

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
**Влияние растворителей и pH на люминесцентные свойства
комплексов редкоземельных элементов
с N-гетероциклическими лигандами**

Выполнила:
студентка 405 группы
Чарышникова Зинаида Александровна

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., ассистент Харчева А.В.

Допущена к защите «__» _____ 2021г.

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий _____

Москва 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов (обзор литературы).....	6
1.1 Спектры люминесценции комплексов редкоземельных элементов	6
1.2 Механизмы переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов	10
1.3 Влияние растворителей на спектры люминесценции	11
1.4 Влияние рН на люминесцентные характеристики комплексов европия	13
1.5 Применение комплексов редкоземельных элементов	14
Глава 2. Объекты и методы исследования	18
2.1 Комплексы европия и тербия	18
2.2 Регистрация спектров поглощения, испускания и возбуждения люминесценции	18
2.3 Регистрация кинетики затухания люминесценции	19
2.4 Обработка экспериментальных данных	19
Глава 3. Экспериментальные результаты.....	21
3.1 Влияние растворителей на люминесцентные свойства комплексов редкоземельных элементов	21
3.1.1 Зависимости люминесцентных характеристик от концентраций растворителей: метанола и глицерина	21
Спектры поглощения растворов комплексов	21
Спектры испускания и возбуждения люминесценции	22
Время затухания люминесценции.....	24

Коэффициент асимметрии	25
3.1.2 Зависимости люминесцентных характеристик от концентраций растворителей: метанола, этанола, воды и тяжелой воды	27
Время затухания люминесценции.....	27
Коэффициент асимметрии	29
Квантовый выход люминесценции.....	31
3.2 Влияние рН на люминесцентные свойства комплекса европия ...	33
3.2.1 Спектры испускания и возбуждения люминесценции	34
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	42

ВВЕДЕНИЕ

Данная бакалаврская работа посвящена исследованию влияния различных растворителей и рН на спектрально-люминесцентные характеристики комплексов редкоземельных элементов с N-гетероциклическими лигандами.

Люминесценция – это явление излучения света, широко распространенное наряду с тепловым излучением и различными видами рассеяния света. Для возбуждения люминесценции необходимо передать частицам вещества (атомам, молекулам, ионам или другим более сложным комплексам) энергию, чтобы перевести их из основного электронного состояния в возбужденное. При возвращении из возбужденного состояния в основное можно наблюдать свечение, которое и называется люминесценцией. Следующие два свойства позволяют отличить люминесценцию от других видов излучения. Во-первых, люминесценция представляет собой избыток над тепловым излучением. А во-вторых, в отличие от различных видов рассеяния света люминесценция характеризуется временем свечения, значительно превышающим период колебаний световой волны и составляющим от пикосекунд до нескольких суток [1].

Благодаря таким свойствам, как интенсивное свечение, длительное время затухания люминесценции, хорошая растворимость в воде и органических жидкостях, а также высокая степень стабильности соединения с редкоземельными металлами могут быть использованы во многих областях оптики, биофизики и медицины.

Данные соединения можно встретить и вокруг нас. Возьмем, например, банкноты в 50 евро, в которых для защиты от подделок используются комплексы трехвалентного и двухвалентного европия. Практическое применение комплексов на основе редкоземельных элементов очень велико. Это и различные оптоэлектронные устройства, защитные метки, биоанализ. А появление нанотехнологий дало толчок развитию лантаноидной фотоники,

что позволяет использовать соединения с редкоземельными элементами для доставки лекарств и биоанализа [2].

Поэтому исследование оптических свойств редкоземельных металлов является актуальной и востребованной на сегодняшний день задачей.

Целью данной работы было исследование зависимостей люминесцентных свойств органорастворимых и водорастворимых комплексов европия и тербия в различных растворителях, а также изучение спектрально-люминесцентных характеристик водорастворимого комплекса европия при разных значениях рН. Для этого ставились следующие задачи: получение спектров поглощения, испускания и возбуждения люминесценции, регистрация кинетики затухания люминесценции, расчет времени жизни возбужденного состояния иона редкоземельного элемента, квантового выхода люминесценции и коэффициента асимметрии.

Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов (обзор литературы)

1.1 Спектры люминесценции комплексов редкоземельных элементов

Редкоземельными металлами являются элементы периодической системы Менделеева, находящиеся под номерами 58-71. У таких элементов последовательно начинает заполняться 4f орбиталь [3]. Многие трехвалентные ионы редкоземельных элементов хорошо люминесцируют в видимой области спектра. К таким элементам относятся трехвалентные ионы европия, тербия, самария и диспрозия.

