

УДК 541.49:546.287:546.661:546.669:547.466

**Е. Н. Фадеев<sup>1</sup>, О. В. Снурникова<sup>1</sup>, С. С. Смола<sup>1</sup>, А. Ю. Коровин<sup>1</sup>,  
С. В. Топоров<sup>2</sup>, Н. В. Русакова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина.

E-mail: lantachem@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра аналитической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТА ЕВРОПИЯ (III)**

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики комплекса Eu(III) с модифицированной диэтилентриаминпентауксусной кислотой и силикатного ксерогеля на его основе. Установлено, что неорганическая матрица способствует устранению безызлучательных потерь энергии и увеличению люминесцентного сигнала Eu(III).

**Ключевые слова:** золь-гель метод, европий, лютеций, люминесценция.

В последние годы все большее внимание привлекают исследования новых люминесцентных соединений как активных компонентов наноматериалов. При этом особый интерес среди излучающих веществ вызывают соединения лантанидов благодаря своим узким и характеристическим полосам люминесценции и достаточно большим значениям времени жизни возбужденных состояний [1]. Модификация неорганических кремнийсодержащих матриц комплексами лантанидов позволяет существенно улучшить их спектрально-люминесцентные характеристики. В таких гибридных органо-неорганических материалах на молекулярном уровне комбинируются фрагменты неорганических веществ, формирующие пространственную решетку, с фрагментами органических веществ, которые определённым образом распределяются внутри материалов. Эти материалы, выполненные в виде керамических порошков, стекол, пленок и волокон являются перспективными для создания лазеров, оптических преобразователей и усилителей, излучающих в широком спектральном диапазоне [2, 3].

Литературные данные свидетельствуют о том, что для получения гибридных органо-неорганических материалов на основе комплексов лантанидов оптимальным является золь-гель метод – способ получения материалов, включающий получение золя и последующий перевод его в гель. Основным преимуществом данного метода по сравнению с синтезами в расплавах является то, что получение материалов протекает при гораздо более низких температурах, а также отсутствие процессов кристаллизации и разделения фаз.

Золь-гель метод позволяет получать материалы на основе оксидов кремния, титана, алюминия, циркония, гафния, германия и т.д. [2]. Обычно их получают гидролизом алкоксидов (таких как тетраэтоксисилан или изопропилат алюминия), либо водных растворов хлоридов металлов. Однако только в случае кремнийсодержащих матриц существует наиболее широкий выбор прекурсоров в виду возможности получения большого числа стабильных соединений со связью углерод-

кремний. Кроме того, литературные данные свидетельствуют [3, 4], что улучшение люминесцентных характеристик при введении комплекса в силоксановую матрицу связано с уменьшением безызлучательных потерь энергии возбуждения по причине жесткости и инертности кремнийсодержащей основы.

В зависимости от способа получения гибридные материалы делятся на два основных типа [4]. Первый – материалы без ковалентного закрепления лигандов/комплексов в матрице: связывание осуществляется лишь за счет относительно слабых ион-дипольных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Это самый простой путь, однако в некоторых случаях он дает вполне удовлетворительные результаты. Второй путь – ковалентное закрепление соединений в матрице: первоначально выбирается кремнийорганический прекурсор, способный связываться с определенной функциональной группой лиганда, затем производится модификация лиганда и получение комплекса, после чего выделенный комплекс добавляют в золь-гель систему на стадии гидролиза. Преимуществом данного метода по сравнению с первым является равномерное распределение излучающих центров в неорганическом носителе и как следствие – отсутствие процесса разделения фаз, связанное с ограниченной взаимной растворимостью компонентов смеси.

Выбор аминополикарбоксилатов лантанидов для получения люминесцентных золь-гель материалов объясняется их повышенной устойчивостью, что позволяет им сохраняться под действием как кислотных, так и основных сред золь-гель процесса, а так же возможность их широкой модификации [1, 2]. Поэтому представляло интерес изучить сенсбилизацию 4f-люминесценции комплекса Eu(III) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, содержащей триметоксисилилпропильный фрагмент, при введении его в силоксановую матрицу и влияние ковалентного закрепления комплекса на интенсивность люминесцентного сигнала. Комплекс с парамагнитным ионом Lu(III) был получен для проведения ЯМР-спектроскопических исследований.

### Материалы и методы исследования

Ацетаты европия (III) и лютеция (III) были получены из соответствующих оксидов (99.98%-99.99%, «Aldrich»).

