

УДК 546.654: 547.581.2: 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБОКСИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2016 г. Ф.А. Колоколов¹, В.Т. Панюшкин¹, И.Е. Михайлов^{2,3}, Г.А. Душенко^{2,3}

Аннотация. Рассмотрены основные принципы рационального молекулярного дизайна высокоэффективных люминесцентных комплексов лантаноидов с карбоксильными лигандами, приведены основные требования к соединениям, применяемым в качестве фотолюминесцентных (ФЛ) и электролюминесцентных (ЭЛ) материалов в оптоэлектронике. Поскольку механизм люминесценции координационных соединений лантаноидов состоит в поглощении света лигандом и передаче энергии через свой триплетный уровень иону лантаноида, который излучает ее в виде электромагнитной волны, то молекулярный дизайн эффективных люминофоров на их основе сводится к поиску подходящих пар лиганд – лантаноид, обладающих оптимальным триплетным уровнем лиганда для возбуждения соответствующего резонансного уровня иона лантаноида. В связи с этим необходимо, чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида находилась в диапазоне 1800–3500 см⁻¹. Синтезирована серия комплексов Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ Dy³⁺ и Gd³⁺ с карбоксильными лигандами; с помощью элементного и термического анализа, а также ИК-спектроскопии установлено их строение и изучены спектрально-люминесцентные свойства данных соединений. Для сравнения спектрально-люминесцентных свойств синтезированных комплексов редкоземельных элементов с карбоксильными лигандами были использованы соответствующие бензоаты лантаноидов. Установлены закономерности между строением органических карбоксилсодержащих лигандов и люминесцентной эффективностью комплексных соединений лантаноидов. Показано, что координационные соединения Tb³⁺ с диметоксисбензойными кислотами, а также комплексы Eu³⁺, Tb³⁺ и Dy³⁺ с (2-аминокарбонилфенокси)уксусной кислотой имеют перспективы использования в качестве высокоэффективных эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs).

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, карбоксильные лиганды, производные 8-гидроксиоксихинолина, люминесцентные материалы.

LUMINESCENT COMPLEXES OF LANTHANIDES WITH CARBOXYL LIGANDS

F.A. Kolokolov¹, V.T. Panyushkin¹, I.E. Mikhailov^{2,3}, G.A. Dushenko^{2,3}

Abstract. Main principles of rational molecular design of high effective luminescent complexes of lanthanides with carboxyl ligands have been considered. Basic requirements to the compounds which are applied as photoluminescent (PL) and electroluminescent (EL) materials in optoelectronics have been argued. As the mechanism of luminescence of coordination lanthanide compounds is the light absorption by ligand and transmission of energy through its triplet level to lanthanide ion radiating this energy as electromagnetic wave, the molecular design of effective luminophores on their basis is reduced to searching for suitable pairs of

¹ Кубанский государственный университет (Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation), Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

² Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Science, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: mikhail@ipoc.sfedu.ru

³ НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

ligand – lanthanide possessing the optimal triplet level of ligand to excite the corresponding resonance level of lanthanide ion. In this regard it is necessary that the difference between the triplet level of ligand and radiating level of lanthanide is in the range of 1800–3500 cm^{-1} . Series of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Gd^{3+} complexes with carboxyl ligands have been obtained. By element and thermal analysis as well as IR-spectroscopy their structure has been established and their spectral luminescent properties have been studied. For comparison of spectral luminescent properties of the obtained REE complexes with carboxyl ligands the corresponding lanthanide benzoates were applied. Consistent patterns are determined between structure of organic carboxyl containing ligands and luminescent efficiency of lanthanide complexes compounds. It has been indicated that Tb^{3+} coordination compounds with dimethoxybenzoic acids, as well as Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} complexes with (2-aminocarbonylphenoxy)acetic acid, have application prospects as highly effective light-emitted materials in organic light-emitting diodes (OLEDs).

