиною відхилення можна судити про відхилення від іонності зв'язку неодим–ліганд.

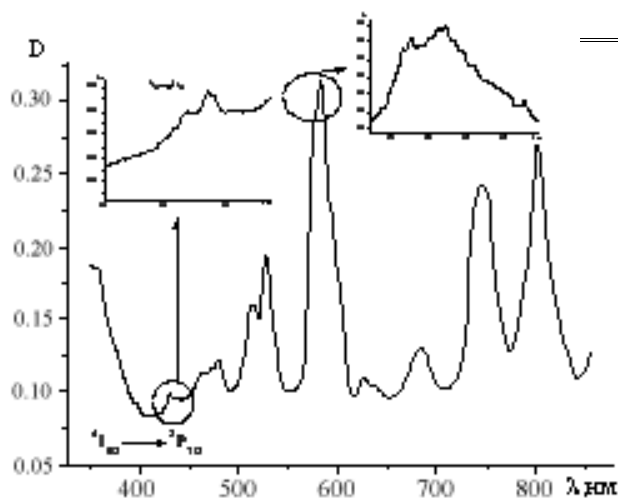


Рис. 1. Спектр дифузного відбиття комплексу Nd(alacac)₃.

У спектрах Nd(mphpd)₃ присутня лише одна смуга поглинання переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, що свідчить про існування в розчині одного типу сполук. На відміну від метакроїлацетофенату в спектрах Nd(alacac)₃ смуга поглинання переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ розщеплена на 2 компоненти, що вказує на наявність двох центрів кристалізації. Батохромне зміщення максимуму даної смуги складає 136–221 см⁻¹, що характерно для комплексів з великим координаційним числом. Непівширина чутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ складає –333, +289, –444 та +200 см⁻¹ відповідно, а смуга містить плече, що властиво для сполук з досить високою симетрією. Зважаючи на значне довгохвильове зміщення смуг поглинання, що співвідносяться з надчутливими переходами $^4I_{9/2}$

Т а б л и ц я 3

Енергії в електронних спектрах поглинання комплексів неодиму (III) (см⁻¹)

Перехід	Nd ³⁺	Nd(mphpd) ₃	Δ	Nd(alacac) ₃	Δ
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	23064	23200	136	23201	137
				23285	221
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	19560	19520	40	19450	90
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	19160	19050	110	18975	185
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$	17360	17152	200	17138	160
				14720	14700
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	14720	14700	20	14610	110
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	13480	13400	80	13410	70
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$	12560	12470	90	12480	90
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	11560	11430	130		

$\rightarrow ^2S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, і розщеплення спектральних ліній на 2 та 3 компоненти відповідно, для комплексів неодиму можна припустити некубічну симетрію поля лігандів. Положення максимумів надчутливих переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ в ЕСДВ для обох сполук неодиму Nd(mphpd)₃ та Nd(alacac)₃ характерні для координаційних чисел 9 та 8 [17].

Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання в області надчутливих переходів у спектрах кристалічних зразків для Nd(mphpd)₃ при 12470 ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2} + ^4F_{5/2}$) та 17150 см⁻¹ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$) становить 0.57, а для Nd(alacac)₃ – 1.15, тоді як для нітрату неодиму таке співвідношення дорівнює 1.07, що дозволяє припустити підвищення симетрії комплексу у випадку Nd(mphpd)₃ та її зниження для Nd(alacac)₃.

В ЕСП та СДВ комплексів Er(III) спостерігається набір смуг, що відповідають переходам іона ербію з $^4I_{15/2}$ основного стану. Детально спектри даних сполук описано в роботі [18]. Для комплексів ітербію в ЕСП присутня єдина смуга, яка відповідає $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ переходу іона Yb³⁺. Максимум поглинання як для Yb(mphpd)₃, так і Yb(alacac)₃, зміщений у довгохвильову область спектру порівняно з акваіоном, що свідчить про незначну деформацію координаційного вузла внаслідок комплексоутворення без зміни координаційного числа лантаніду.

Положення, зміщення та розщеплення смуг в ЕСП для всіх досліджуваних β-дикарбонільних сполук, незалежно від іона лантаніду, вка-

Т а б л и ц я 4

Параметри ковалентності комплексів Ln(b-dik)₃

Комплекс	Перехід	$P_{\text{експ}} \cdot 10^6$	β	δ	$b_{1/2}$
Nd(mphpd) ₃	$4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}$	32.0	0.993	0.703	0.059
Nd(alacac) ₃	::	4.6	0.9903	0.9795	0.0696
Er(mphpd) ₃	$4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	6.8	0.992	0.8	0.0632
Er(alacac) ₃	::	2.0	0.993	0.703	0.059
Yb(mphpd) ₃	${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	3.64	0.9945	0.55	0.052
Yb(alacac) ₃	"	4.27	0.9934	0.664	0.057

зує на утворення комплексів некубічної симетрії з к.ч. 8. Зміщення максимумів смуг поглинання в електронних спектрах дозволило розрахувати сили осцилятора та параметри ковалентності (табл. 4), які свідчать про значний вклад ковалентної складової у зв'язок Ln–O. При зростанні електронегативності іона Yb<Nd<Er ковалентний внесок у зв'язок Ln–O зростає, тобто сполуки ітербію характеризуються більш іонним характером зв'язку.