В качестве прекурсора для предварительной модификации диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА) был выбран (3-аминопропил)триметоксисилан (АРТМС). Известно, что оптимальным методом получения модифицированных аминополикарбоновых кислот является взаимодействие первичных/вторичных аминов с диангидами кислот. Синтез проводили по схеме 1:

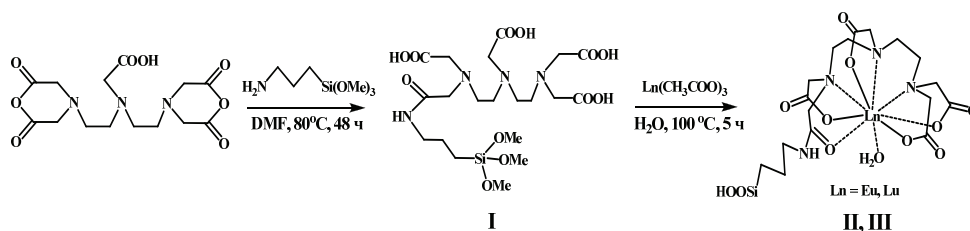


Схема 1

**I. ДТРА-АРТМС.** 1.10 г (3.08 ммоль) диангирида диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА) растворяли в 150 мл безводного DMF при нагревании до 80°C в течение 30 мин. Затем по каплям добавляли эквимолярное количество (3-аминопропил)триметоксисилана. Синтез продолжали при перемешивании и температуре 80°C в течение 48 ч. После этого раствор упаривали, отфильтровывали образовавшийся осадок и перекристаллизовывали из смеси DMF-бензол (1:1). Выход 79%.  $T_{пл.} > 250$  °C (разл.). Найдено для  $C_{20}H_{38}N_4O_{12}Si$ , %: C, 43.47; H, 6.79; вычислено, %: C, 43.31; H, 6.91. Масс-спектр ESI, m/z: 493 ([M-2CH<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 447 ([M-Si(OMe)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 391 ([M-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д. (D<sub>2</sub>O): 0.59 т (2H, -CH<sub>2</sub>-Si, J=7.79 Гц), 1.67 м (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si, J=7.60 Гц), 2.90 т (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si, J=6.02 Гц), 2.97 т (4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, J=5.77 Гц), 3.09 т (4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, J=5.77 Гц), 3.33 с (8H, -CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>), 3.49 с (2H, -CH<sub>2</sub>-CONH-).

**II. Eu-ДТРА-АРТМС.** 55.4 мг (0.10 ммоль) ДТРА-АРТМС растворяли в 10 мл воды (pH = 7.0±0.5), при нагревании. Затем добавляли 43.4 мг (0.12 ммоль) ацетата европия (III) и перемешивали при 80°C в течение 5 ч. Раствор упаривали досуха и твердый остаток перекристаллизовывали из этанола.  $T_{пл.} > 250$  °C (разл.). Найдено для  $C_{17}H_{26}EuN_4O_{11}Si \cdot H_2O$ , %: C, 31.64; H, 4.23; Eu, 23.79; вычислено, %: C, 31.78; H, 4.08; Eu, 23.65. Масс-спектр ESI, m/z: 642 ([M-H<sub>2</sub>O-H]<sup>-</sup>), 85%).

**III. Lu-ДТРА-АРТМС** получали по аналогичной методике.  $T_{пл.} > 250$  °C (разл.). Найдено для  $C_{17}H_{26}LuN_4O_{11}Si \cdot H_2O$ , %: C, 29.97; H, 3.97; Lu, 25.43; вычислено, %: C, 29.87; H, 4.13; Lu, 25.60. Масс-спектр ESI, m/z: 664 ([M-H<sub>2</sub>O-H]<sup>-</sup>, 75%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д. (D<sub>2</sub>O): 0.71 т (2H, -CH<sub>2</sub>-Si, J=8.02 Гц), 1.77 м (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 3.01 т (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si), 2.55 т (2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, J=6.28 Гц), 2.72 т (2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, J=5.78 Гц), 2.94 т (2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, J=6.78 Гц), 2.97 т (2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, J=5.77 Гц), 3.29-3.70 м (10H, -CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> + -CH<sub>2</sub>-CONH-).

