

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ $L_n(III)$ З 1,2,4-ТРИАЗОЛВМІСНИМИ ОСНОВАМИ ШИФФА ТА β -, γ -ПІРИДИНОЇЛГІДРАЗОНАМИ

В. С. Галущенко (ОПП Хімія, 4 курс) ^{1,2},

Н. В. Шматкова¹, С. С. Смола²

¹ОНУ імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації,

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
galushenko.valeriya@stud.onu.edu.ua

Іони лантанідів мають унікальні люмінесцентні властивості, що зумовлює їх використання для рішення актуальних задач, зокрема з хімії і біології. Для посилення характеристики світловипромінювання іони лантанідів зазвичай зв'язують з хелантами, які мають набагато ширші та інтенсивніші смуги поглинання. У таких системах інтенсивне світіння може бути отримано за допомогою «ефекту фотоантени», який визначається як процес перетворення світла через послідовність поглинання – передачі енергії – випромінювання: ліганд фотоантена – поглинає і іон металу – випромінює. Похідні основ Шиффу є привабливими флуорофорами та можуть функціонувати як лінкери між двома або більше молекулярними фрагментами та фотоантенами для сенсibilізації люмінесценції лантанідів одночасно. Можна очікувати, що в комплексах лантанідів з основами Шиффа з відповідним набором донорних центрів буде отримано нові перспективні системи для практичного використання.

Актуальність роботи визначається важливістю вивчення механізмів та реакційних умов комплексоутворення іонів лантанідів з новими N,O-донорними лігандами для подальшого розуміння потенціалу практичного застосування й створення новітніх люмінесцентних систем зі специфічними властивостями.

Метою дослідження було встановлення умов утворення нових люмінесцентних комплексів лантанідів з низкою функціоналізованих основ Шиффу (Рис. 1) – 1,2,4-триазолвмісними лігандами типу Salen (L^1 , L^2) і β -, γ -піридиноїлгідразонами (H_2Nnf , H_2Inf).

При дослідженні комплексоутворення спектрофотометричним методом було встановлено існування координаційних сполук Європію з L^1 , L^2 складом 1:3. Реакцією взаємодії ацетатів лантанідів з вихідними лігандами були виділені в твердому стані комплекси $[EuL^1(AsO)(MeOH)]$ та $[EuL^2_2(MeOH)]$, будову яких встановлено методами мас- та ІЧ-спектроскопії.

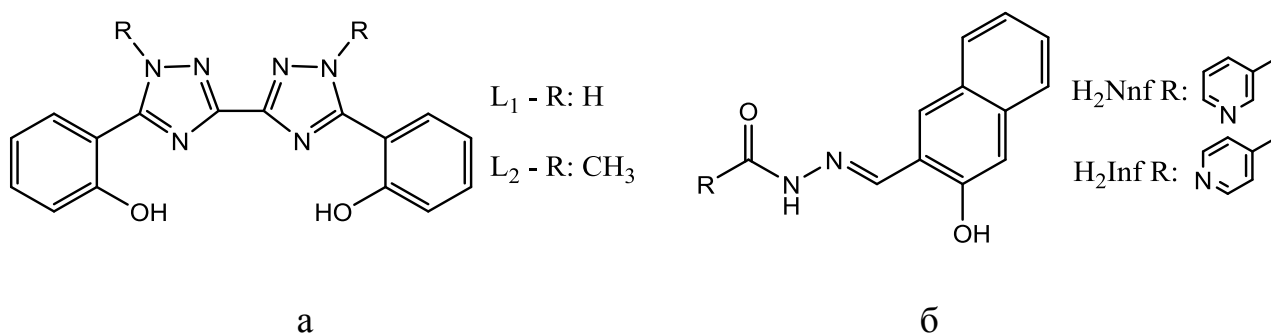


Рис. 1. Схематична будова 1,2,4-триазолвмісних сполук типу Salen (а) та β -, γ -піридиноїлгідрозонів (б)

За даними рН-метричного титрування визначено, що піридиноїлгідрозони є двохосновними кислотами, які дисоціюють при рН приблизно 5 та 9. Подібно до основ Шиффа Salen типу з ними утворюються стійкі комплекси складу 1:2, що було доведено методом молярних відношень. У твердому стані було синтезовано комплекси $[Ln(HL)_2(X)](NO_3) \cdot nH_2O$ шляхом взаємодії нітратів лантанідів з метанольними розчинами лігандів у присутності водного розчину аміаку.

При збудженні УФ-світлом комплексів з L^1 , L^2 встановлено наявність інтенсивної 4f-люмінесценції ($\Phi = 17\text{--}30\%$), а в комплексах європію з (ізо)нікотиноїлгідрозонами не спостерігалась характеристична червона 4f-люмінесценція. Простежено згасання флуоресценції лігандів в області 500-550 нм, що є наслідком меншої енергії збуджених електронних рівнів гідрозонів відносно більшості випромінюючих рівнів іонів лантанідів, тому подальші дослідження проводили з іонами Yb(III) з характерною емісією в ближній ІЧ-області. Так, смуга при 976 нм у спектрах комплексів з H_2Nnf , H_2Inf зазнає розщеплення на 4 компоненти, проте їх максимуми дещо відрізняються, що є впливом ізомерії ліганду.

Таким чином, було встановлено умови утворення нових люмінесцентних комплексів лантанідів з низкою функціоналізованих основ Шиффу та запропоновано будову сполук у твердому стані. Відмічено, що 1,2,4-триазолвмісні ліганди Salen-типу є донорами енергії для люмінесценції лантанідів у видимій області спектру, тоді як піридиноїлгідрозони є сенсibilізаторами 4f-люмінесценції в ближній ІЧ-області.