Keywords: lanthanide complexes, carboxyl ligands, 8-hydroxyoxyquinoline derivatives, luminescent materials.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из фундаментальных проблем современной органической химии связана с синтезом, исследованием строения и физико-химических свойств новых молекулярных и супрамолекулярных лигандных систем с целью получения комплексных соединений с полезными для практического использования свойствами, а также с установлением взаимосвязи между структурой лигандов и физико-химическими характеристиками комплексов [1]. В работах [2–4] рассматривается применение люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов в современной электронике, фотонике, хемо- и биосенсорике. Одной из наиболее перспективных областей применения соединений лантаноидов является использование их в качестве эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs – organic light emitting diodes) [3–5].

Основными требованиями к соединениям, применяемым в качестве фотолюминесцентных (ФЛ) и электролюминесцентных (ЭЛ) материалов, являются следующие:

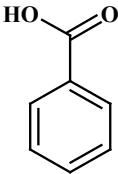
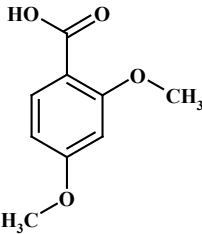
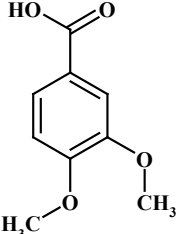
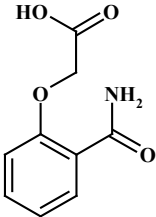
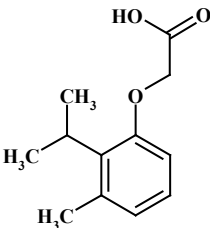
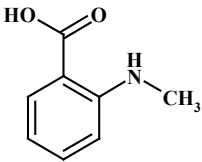
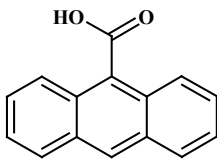
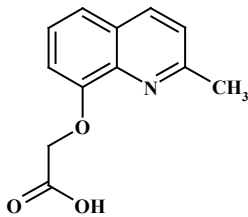
1. На молекулярном уровне рабочее вещество должно обладать эффективной электролюминесценцией, а также хорошей электронной и дырочной проводимостью. В светоизлучающих соединениях энергетическая щель между высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (LUMO) должна соответствовать энергии фотонов оптического диапазона спектра. Так как ЭЛ обычно хорошо коррелирует с ФЛ, то эмиссионные комплексы, в которых роль органического лиганда, как правило, является определяющей, должны люминесцировать с высоким квантовым выходом. Существенное влияние на

полезные свойства ЭЛ-комплексов оказывают природа металла, его координационное окружение и стереохимия металлоцентра. Особенно сильно это проявляется в комплексах с редкоземельными элементами (РЗЭ), что связано с особенностями электронного строения ионов лантаноидов и возбуждением их через органическую часть комплексного соединения, где вероятность конверсии энергии лиганда из синглетного в триплетное состояние (S_1/T_1 -переход) может достигать 100 % [6].

2. При переходе на уровень материалов необходимо учитывать роль коллективных эффектов. Активные ЭЛ-материалы должны быть изолируемыми, термически стабильными, интенсивно флуоресцировать в твердом состоянии, обладать высокой, хорошо сбалансированной электронной и дырочной проводимостью, образовывать тонкие (10–100 нм) однородные аморфные пленки. Они должны быть технологичными, чтобы их можно было использовать в современных технологиях получения ЭЛ-устройств, обладать высокими рабочими и эксплуатационными характеристиками, хорошими объемными и механическими свойствами, низкой себестоимостью, а получение их должно быть достаточно простым и экологически безопасным.