**IV. Eu-ДТРА-АРТМС-SiO<sub>2</sub>** (ксерогель). Смесь, состоящую из 1.12 мл (5 ммоль) тетраэтоксисилана (TEOS), 2.3 мл этанола и 1 мл 0.1 М соляной кислоты перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре. Затем добавляли раствор 66.1 мг (0.1 ммоль) Eu-ДТРА-АРТМС в 5 мл воды (pH=7.0-7.5). Продолжали перемешивание при комнатной температуре до начала гелеобразования, после этого ёмкость накрывали пленкой и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем полученный образец сушили при температуре 80-90°C 1 неделю и измельчали для дальнейших исследований. Мольное соотношение компонентов при синтезе составляло TEOS:Eu-ДТРА-АРТМС:H<sub>2</sub>O = 50:1:3000.

**V. SiO<sub>2</sub>** (недопированный ксерогель) получали по методике, описанной выше, без добавления комплекса.

Полученные соединения и материалы были охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК-, ПМР-спектроскопии.

Элементный анализ по углероду и водороду проведен по методу Хельшера [5], контрольные сжигания проводили с помощью стандартного образца – N-метил-D-глюкамина (“Fluka”). Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим методом с индикатором арсеназо I [6].

Масс-спектры соединений методом ESI (электроспрей) записаны на спектрометре Waters ESI TOF Premier. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР получены на спектрометре Bruker Avance AV 400 (400 МГц) в растворах D<sub>2</sub>O при pH ≈ 10 (с добавлением NaOD) и температуре 25°C. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Frontier в таблетках KBr.

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали при помощи спектрофотометров Spexord M40 UV/VIS. Спектры возбуждения люминесценции, молекулярной и 4f-люминесценции ионов Eu(III) в комплексах в твёрдом виде регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W) при температуре 25°C. Микрофотографирование осуществляли на электронном сканирующем микроскопе Mira 3 Tescan.

### Результаты и их обсуждение

Полученные соединения (I-III) растворимы в воде при  $\text{pH} > 8$  и малорастворимы в DMF и DMSO. Известно, что в водном растворе происходит гидролиз триметоксисилильных групп, однако поликонденсация замедлена, и при  $\text{pH} > 10$  такие соединения находятся в виде ионов  $\text{R-SiOO}^-$  [7].

Данные масс-спектрометрии и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии подтверждают присоединение триалкоксисилилпропильного заместителя к молекуле ДТРА. Для регистрации масс-спектров производных аминополикарбоновых кислот применимы лишь методы с относительно «мягкой» ионизацией: MALDI и ESI. Такие методы, как электронный удар (EI) и бомбардировка быстрыми атомами (FAB) приводят к полной фрагментации молекул с образованием большого числа осколков. В масс спектрах ESI ДТРА-APTMS зафиксированы пики с  $m/z$  493 ( $[\text{M}-2\text{CH}_3-\text{OCH}_3]^+$ ), 447 ( $[\text{M-Si}(\text{OMe})_3]^+$ ) и 391 ( $[\text{M}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]^+$ ). В спектрах комплексов с Eu(III) и Lu(III) наиболее интенсивными являются пики, соответствующие молекулярному иону без координированной молекулы воды.

Известно, что  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ДТРА состоит из двух синглетов при 3.1 и 2.60 м.д. интенсивностью 10 и 8 H, которые принадлежат, соответственно, протонам глициновых и этилендиаминовых групп [8]. Введение заместителя делает эти протоны магнитно неэквивалентными и для ДТРА-APTMS наблюдается усложнение спектра (рис. 1, а): сигналы метиленовых групп этилендиаминовых фрагментов проявляются в виде двух триплетов при 2.97 и 3.09 м.д., глициновых фрагментов – в виде двух синглетов при 3.33 и 3.49 м.д..

При 0.59, 1.67, 2.90 м.д. появляются три сигнала, соответствующие трем метиленовым группам пропильного фрагмента. Последующее комплексообразование с ионами Lu(III) приводит к смещению сигналов протонов пропильного фрагмента в область слабых полей на 0.10-0.12 м.д. (рис. 1, б). Вместо двух триплетов от протонов этилендиаминовых групп появляются четыре триплета при 2.55-2.97 м.д., а вместо двух синглетов протоновых глициновых фрагментов появляется мультиплет при 3.25-3.50 м.д.. Подобные изменения в спектрах характерны для комплексов АПК, поскольку координация металла ограничивает возможность конформационного вращения вокруг простых связей C-C и C-N, которое в случае исходных лигандов приводит к магнитной эквивалентности многих протонов.