Зважаючи на високу координаційну ємність лантанідів, одержати координаційно насичені сполуки з ненасиченими β-дикетонами, які є бідентатними лігандами, практично неможливо і координаційна ємність металу доповнюється додатково координованими молекулами води. Доведено, що ОН-осцилятори, наприклад у координуваних молекулах води, гасять люмінесценцію як в твердому стані, так і в розчині. У зв'язку з цим було синтезовано змішанолігандні комплекси Ln(mphpd)₃Phen. Вибір фенантроліну обумовлений його високою донорною здатністю, що сприяє перерозподілу електронної густини в молекулі металокомплексу.

Слід відмітити, що для ефективною люмінесценції різниця енергії між триплетним рівнем ліганду (E_T) і синглетним (E_S) рівнем іона лантаніду має знаходитись у діапазоні 2500–3500 см^{-1} . У зв'язку з цим для експериментального визначення енергії синглетних та триплетних рівнів у досліджуваних β-дикетонатних комплексах були досліджені спектри флуоресценції та фосфоресценції гадолінійвмісних сполук, які дозволили розрахувати енергії триплетних рівнів метакроїлацетофенону ($E_T=19490 \text{ см}^{-1}$) та алілацетоацетату ($E_T=20660 \text{ см}^{-1}$). Для іона Er(III)

$E_S=18600 \text{ см}^{-1}$, тому різниця між триплетним і резонансним рівнем є невисокою ($\Delta E \sim 1100\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$), що пояснює низьку ефективність люмінесценції Er(mphpd)₃ та Er(alacac)₃.

На відміну від комплексів ербію, для сполук неодиму (рис. 2) та ітербію (рис. 3) інтенсивність люмінесценції є досить високою. Спектр люмінесценції Nd(mphpd)₃ (рис. 2,а, спектр 1) складається з трьох смуг, що відповідають переходам зі збудженого рівня іона Nd³⁺ ${}^4F_{3/2}$ на мультиплети основного рівня ${}^4I_{9/2}$ (875 та 888 нм), ${}^4I_{11/2}$ (1061 нм) та ${}^4I_{13/2}$ (1332 нм). Відсутність розщеплення смуги, яка відповідає переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$,

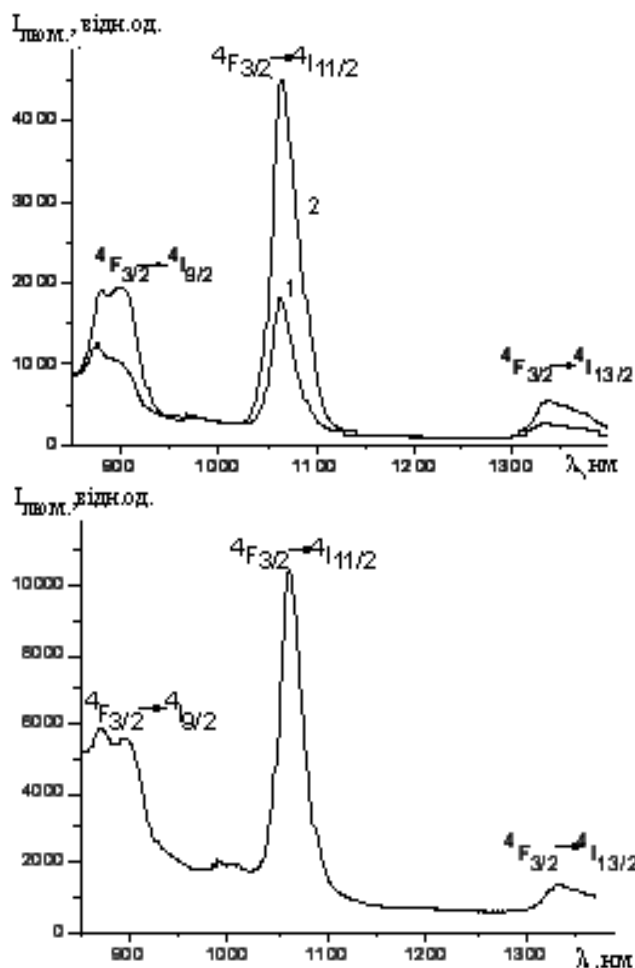


Рис. 2. Спектри люмінесценції Nd(mphpd)₃ (1), Nd(mphpd)₃Phen (2) (а) та Nd(allyl)₃ (б) у твердому стані. $\lambda_{\text{збудж}}=362 \text{ нм}$, $T=298 \text{ К}$.