Среди таких материалов заметное место занимают комплексы лантаноидов, которые по отношению к другим люминофорам обладают рядом преимуществ: 1) степень преобразования энергии при использовании триплетных эмиттеров может достигать 100 %, а вместо дорогостоящих комплексных соединений металлов платиновой группы могут быть использованы сравнительно доступные координационные соединения лантаноидов; 2) в отличие от металлов платиновой группы каждый ион лантаноида имеет свой уникальный спектр

Таблица 1. Используемые карбоксилсодержащие органические лиганды
Table 1. The used carboxyl containing organic ligands

			
Бензойная кислота, HBenz	2,4-Диметокси-бензойная кислота, HDmoB	3,4-Диметокси-бензойная кислота, HDmmB	(2-АминокARBонил-фенокси) уксусная кислота, HAmPheO
			
(2-Изопропил-3-метилфенокси) уксусная кислота, HPheO	2-Метиламино-бензойная кислота, HMAb	Антрацен-9-карбоновая кислота, HAnt	[(2-Метилхинолин-8-ил)окси] уксусная кислота, HHinO

испускания, характер которого при смене лигандов практически не меняется, изменяются только интенсивность и тонкая структура спектров; 3) малая ширина полос испускания в спектрах люминесценции координационных соединений лантаноидов, в отличие от широких полос испускания в спектрах органических и металлокомплексных люминофоров, позволяет получать относительно «чистые» цвета.

Поскольку механизм люминесценции координационных соединений лантаноидов состоит в поглощении света лигандом и передаче энергии через свой триплетный уровень иону лантаноида, который излучает ее в виде электромагнитной волны, то молекулярный дизайн люминофоров на основе этих соединений сводится к поиску подходящих пар лиганд – лантаноид, образующих стабильные координационные соединения и обладающих оптимальным триплетным уровнем лиганда для возбуждения соответствующего резонансного уровня иона лантаноида.

Основными классами органических лигандов, используемых при синтезе интенсивно люминесцирующих комплексов лантаноидов, являются β-дикетоны, карбоновые кислоты, 8-гидроксихинолины и ряд других соединений с эффективным хелатным узлом [2–9]. Нами были выбраны ароматические карбоновые кислоты, поскольку они образуют при возбуждении устойчивые триплетные состояния,

энергия которых варьируется при изменении положения и типа заместителя. Кроме того, карбоксилаты лантаноидов имеют хорошие спектральные характеристики, обладают повышенной термической стабильностью, а также устойчивы к влаге и кислороду воздуха, что имеет большое значение при получении и эксплуатации ФЛ- и ЭЛ-устройств на их основе.

Целью данной работы является изучение влияния структуры органических лигандов на люминесцентную эффективность комплексов лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами. Для сравнения спектрально-люминесцентных свойств комплексов РЗЭ с карбоксильными лигандами были использованы соответствующие бензоаты лантаноидов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хлориды лантаноидов, используемые для синтеза комплексов РЗЭ, были получены растворением соответствующих оксидов (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 марки х.ч.) в концентрированной соляной кислоте с последующим удалением избытка кислоты и растворителя. Используемые в качестве карбоксилсодержащих лигандов ароматические карбоновые кислоты (табл. 1) использовались без дополнительной очистки.

Синтез комплексов лантаноидов осуществлялся по методикам, описанным в работах [10–20], в результате взаимодействия водно-спиртового раствора лиганда, нейтрализованного КОН, с водно-спиртовым раствором LnCl_3 при pH 6–7. При синтезе комплексов лантаноидов эквивалентное соотношение между хлоридом лантаноида и лигандом составляло 1 : 3. Выпавший в ходе реакции мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой и сушили на воздухе.

Процентное содержание углерода, водорода и азота (C, H и N) в полученных комплексах определяли методом элементного микроанализа (точность определения $\pm 0,05\%$), а содержание лантаноидов – методом комплексонометрического титрования (точность определения $\pm 0,2\%$). ИК-спектры полученных комплексов записывали на Фурье-спектрометре «ИНФРАЛИОМ – ФТ-02» в области $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы, содержащие 1 мг исследуемого вещества и 100 мг KBr, готовили прессованием таблеток под вакуумом (до 2 мм рт. ст.). Термический анализ в воздухе выполняли на дериватографе Netzch STA в интервале температур $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагревания образца 10 град/мин. Спектры фотолюминесценции твердых образцов записывали на спектрометре SPEX Ramalog, в качестве источника фотовозбуждения в котором использовался азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{max}} = 337\text{ нм}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений лантаноидов. При получении координационных соединений РЗЭ указанное выше соотношение $\text{LnCl}_3 : \text{HL} = 1 : 3$