Соотнесение данных ИК-спектроскопии для полученных образцов проведено в соответствии с литературными данными для подобных объектов [9]. На рис. 2 представлены ИК-спектры исследуемых образцов I, II и IV. Как видно, в ИК-спектре ДТРА-APTMS (рис. 2, а) по сравнению со спектром ДТРА наблюдается появление широкой полосы при 1052-1144  $\text{cm}^{-1}$  и полосы при 911  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих асимметричным и симметричным колебаниям связей Si-O-C, соответственно; полосы при 480  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям связей O-Si-O; и полосы при 694  $\text{cm}^{-1}$ , вероятно, объясняющегося валентными колебаниями связи Si-C.

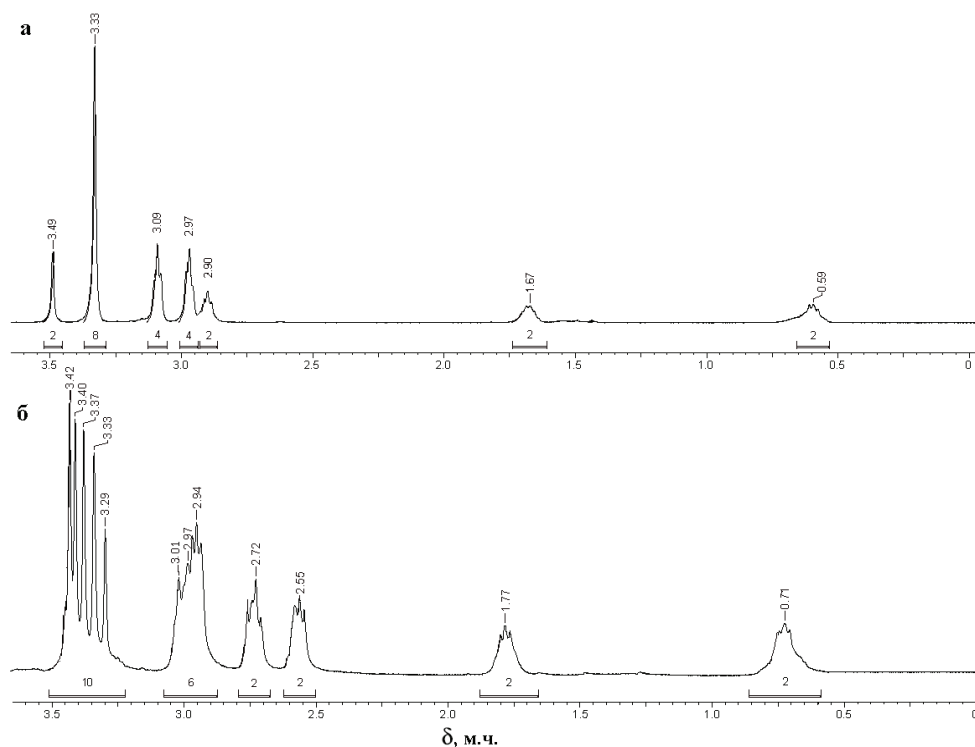


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры ДТРА-АРТМС (а) и Lu-ДТРА-АРТМС (б) ( $\text{D}_2\text{O}$ , pH=10).

Частоты  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  находятся при  $1634\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  – при  $1385$  и  $1398\text{ см}^{-1}$  и не меняют своего положения относительно спектра ДТРА. Частота, соответствующая неионизированным карбокси-группам присутствует в виде плеча при  $1733\text{ см}^{-1}$ . Частота деформационных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы, присутствующая в спектре АРТМС при  $1577\text{ см}^{-1}$ , в спектре ДТРА-АРТМС исчезает, что подтверждает образование амидной связи, частоты от которой, вероятно, накладываются на широкую полосу ионизированных карбоксильных групп. Полосы валентных колебаний C-H находятся при  $2936$ ,  $2972$ ,  $3026\text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре комплекса Eu-ДТРА-АРТМС (рис. 2, б) наблюдается смещение полосы асимметричных колебаний карбокси-групп на  $40\text{ см}^{-1}$  до  $1594\text{ см}^{-1}$ , что является подтверждением координации иона Eu(III). Широкая полоса при  $2548\text{ см}^{-1}$ , присутствующая в спектрах ДТРА и ДТРА-АРТМС и соответствующая валентным колебаниям  $\text{R}_3\text{N}^+-\text{H}$ , при комплексообразовании исчезает. Частоты валентных колебаний  $-\text{CH}_2-$  групп находятся при  $2855$ ,  $2927$ ,  $2981\text{ см}^{-1}$ , а деформационных – при  $1385$  и  $1446\text{ см}^{-1}$ . Симметричные колебания карбокси-групп проявляются в виде сигналов при  $1410\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1094$  и  $1119\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям групп Si-OH, которые возникают в результате гидролиза. ИК-спектр также подтверждает отсутствие поликонденсации гидролизованных фрагментов: отсутствует пик, характерный для деформационных колебаний Si-O-Si при  $799\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $679$ ,  $715\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям C-Si.