говорить про досить високу симетрію комплексу та наявність одного координаційного центру. Смуга переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ розщеплена на три компоненти, що свідчить про некубічну симетрію поля лігандів. Спектр люмінесценції $\text{Nd}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ (рис. 2,а, спектр 2) аналогічний до спектру монолігандного комплексу, з максимумами переходів ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (881 та 904 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1061 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1337 нм). Як видно, максимуми переходів змішанолігандного комплексу зміщені у височастотну область, проте смуга найбільш інтенсивного переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ не зазнає зміщення, що свідчить про однакове координаційне оточення центрального іона в обох сполуках.

Спектр люмінесценції неодимвмісного комплексу з аласас (рис. 2,б) характеризується чотирма смугами, які відповідають переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (872 та 897 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1061 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1330 нм). Як і для $\text{Nd}(\text{mphpd})$, “лазерний” перехід при 1061 нм є найбільш інтенсивним. Незважаючи на те, що інтенсивність люмінесценції даного комплексу є вищою, ніж для метакроїлацетофеноату, ефективність люмінесценції є значно нижчою, що обумовлено великою різницею в енергії триплетного рівня ліганду та резонансного рівня іона неодиму.

У спектрах люмінесценції сполук ітербію (III) (рис. 3) присутня одна смуга при 978 нм, яка відповідає переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. При переході від гідратованого (напівширина лінії 36 см^{-1} , рис. 3, спектр 1) до змішанолігандного (напівширина 41 см^{-1} , рис. 3, спектр 2) комплексу дана смуга дещо звужена, що, ймовірно, обумовлено заміщенням води в найближчому координаційному оточенні. Проте відсутність додаткового розщеплення ліній свідчить про те, що в цілому симетрія комплексів залишається незмінною.

Слід також відзначити, що структура спектрів люмінесценції комплексів у розчинах і в твердому стані істотно не змінюється, що є наслідком подібності їх будови. В спектрах люмінесценції змішанолігандних комплексів спостерігається незначне зміщення максимумів переходів, проте загальний вигляд спектрів практично не відрізняється, що підтверджує однакове координаційне оточення іонів Yb у синтезованих сполуках.

Незалежно від іона лантаніду, інтенсивність люмінесценції та квантовий вихід змішанолігандних комплексів значно вищий, ніж гідратова-

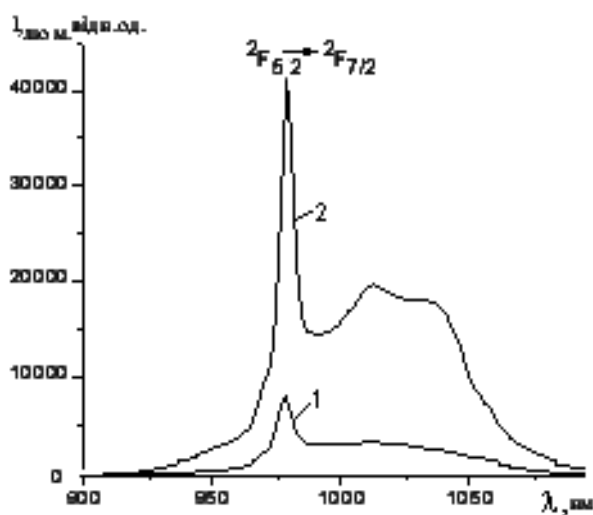


Рис. 3. Спектри люмінесценції $\text{Yb}(\text{mphpd})_3$ (1) та $\text{Yb}(\text{mphpd})_3\text{Phen}$ (2) у твердому стані. $\lambda_{\text{збудж}}=410 \text{ нм}$, $T=98 \text{ К}$.

Т а б л и ц я 5

Квантовий вихід 4f-люмінесценції лантанідних комплексів $\text{Ln}(\text{b-dik})_3$ (Ln — Nd, Yb)

Комплекс	Стан	Φ_{4-f} , ум.од.
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3\text{-H}_2\text{O}$	Твердий	0.000312
	Розчин	0.000115
$\text{Nd}(\text{mphpd})_3\text{-Phen}$	Твердий	0.00074
	Розчин	0.00064
$\text{Nd}(\text{allyl})_3\text{-H}_2\text{O}$	Твердий	0.00015
	$\text{Yb-mphpd-H}_2\text{O}$	Твердий
Yb-mphpd-phen	Розчин	0.00013
	Твердий	0.00032
	Розчин	0.00015

них, що обумовлено відсутністю молекул води в найближчому координаційному оточенні змішанолігандних комплексів (табл. 5).