является оптимальным, т.к. при этом образуются нейтральные комплексные соединения, что позволяет избежать присутствия посторонних ионов в координационной сфере иона лантаноида. Диапазон pH, при котором проводили синтез, был обусловлен двумя факторами. Во-первых, хорошей растворимостью анионной формы лиганда в водно-спиртовой среде при pH 6–7. Следует заметить, что при низких значениях pH депротонирование лиганда не протекает и, следовательно, не происходит комплексообразования. Во-вторых, pH при синтезе координационных соединений в водных растворах не превышал 6,0, т.к. при высоких значениях pH происходит значительное увеличение концентрации гидроксокомплексов LnOH_2 , $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{L}$. В результате синтеза были получены комплексные соединения в виде мелкокристаллических порошков, состав которых, согласно данным элементного анализа и термогравиметрии, отвечал общей формуле $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0\text{--}8$ (табл. 2).

Выход комплексов составлял 35–70 %. Согласно данным термогравиметрического анализа, для комплексных соединений наблюдаются эндозффекты в области $80\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$, потеря массы которых соответствует отщеплению молекул внешнесферной ($80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$) и внутрисферной ($120\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$) воды. Данные термогравиметрии подтверждают составы комплексных соединений, полученных с помощью элементного анализа.

ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах всех приведенных в данной статье комплексных соединений лантаноидов отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы в интервале $1690\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ и наблюдаются по-

Таблица 2. Состав синтезированных комплексных соединений лантаноидов
Table 2. Composition of the synthesized lanthanide complexes compounds

Лиганд	Ион лантаноида				
	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}
HBenz	$\text{Sm}(\text{Benz})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{Benz})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{Benz})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{Benz})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{Benz})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$
HDmoB	$[\text{Sm}(\text{DmoB})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \times 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Eu}(\text{DmoB})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \times 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Gd}(\text{DmoB})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \times 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Tb}(\text{DmoB})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \times 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Dy}(\text{DmoB})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$
HDmmB	$[\text{Sm}(\text{DmmB})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Eu}(\text{DmmB})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Gd}(\text{DmmB})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Tb}(\text{DmmB})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Dy}(\text{DmmB})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$
HPheO	$\text{Sm}(\text{PheO})_3 \times \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{PheO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{PheO})_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{PheO})_3 \times \text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{PheO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$
HMaB	$\text{Sm}(\text{MaB})_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{MaB})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{MaB})_3 \times \text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{MaB})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{MaB})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$
HAmPheO	$\text{Sm}(\text{AmPheO})_3$	$\text{Eu}(\text{AmPheO})_3$	$\text{Gd}(\text{AmPheO})_3$	$\text{Tb}(\text{AmPheO})_3$	$\text{Dy}(\text{AmPheO})_3$
HAnt	$\text{Sm}(\text{Ant})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{Ant})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{Ant})_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{Ant})_3 \times \text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{Ant})_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$
HHinO	$\text{Sm}(\text{Hin})_3$	$\text{Eu}(\text{Hin})_3$	$\text{Gd}(\text{Hin})_3$	$\text{Tb}(\text{Hin})_3$	$\text{Dy}(\text{Hin})_3$

лосы поглощения валентных симметричных ($1418\text{--}1425\text{ см}^{-1}$) и асимметричных ($1526\text{--}1540\text{ см}^{-1}$) колебаний депротонированной карбоксильной группы, что свидетельствует о полном депротонировании карбоксильных групп лигандов, участвующих в комплексообразовании. Для определения дентатности и распределения электронной плотности связи Ln-L используют разность $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$. Поскольку эта разность в синтезированных нами комплексах меньше 200 см^{-1} , то карбоксильная группа в них координирована бидентатно, а тип связывания ее атомов кислорода с ионом лантаноида является преимущественно ионным.