Для определения основного терма и основного состояния элементов используют правила Хунда:

1. мультиплетность $(2\vec{S} + 1)$ основного состояния должна быть максимальной;
2. основному состоянию соответствует терм с наибольшим значением полного орбитального момента (\vec{L});
3. если электронная подоболочка заполнена меньше, чем на половину, то основному состоянию соответствует наименьшее значение полного углового момента ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), если же электронная подоболочка заполнена больше, чем на половину, то основному состоянию соответствует наибольшее значение полного углового момента ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$).

Так как электронной конфигурации трехвалентного иона европия соответствует формула $4f^6$, то основным термом данной конфигурации является терм 7F , а основное состояние 7F_0 . При этом всего данной электронной конфигурации соответствует 119 различных термов, которые из-за спин-орбитального взаимодействия делятся на 295 состояний ${}^{2S+1}L_J$ [4].

Большинство соединений европия(III) проявляют интенсивную люминесценцию в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, где $J = 0-6$. Однако переходы на уровни $J=5$ и $J=6$ чаще всего не наблюдаются, так как они находятся вне диапазона

длин волн чувствительности детекторов спектрофлуориметров. Переходы с более высоких возбужденных уровней, таких как 5D_1 , 5D_2 , и 5D_3 тоже возможны, но встречаются они редко. Например, такие переходы можно встретить в спектрах кристаллических соединений европия(III): $La_2O_3:Eu^{3+}$ при регистрации спектров при температуре 77К [5], а также переходы с уровня 5D_1 можно наблюдать у таких соединений, как $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ [6].

Рассмотрим характерный спектр испускания люминесценции комплекса европия(III) (Рис. 1)

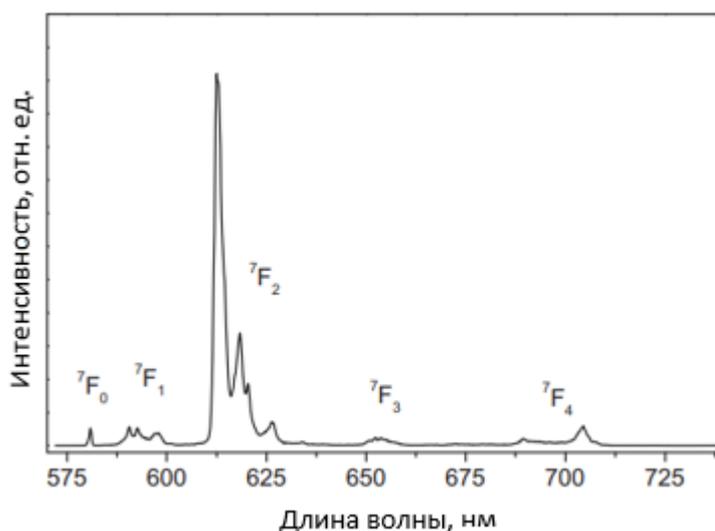


Рисунок 1 – Спектр испускания люминесценции комплекса $[Eu(tta)_3(phen)]$ [2].

Первый переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ является электрическим дипольным, находится в области длин волн 570-585 нм. Он является запрещенным по теории Джадда-Офельта, согласно которой переходы с $J=0$ на $J'=0$ запрещены. Однако мы все равно можем наблюдать этот переход, это объясняется возмущением кристаллического поля, из-за чего происходит смешивание состояний с различными J [7].

Второй переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ наблюдается в области длин волн 585-600 нм. Этот переход является магнитным дипольным переходом. Интегральная интенсивность данной полосы люминесценции не зависит от окружения иона европия(III), на нее может влиять только J -смешивание состояний. Но чаще

всего интенсивность данного перехода считают постоянной и используют для калибровки интенсивности спектров люминесценции соединений с европием(III). Для сравнения двух спектров люминесценции интенсивности масштабируются таким образом, чтобы переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ имел одинаковую интегральную интенсивность в двух спектрах.

Третий, электрический дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, расположен на длинах волн 610-630 нм. Данный переход является сверхчувствительным, то есть на его интенсивность сильнее влияет ближайшее окружение иона европия и природа лигандов, чем на интенсивность других электрических дипольных переходов. Интенсивность сверхчувствительных переходов часто используют как меру отклонения иона редкоземельного элемента от центрально-симметричного положения. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ отвечает за типичную красную люминесценцию, наблюдаемую в комплексах европия(III). Если же этот переход показывает низкую интенсивность люминесценции, и в спектре преобладает переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, то наблюдается оранжевый цвет люминесценции [8].