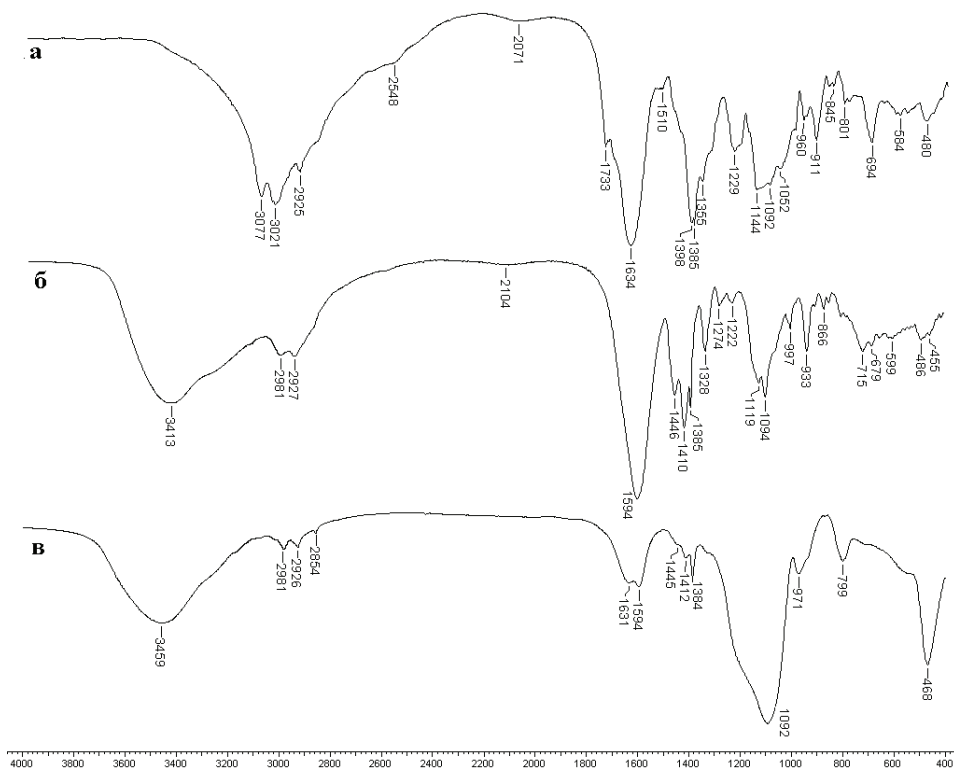


Рис. 2. ИК-спектры образцов DTPA-APTMS (а), Eu-DTPA-APTMS (б) и Eu-DTPA-APTMS-SiO<sub>2</sub> (в) (в таблетках KBr).

Данные ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии позволяют сделать вывод о сходном строении комплексов DTPA-APTMS с Eu(III) и Lu(III), в которых реализуется координационное число лантанида 9, что также характерно для комплексов лантанидов с DTPA [8] (схема 1).

Все рассматриваемые здесь и далее спектры возбуждения, молекулярной и 4f-люминесценции зарегистрированы для твердых образцов. Спектр возбуждения 4f-люминесценции (614 нм) Eu-DTPA-APTMS (рис. 3, а: –) состоит из узких характеристичных полос, соответствующих переходам с основного уровня <sup>7</sup>F<sub>0</sub> на подуровни возбужденных состояний иона Eu(III), а также широкой полосы с максимумом при 340 нм. Согласно литературным данным, появление этой уширенной полосы может быть связано с алкоксисилилпропильным заместителем. В данной области также происходит сенсбилизация люминесценции за счет n-π\* переходов карбонильных групп кислоты, однако интенсивность светопоглощения Eu-DTPA при 340 нм составляет лишь 24% от Eu-DTPA-APTMS, следовательно, основной вклад в появление этой полосы вносит кремнийсодержащий фрагмент. Более того, данная полоса наблюдается в спектре поглощения исходного аминокпропилтриметоксисилана (APTMS) с ε = 0.17.