В ИК-спектрах комплексных соединений с HAmPheO наблюдается только одна полоса поглощения валентного колебания связи N-H , что может свидетельствовать о переходе амидной группы данного лиганда в амидоспиртовую форму. Это подтверждается также исчезновением полос поглощения «амид I», «амид II» и появлением полос поглощения $\nu(\text{C=N})$ и $\delta(\text{N-H})$ при 1634 и 1609 см^{-1} соответственно. При этом полосы поглощения эфирной группы смещаются в более длинноволновую область ($\nu(\text{C}_{\text{аром}}-\text{O})$ при 1226 см^{-1} и $\nu(\text{C-O})$ при 1124 см^{-1}), что можно объяснить переходом амидной группы лиганда в амидоспиртовую форму и сделать вывод о ее участии в координации.

Люминесценция. Известно [2–6], что свободные ионы лантаноидов обладают очень слабой люминесценцией из-за их низкой поглощающей способности вследствие запрета на переходы между состояниями различной мультиплетности ($\epsilon_{f-f} \approx 10$). В данной работе была изучена люминесценция комплексов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} , которые, в соответствии с литературными данными [2], интенсивно люминесцируют и имеют переходы в видимой области спектра. При координации органических лигандов с ионом лантаноида последние способны интенсивно люминесцировать в результате перехода в возбужденное состояние за счет передачи энергии от органической части молекулы. Поскольку время жизни возбужденного синглетного состояния (S_1) лиганда мало, процесс передачи через синглетные состояния считается неэффективным. При протекании интеркомбинационной конверсии (из состояния S_1 в триплетное T_1) время люминесценции существенно возрастает, поэтому энергия переносится на ион Ln^{3+} главным образом через триплетное состояние лиганда. Таким образом, определяющими факторами являются вероятность перехода молекулы лиганда в триплетное состоя-

Таблица 3. Значение триплетных уровней используемых лигандов

Table 3. Value of triplet levels of the used ligands

Лиганд	Энергия триплетного уровня, см^{-1}
Benz ⁻	25640
DmoB ⁻	21110
DmmB ⁻	20795
PheO ⁻	23350
MaB ⁻	22840
AmPheO ⁻	20800
Ant ⁻	18495
HinO ⁻	18060

ние и его положение относительно излучающего уровня лантаноида. В связи с этим нами на основании спектров фосфоресценции комплексов Gd^{3+} были определены энергии триплетных уровней анионных форм лигандов (табл. 3).

Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо, чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида находилась в диапазоне $1800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. В таблице 4 приведена интегральная интенсивность люминесценции синтезированных комплексов РЗЭ с карбоксилсодержащими лигандами по отношению к бензоатам соответствующих лантаноидов.

Из всех лигандов, изученных в данной работе, триплетный уровень антрацен-9-карбоновой кислоты (HAnt) оказался ниже, чем резонансные уровни ионов лантаноидов, излучающих в видимом диапазоне. В HAnt повышение цепи сопряжения

Таблица 4. Интегральная интенсивность люминесценции синтезированных комплексных соединений лантаноидов по отношению к соответствующим бензоатам

Table 4. Integrated intensity of luminescence of the synthesized lanthanide complexes compounds with respect to the corresponding benzoates

Лиганд	Ион лантаноида			
	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}
HBenz	10,0	10,0	10,0	10,0
HDmoB	–	23,2	288,8	3,1
HDmmB	–	20,4	108,0	3,5
HPheO	–	1,2	–	–
HMaB	–	0,6	6,4	–
HAmPheO	43,5	238,6	1266,4	84,0
HAnt	–	1,1	–	–
HHinO	–	8,7	2,4	–

приводит к понижению энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, а следовательно, и энергии триплетного состояния. Это подтверждается экспериментальными данными: спектры люминесценции синтезированных комплексов аналогичны спектру люминесценции комплекса Gd^{3+} , что говорит о неэффективной передаче энергии возбуждения иону лантаноида.