ВИСНОВКИ. Таким чином, проведений синтез та дослідження комплексів $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$ та $\text{Yb}(\text{III})$ дозволили встановити склад і будову синтезованих комплексів, а також вивчити їх люмінесцентні характеристики. Положення, зміщення та розщеплення смуг в ЕСП та спектрах люмінесценції свідчить про тетрагональну симетрію поля лігандів. Низька інтенсивність люмінесценції ербієвих комплексів обумовлена близькою енергією резонансного рівня металу та триплетного рівня обох лігандів. Спектрально-люмінесцентні дослідження показали, що заміщення моле-

кул води в найближчому координаційному оточенні донорними молекулами фенатроліну дозволяє підвищити не лише інтенсивність, але й ефективність люмінесценції. Високий квантовий вихід 4_f -люмінесценції для β -дикетонатних сполук дає можливість застосовувати комплекси Nd(III) та Yb(III) в якості ефективних люмінесцентних матеріалів, що випромінюють в ІЧ-області.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані 6 нових координаційних сполук Nd(III), Er(III) та Yb(III) з ненасиченими β -дикарбонільними лігандами та смешанолігандні комплекси з фенантроліном на їх основі. Установлено їх склад та будова, показано, що іон Ln(III) координує 3 молекули β -дикарбонільного ліганда, а координаційна сфера центрального атома доповнюється 1–3 молекулами води, що негативно сказується на люмінесцентних характеристиках монолігандних сполук. Зміщення та розщеплення смуг в ЕСП та спектрах люмінесценції свідчать про некубічну симетрію поля лігандів. Розраховані квантові виходи люмінесценції підтверджують потенціальну можливість використання даних сполук як люмінесцентних матеріалів.

Ключевые слова: β -дикарбонільні сполуки, β -дикетони, лантаніди, люмінесценція, ІК-випромінювачі.

SUMMARY. Six Nd(III), Er(III) and Yb(III) coordination compounds with unsaturated β -dicarbonyl ligands and their adducts with phenanthroline were synthesized. Their composition and structure were determined, and it was shown that the Ln(III) ion coordinates 3 molecules of β -dicarbonyl ligands and coordination sphere of the central atom is supplemented with 1–3 water molecules, which adversely affects the luminescent characteristics of the monoligand compounds. Bands' shift and splitting in the absorption and luminescence spectra verify the symmetry of the ligand field is not cubic. The calculated quantum yields confirm the poten-

tial ability of present compounds to be used as luminescent materials.

Keywords: β -dicarbonyl compounds, β -diketones, lanthanide, luminescence, IR-emitters.

ЛІТЕРАТУРА

1. Driesen K., Binnemans K. // Liquid Crystals. -2004. -**31**, № 4. -P. 601–605.
2. Топилова З.М., Мешкова С.Б., Большой Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -**42**, № 1. -С. 99–105.
3. Русакова Н.В., Мешкова С.Б. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 10. -С. 1914–1917.
4. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // J. Rare Earths. -2010. -**28**, № 6. -P. 824–842.
5. Crosby G.A., Kasha M. // Spectrochim. Acta. -1958. -**10**. -P. 377–382.
6. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. // J. Chem. Phys. -1961. -**34**, № 3. -P. 743–748.
7. Мешкова С.Б. Дис. ... докт. хим. наук. -Одесса, 2001.
8. Русакова Н.В., Мешкова С.Б., Ванчиков В.Я. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1992. -**42**, № 1. -С. 799–802.
9. Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1999. -**56**, № 5–6. -С. 1671–1678.
10. Топилова З.М., Мешкова С.Б., Лозинский М.О., Большой Д.В. // Радиохимия. -1996. -**38**, № 6. -С. 547–550.
11. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -**52**, № 9. -С. 939–943.
12. Henrie D.E., Choppin G.R. // J. Chem. Phys. -1968. -**49**. -P. 477–481.
13. Sinha S.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -**22**. -P. 57–62.
14. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. и др. // Координац. химия. -1984. -**10**, № 4. -С. 459–465.
16. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
17. Choppin G.R., Henrie D.E., Vuijs K. // Inorg. Chem. -1966. -**5**. -P. 1743–1748.
18. Трунова О.К., Бережницька О.С., Івахна Н.Б. та ін. // Укр. хим.журн. -2015. -№ 9. -С. 12–19.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 21.02.2015