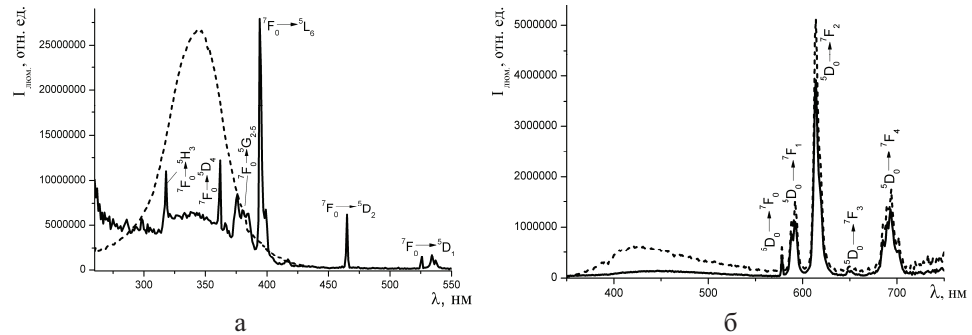


Рис. 3. Спектры возбуждения (а:  $-\lambda_{\text{лнм.}} = 614$  нм;  $---\lambda_{\text{лнм.}} = 420$  нм) и люминесценции (б:  $-\lambda_{\text{возб.}} = 280$  нм;  $---\lambda_{\text{возб.}} = 340$  нм) Eu-DTPA-APTMS.

В спектрах люминесценции Eu-DTPA-APTMS (рис. 3, б) наблюдаются узкие интенсивные полосы, соответствующих переходам с возбужденного уровня  $^3D_0$  на подуровни основного уровня  $^7F_j$  ( $J=0-4$ ), а также широкая полоса с максимумом при 420-440 нм. При возбуждении непосредственно иона Eu(III) (переход  $^7F_0 \rightarrow ^5L_0$ ) излучением с длиной волны 394 нм происходит незначительное снижение интенсивности 4f-люминесценции по сравнению с Eu-DTPA. Это, вероятно, связано с тушащим действием колебательных уровней увеличившегося числа связей С-Н, а также гидролизованного силильного фрагмента. Наибольший же интерес представляет люминесценция Eu(III) при возбуждении органической составляющей комплекса. Так, при  $\lambda_{\text{возб.}} = 340$  нм происходит увеличение интенсивности 4f-люминесценции в 4.9 раза по сравнению с Eu-DTPA, при  $\lambda_{\text{возб.}} = 280$  нм наблюдается увеличение интенсивности в 2.2 раза.

Для выяснения природы широкой полосы молекулярной люминесценции с максимумом при 420-440 нм был записан спектр ее возбуждения (рис. 3, а: ---). В нем наблюдалась единственная широкая полоса с максимумом 355 нм, что позволяет сделать вывод о существенном вкладе в молекулярную люминесценцию кремний-содержащего фрагмента.

Суть золь-гель метода, используемого для получения допированного ксерогеля, состоит в прохождении трех последовательных стадий. I стадия – образование золя. На этой стадии происходят процессы гидролиза и поликонденсации исходных соединений, приводящие к образованию коллоидного раствора (рис. 4).

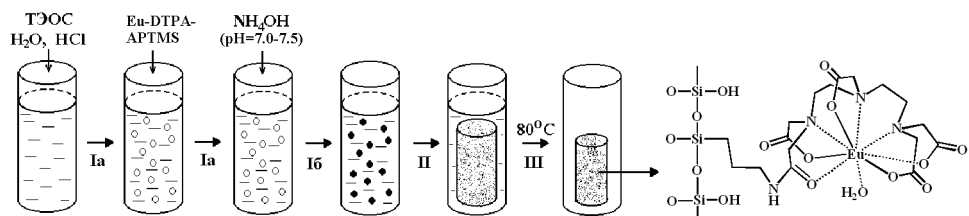


Рис. 4. Схематичное изображение золь-гель процесса и структуры получаемого материала.

На стадии II (гелеобразование) коллоидные частицы вступают в дополнительные реакции полимеризации, формируются пространственные сети из полимерных цепочек, при этом вязкость раствора увеличивается и в конечном итоге образуется гель. III стадия состоит в старении геля (гель хранится в течение некоторого времени в закрытом сосуде) и сушке при атмосферном давлении, при которой происходит удаление жидкости из пористой структуры геля.