В случае феноксиуксусных кислот (HPheO, HAmPheO и HHinO) положение триплетных уровней лигандов соответствует эффективной передаче энергии возбуждения на ионы Tb^{3+} и Sm^{3+} , однако, как показал эксперимент, люминесценция комплексов с HPheO не наблюдается. Этот факт объясняется «барьерным эффектом» [21], т.е. отсутствием цепи сопряжения между поглощающим энергию возбуждения хромофором и связанным с ионом лантаноида донорным атомом, разъединенных мостиком $-O-CH_2-$. В случае же комплексов HAmPheO наблюдается люминесценция всех ионов лантаноидов, при этом фосфоресценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошей передаче энергии от лиганда иону лантаноида. Этот факт объясняется дополнительным связыванием иона лантаноида через амидную группу и сохранением цепи сопряжения между хромофором и донорным атомом азота. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для комплексных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} (выше, чем у соответствующих бензоатов лантаноидов, в 23,86, 126,64 и 8,40 раза (табл. 4)). Подобным же образом можно объяснить и наличие люминесценции в случае $Eu(HinO)_3$, передача энергии возбуждения в котором через карбоксильную группу блокируется мостиком $-O-CH_2-$, но она возможна через атом азота пиридинового кольца.

С целью установления влияния заместителя в бензольном кольце лиганда на люминесценцию комплексов лантаноидов нами были исследованы диметоксибензоаты (HDmoB и HDmmB). Установлено, что наиболее интенсивной люминесценцией обладают комплексы с Tb^{3+} (люминесценция $[Tb(DmoB)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$ и $[Tb(DmmB)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ выше, чем $Tb(Benz)_3 \cdot 4H_2O$, в 28,88 и 10,80 раза соответственно (табл. 4)), что связано с оптимальным

положением возбужденного триплетного уровня лигандов. Из литературных данных [22] известно, что для эффективной люминесценции координационных соединений Tb^{3+} необходима разница в энергиях не менее 207 см^{-1} между возбужденным триплетным уровнем лиганда и термом 5D_4 иона лантаноида. Также эффективной люминесценцией обладают комплексы Eu^{3+} (люминесценция $[Eu(DmoB)_3(H_2O)_6] \cdot 6H_2O$ и $[Eu(DmmB)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ выше, чем $Eu(Benz)_3 \cdot 2H_2O$, в 28,88 и 10,80 раза соответственно (табл. 4)), а излучение комплексных соединений Sm^{3+} и Dy^{3+} оказалось наиболее слабым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ основных требований, предъявляемых к высокоэффективным люминесцентным комплексам лантаноидов с карбоксильными лигандами, используемых в качестве эмиссионных материалов в фотолюминесцентных и электролюминесцентных устройствах. Осуществлен их рациональный молекулярный дизайн, позволяющий получать соединения с заданными физико-химическими характеристиками.

Синтезирована серия комплексов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Gd^{3+} с карбоксильными лигандами, изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Установлены закономерности между строением органических карбоксилсодержащих лигандов и люминесцентной эффективностью комплексных соединений лантаноидов. Показано, что координационные соединения Tb^{3+} с диметоксибензойными кислотами (HDmoB и HDmmB), а также комплексы Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} с (2-аминокарбонилфенокси)уксусной кислотой (HAmPheO) имеют перспективы использования в качестве высокоэффективных эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs).