Следующий переход – ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ – является электрическим дипольным и располагается на длинах волн 640-660 нм. Данная полоса люминесценции имеет слабую интенсивность, так как переход запрещен согласно теории Джадда-Офельта. Мы можем наблюдать его только за счет сильного возбуждения кристаллического поля и смешивания J-состояний [9].

Последний пик, который мы можем наблюдать, соответствует электрическому дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, расположен на длинах волн 680-710 нм. В большинстве спектров люминесценции комплексов европия данный переход слабее, чем ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, но существует несколько исключений. Данная полоса люминесценции будет интенсивнее в спектрах соединений с симметрией D_{4d} , так как при такой симметрии переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ запрещен, а переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ проявляет высокую интенсивность из-за отсутствия центра симметрии [10, 11].

Аналогично с помощью правил Хунда можно определить основной терм – 7F , и основное состояние – 7F_6 трехвалентного иона тербия, электронная конфигурация которого $4f^8$.

Характерный спектр люминесценции комплексов тербия(III) состоит из 6 полос, это переходы с уровня 5D_4 на 7F_J , где $J=6-0$ (Рис. 2). Однако так же, как и в спектрах люминесценции комплексов европия(III) из-за ограниченной чувствительности детекторов спектрофлуориметров мы наблюдаем только 4 пика ($J=6-3$).

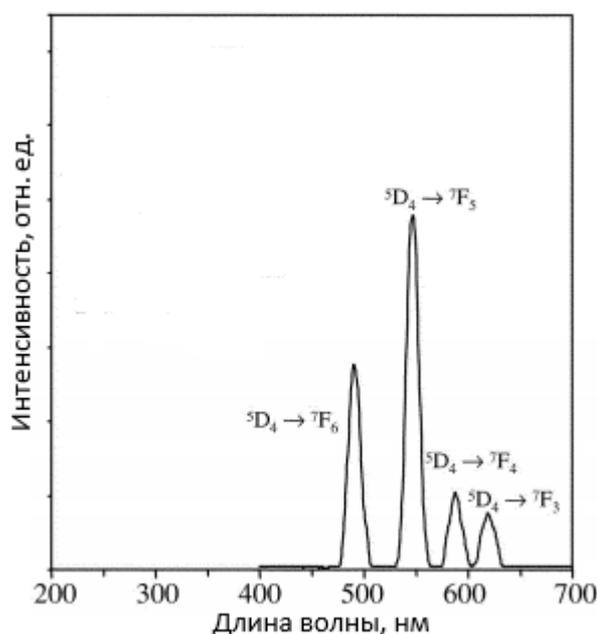


Рисунок 2 - Спектр испускания люминесценции комплекса тербия (III) [11].

Электрический дипольный переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ наблюдается в области длин волн 485-500 нм и проявляет умеренную чувствительность к окружению лиганда. Следующая полоса, соответствующая электрическому дипольному переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, является самой интенсивной, она располагается на длинах волн 540-555 нм. Многие исследователи называют сверхчувствительным электрический дипольный переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ [12, 13], однако есть и работы [14, 15], где сверхчувствительным определяется переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. В общем случае, сверхчувствительными называются переходы, удовлетворяющие правилам отбора: $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$ и в некоторых случаях $\Delta S=0$, исходя из этого сверхчувствительные переходы называют псевдо-квадрольными, так как

они удовлетворяют правилам отбора для электрических квадрупольных переходов. Два последующих пика соответствуют переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, первый из которых является магнитным дипольным, а второй – электрическим дипольным, находятся в области длин волн 580-595 нм и 615-625 нм соответственно. Все полосы излучения тербия не проявляют высокой чувствительности к изменениям вне первой координационной сферы [16].

1.2 Механизмы переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов

Лиганды в люминесценции комплексов редкоземельных элементов играют важную роль. Сами ионы редкоземельных металлов обладают очень малыми коэффициентами экстинкции, что приводит к низкой интенсивности люминесценции, но эта проблема решается с помощью антенного эффекта, то есть присоединением органических лигандов с высокими коэффициентами экстинкции к иону редкоземельного элемента. Также роль лиганда заключается в экранировании иона лантаноида от растворителя, чтобы избежать процессов безызлучательной дезактивации [17].