В полученном материале комплекс ковалентно закреплен, поскольку триалкоксисилильный фрагмент связывается непосредственно с силоксановой матрицей. Причиной этого является сходная реакционная способность тетраалкокси- и триалкоксиалкилсиланов в реакциях гидролиза и сополиконденсации, что приводит также к равномерному распределению излучающих центров.

На рис. 5 представлены электронные фотографии образца ксерогеля Eu-DTPA-APTMS-SiO<sub>2</sub> (2 моль % Eu-DTPA-APTMS), из которых видно, что материал состоит из частиц неправильной формы как с диаметром около 20 мкм (а), так и более мелких частиц с размерами около 1 мкм (б).

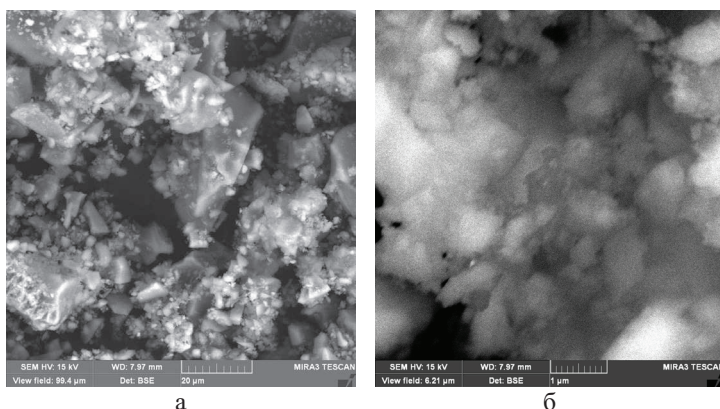


Рис. 5. Электронные фотографии образца Eu-DTPA-APTMS-SiO<sub>2</sub>.

В ИК-спектре недопированного ксерогеля частоты деформационных колебаний связей O-Si-O и Si-O-Si находятся при 468 и 799 см<sup>-1</sup>, соответственно; симметричные и асимметричные колебания связей Si-O-Si – при 970 и 1088 см<sup>-1</sup>. Кроме того, оставшиеся в структуре силикагеля гидроксильные группы приводят к возникновению полосы при 1639 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания Si-O-H) и широкой полосы при 3459 см<sup>-1</sup> (валентные колебания O-H). ИК-спектр допированного ксерогеля является суммарным наложением всех перечисленных выше полос и характерных для комплекса Eu-DTPA-APTMS, положение которых практически не претерпевает изменений, что подтверждает сохранение координационного полиэдра Eu(III) в кремнийсодержащем материале.

Характер спектров возбуждения и люминесценции ксерогеля Eu-DTPA-APTMS-SiO<sub>2</sub> аналогичен Eu-DTPA-APTMS. Как видно из рис. 6 (б), возбуждение с длиной волны 340 нм приводит к увеличению интенсивности полосы в области 420-440 нм. Природа и причина увеличения интенсивности данной полосы окончательно не установлены: согласно одним литературным данным [10] она связана с процессом переноса заряда на связи Si-O, согласно другим [11] – вызвана дефектами силоксановой матрицы и углеродсодержащими примесями.



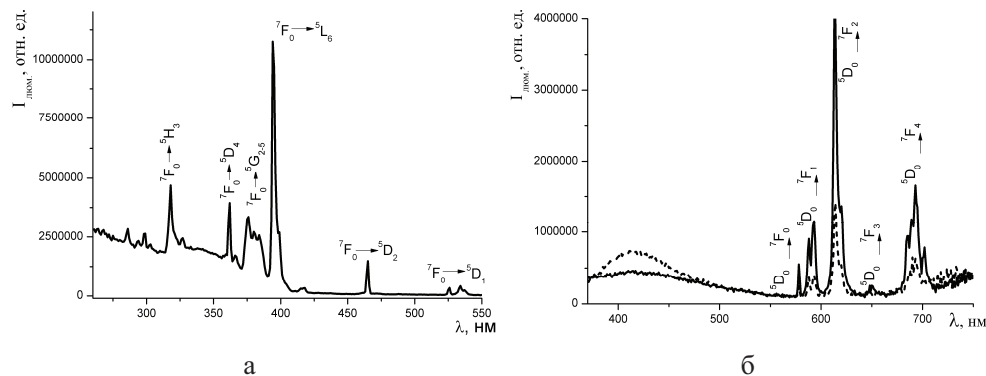


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б: –  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм; ---  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм) Eu-DTPA-APTMS-SiO<sub>2</sub>.