И.Е. Михайлов и Г.А. Душенко выполняли работу в рамках Государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. 2007. *Координационная химия*. М., Академкнига: 487 с.
2. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. 2010. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* 39(1): 189–227. doi: 10.1039/b905604c
3. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. 2005. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. *Успехи химии*. 74(12): 1193–1215.
4. Kido J., Okamoto Y. 2002. Organo Lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem. Rev.* 102(6): 2357–2368. doi: 10.1021/cr010448y

5. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. 2010. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs). *Вестник Южного научного центра*. 6(4): 32–45.
6. Armelao L., Quicib S., Barigelletti F., Accorsic G., Bottarod G., Cavazzinib M., Tondelloe E. 2010. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 254: 487–505. doi:10.1016/j.ccr.2009.07.025
7. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Kompan O.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. 1997. Synthesis and Structure of Chiral N,N'-diaryl-a-naphthamidine-N'-[1,2,3,4-tetra(methoxycarbonyl)cyclopentadien-5-yl] ylides and Their Metal Complexes. *Mendeleev Commun.* 7(4): 127–129. doi: 10.1070/MC1997v007n04ABEH000761
8. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Minkin V.I. 1999. Structure and Rearrangements of 7-(1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcyclo-heptatrienyl)isocyanate, isothiocyanate and isoselenocyanate. *Mendeleev Commun.* 9(6): 222–225. doi: 10.1070/MC1999v009n06ABEH001166
9. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. 1995. Fluxional Behaviour of 7-Cyclohepta-1,2,3-trienyl Ethoxydithiocarbonate. *Mendeleev Commun.* 5(4): 133–134. doi:10.1070/MC1995v005n04ABEH000491
10. Падалка С.Д., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Панюшкин В.Т. 2011. Комплексные соединения лантаноидов с 2,4-диметоксibenзойной кислотой. *ЖОХ*. 81(10): 1748.
11. Падалка С.Д., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Панюшкин В.Т. 2011. Люминесценция координационных соединений европия(III) и тербия(III) с 2,4-диметоксibenзойной кислотой. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 54(11): 25–27.
12. Степанец Д.О., Волынкин В.А., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. 2010. Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов РЗЭ с [(2-метилхинолин-8-ил)окси]уксусной кислотой. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 53(11): 3–6.
13. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Палашина А.В., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. 2008. Люминесценция координационных соединений лантаноидов с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотой. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 51(12): 49–51.
14. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. 2008. Синтез и спектральные свойства комплексных соединений лантаноидов с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотой. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*. 6: 47–48.
15. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. 2008. Синтез и спектральные свойства комплексных соединений лантаноидов с уксусной кислотой. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*. 6: 55.
16. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Офлиди А.И., Пикула А.А., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. 2011. Новые люминесцентные комплексные соединения лантаноидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой. *Доклады АН*. 441(9): 362–367.
17. Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Офлиди А.И., Душенко Г.А., Михайлов И.Е. *Бесцветный фосфоресцирующий люминофор зеленого свечения. Патент на изобретение*. RUS 2418032. 24.11.2009.
18. Душенко Г.А., Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Офлиди А.И. *Бесцветный фосфоресцирующий люминофор красного свечения. Патент на изобретение*. RUS 2474604. 08.07.2011.
19. Душенко Г.А., Колечко Д.В., Михайлов И.Е., Назаренко М.А., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т., Пикула А.А. *Люминесцентные координационные соединения лантаноидов для светоизлучающих диодов. Патент на изобретение*. RUS 2478682. 18.11.2011.
20. Колоколов Ф.А., Кулясов А.Н., Магомадова М.А., Шапиева Х.К., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Панюшкин В.Т. 2016. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с n-аралкилоксибензойными кислотами. *ЖОХ*. 86(5): 873–875.
21. de Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva Jr. E.F. 2000. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.* 196(1): 165–195. doi: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
22. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. 1997. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* 75(2): 149–169. doi:10.1016/S0022-2313(97)00113-0