При возбуждении светом с длиной волны 280 нм наблюдается значительно более интенсивная 4f-люминесценция. При этом в спектрах люминесценции Eu-DTPA-APTMS-SiO<sub>2</sub> не наблюдается полос в области ниже 450 нм, что свидетельствует о том, что в эффективном переносе энергии к иону лантана участвует не только органическая часть молекулы комплекса, но и неорганическая матрица. Время жизни возбужденного состояния Eu(III) в силикагеле составляет 0.52 мс, в то время как время жизни Eu-DTPA-APTMS равно 0.49 мс.

При сравнении полученного материала по эффективности люминесценции с Eu-DTPA необходимо учитывать содержание излучающих центров в единице объема образца. При массовой доле комплекса в материале  $15 \pm 0.5$  % возбуждение при 280 нм вызывает 4f-люминесценцию, интенсивность которой составляет 83.6% от интенсивности люминесценции комплекса Eu-DTPA в твёрдом виде. Таким образом, полученные материалы излучают в широком спектральном диапазоне – от 350 до 750 нм в зависимости от длины волны возбуждения. Помимо 4f-люминесценции иона Eu (III) (излучение красного цвета), возможно проявление интенсивной флуоресценции кремнийсодержащей матрицы (голубого цвета), что вызывает фиолетовый оттенок свечения самого материала как результат наложения излучения в разных областях.

### Литература

1. Bünzli J.-C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / Bünzli J.-C., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34, № 12. – P. 1048-1077.
2. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / Binnemans K. // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – P. 4283-4374.
3. Шилова О.А. Нанокмпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О.А. Шилова, В.В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9-83.
4. Carlos L.D. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future / L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V.Z. Bermudez [et al.] // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 509-534.
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Климова В.А. – М.: Химия. – 1975. – 224 с.
6. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. – М.: Наука. – 1966. – 380 с.

7. Brinker C.J. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / Brinker C.J., Scherer G.W. – New York: Academic Press. – 1990. – 908 p.
8. Choppin G.R. Nuclear magnetic resonance studies of diamagnetic metal-diethylenetriaminepentaacetate complexes / G.R. Choppin, P.A. Baisden, S.A. Khan // Inorg. Chem. – 1979. – V. 18, № 5. – P. 1330-1332.
9. Yan B. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with  $\beta$ -diketones and 1, 10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method / B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni // Mater. Chem. and Phys. – 1997. – V. 51. – P. 92-96.
10. Garcia J. Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels / Garcia J., Mondragon M., Tellez C. [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 1995. – V. 41. – P. 15-17.
11. Yoldas B.E. Photoluminescence in chemically polymerized  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems / Yoldas B.E. // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5, № 6. – P. 1157-1158.

Стаття надійшла до редакції 22.02.12

**Є. М. Фадєєв<sup>1</sup>, О. В. Снурнікова<sup>1</sup>, С. С. Смола<sup>1</sup>, А. Ю. Коровін<sup>1</sup>,  
С. В. Топоров<sup>2</sup>, Н. В. Русакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Відділ хімії лантанідів,  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
Кафедра аналітичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

### ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДИЕТИЛЕН- ТРИАМІНПЕНТААЦЕТАТУ ЄВРОПІУ (III)

#### Резюме

Вивчені спектрально-люмінесцентні характеристики комплексу Eu(III) з модифікованою диетилентриамінпентаоцтовою кислотою та силікатного ксерогеля на його основі. Встановлено, що неорганічна матриця сприяє усуненню безвипромінювальних втрат енергії та збільшенню люмінесцентного сигналу Eu(III).

**Ключові слова:** золь-гель метод, європій, лютецій, люмінесценція.

**Y. M. Fadeyev<sup>1</sup>, O. V. Snurnikova<sup>1</sup>, S. S. Smola<sup>1</sup>, A.Yu. Korovin<sup>1</sup>, S. V. Toporov<sup>2</sup>,  
N. V. Rusakova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Chemistry of Lanthanides,  
Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

<sup>2</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University,  
Department of Analytical Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.

### LUMINESCENT MATERIALS BASED ON EUROPIUM(III) DIETHYLENTRIAMINE- PENTAACETATE

#### Summary

Spectral-luminescent characteristics of Eu(III) complexes with modified diethylenetriaminepentaacetic acid and silica xerogel based on it are studied. It was established that the inorganic matrix leads to elimination of nonradiative energy losses and increase in Eu(III) fluorescent signal.

**Keywords:** sol-gel rout, europium, lutetium, luminescence.