REFERENCES

- [1,2,3,4-tetra(methoxycarbonyl)cyclopentadien-5-yl] ylides and Their Metal Complexes. *Mendeleev Commun.* 7(4): 127–129. doi: 10.1070/MC1997v007n04ABEH000761
8. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Minkin V.I. 1999. Structure and Rearrangements of 7-(1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcyclo-heptatrienyl)isocyanate, isothiocyanate and isoselenocyanate. *Mendeleev Commun.* 9(6): 222–225. doi: 10.1070/MC1999v009n06ABEH001166
 9. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. 1995. Fluxional Behaviour of 7-Cyclohepta-1,2,3-trienyl Ethoxydithiocarbonate. *Mendeleev Commun.* 5(4): 133–134. doi:10.1070/MC1995v005n04ABEH000491
 10. Padalka S.D., Kolokolov F.A., Kolehko D.V., Panyushkin V.T. 2011. Lanthanide complexes with 2,4-dimethoxybenzoic acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 81(10): 2200. doi: 10.1134/S1070363211100276
 11. Padalka S.D., Kolokolov F.A., Kolehko D.V., Panyushkin V.T. 2011. [Luminescence of coordination compounds of europium (III) and terbium (III) with 2,4-dimethoxybenzoic acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 54(11): 25–27. (In Russian).
 12. Stepanets D.O., Volynkin V.A., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. 2010. [Synthesis and photoluminescent properties of the REE complexes with [(2-methylquinoline-8-yl)oxy]acetic acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 53(11): 3–6. (In Russian).
 13. Kolehko D.V., Kolokolov F.A., Palashina A.V., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. 2008. [Luminescence of coordination compounds of lanthanides with [2-(aminocarbonyl)phenoxy]acetic acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 51(12): 49–51. (In Russian).
 14. Kolehko D.V., Kolokolov F.A., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. 2008. [Synthesis and spectral properties of complex compounds of lanthanides with [2-(aminocarbonyl)phenoxy]acetic acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennye nauki.* 6: 47–48. (In Russian).
 15. Kolehko D.V., Kolokolov F.A., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. 2008. [Synthesis and spectral properties of complex compounds of lanthanides with acetic acid]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennye nauki.* 6: 55. (In Russian).
 16. Kolehko D.V., Kolokolov F.A., Ofidi A.I., Pikula A.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. 2011. Novel luminescent lanthanides complexes with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid. *Doklady Chemistry.* 441(2): 374–378. doi: 10.1134/S0012500811120068
 17. Kolokolov F.A., Kolehko D.V., Ofidi A.I., Dushenko G.A., Mikhailov I.E. *Bestsvetnyy fosforestsiruyushchiy lyuminofor zelenogo svecheniya. Patent na izobretenie.* [Colourless phosphorescing green glowing luminophore. Patent for invention]. RUS 2418032. 24.11.2009. (In Russian).
 18. Dushenko G.A., Kolehko D.V., Kolokolov F.A., Mikhailov I.E., Ofidi A.I. *Bestsvetnyy fosforestsiruyushchiy lyuminofor krasnogo svecheniya. Patent na izobretenie.* [Colourless phosphorescing red glowing phosphor. Patent for invention]. RUS 2474604. 08.07.2011. (In Russian).
 19. Dushenko G.A., Kolehko D.V., Mikhailov I.E., Nazarenko M.A., Ofidi A.I., Panyushkin V.T., Pikula A.A. *Lyuminescentnyye koordinatsionnye soedineniya lantanoidov dlya svetoizluchayushchikh diodov. Patent na izobretenie.* [Luminescent coordination compounds of lanthanides for light-emitting diodes. Patent for invention]. RUS 2478682. 18.11.2011. (In Russian).
 20. Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A., Shapieva K.K., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Panyushkin V.T. 2016. Synthesis and luminescent properties of coordination compounds of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) with para-alkyloxybenzoic acids. *Russ. J. Gen. Chem.* 86(5): 1209–1211. doi: 10.1134/S1070363216050418
 21. de Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva Jr. E.F. 2000. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.* 196(1): 165–195. doi: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
 22. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. 1997. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* 75(2): 149–169. doi:10.1016/S0022-2313(97)00113-0

Поступила 29.07.2016