Внутримолекулярный перенос энергии в растворах, содержащих ионы или комплексы лантаноидов, может происходить от синглетных или триплетных возбужденных состояний органических молекул к ионам или хелатам лантаноидов, от возбужденных ионов лантаноидов к органическим молекулам или между ионами или хелатами лантаноидов. В работе [18] выдвинуто предположение того, что механизмом возбуждения ионов лантаноидов(III) является диффузионно-управляемый процесс столкновения. По этому механизму энергия из низшего триплетного состояния заселяет один из уровней иона лантаноида через промежуточный уровень, что впоследствии приводит к люминесценции.

Механизм переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов выглядит следующим образом (Рис. 3): сначала происходит возбуждение синглетного состояния лиганда при поглощении кванта света, затем может происходить несколько процессов: внутренняя конверсия, безызлучательные

переходы в основное состояние, флуоресценция, интеркомбинационная конверсия, то есть переход из синглетного состояния в триплетное, а также прямой перенос энергии на ион редкоземельного элемента. Из триплетного состояния лиганда энергия может быть испущена в виде фосфоресценции или же энергия может перейти на триплетный уровень редкоземельного иона и оттуда испуститься в виде фосфоресценции или безызлучательного перехода.

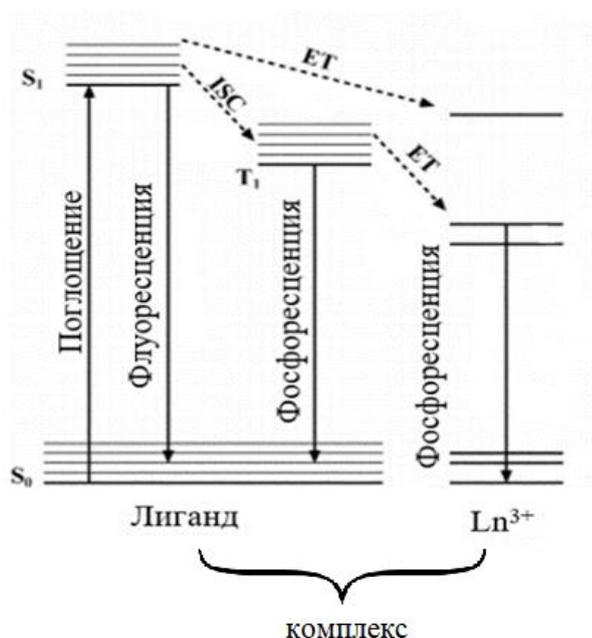


Рисунок 3 - Схема переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов [17].

S_0 , S_1 – синглетное состояние, T_1 – триплетное состояние, ISC – интеркомбинационная конверсия, ET – перенос энергии от лиганда к иону редкоземельного элемента.

1.3 Влияние растворителей на спектры люминесценции

Без изучения влияния растворителей на фотофизические свойства комплексов редкоземельных элементов невозможно верно интерпретировать полученные результаты исследований спектрально-люминесцентных характеристик таких соединений, так как известно, что положение электронных уровней люминесцентных соединений в большой степени определяется диэлектрическими характеристиками растворителя [19]. Поэтому изменения энергии электронных уровней, связанные с межмолекулярным взаимодействием, и, как результат, спектров

люминесценции, нужно рассматривать с учетом возможных вариаций ближайшего окружения молекул люминесцирующего комплекса [20].

Колебания различных структурных групп (ОН, NH-, СН- и др.), содержащихся в молекулах растворителя, могут приводить к тушению люминесценции комплексов редкоземельных элементов. Колебательные уровни этих функциональных групп и резонансные уровни лантаноидов близки по энергии, из-за этого может происходить безызлучательный перенос энергии с возбужденных уровней редкоземельного элемента на колебательные уровни ОН-, NH-, СН- групп, и в результате диссипации энергии происходит тушение люминесценции.

Для ионов редкоземельных элементов установлено, что скорости безызлучательных распадов ионов при их растворении в воде, метаноле, диметилсульфоксиде (DMSO) и N,N-диметилформамиде (DMF) располагаются в порядке $H_2O > MeOH > DMF > DMSO$, что говорит о том, что группа О–Н является более эффективным тушителем люминесценции, чем колебания групп С–Н, С=О и S=O в молекулах растворителя. Предполагается, что молекула MeOH, содержащая группу О–Н, вносит свой вклад в процессы тушения примерно с половиной эффективности молекулы H_2O [21].

Кроме того, исследования взаимодействия люминесцентных комплексов редкоземельных элементов с белками представляют интерес для практической задачи обнаружения белков, а также для изучения фундаментальных проблем взаимодействия пептидов и лантаноидов. В работе [22] показано, что взаимодействие между комплексом тринитрата европия (2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбонилазандиил)тетраakis(метилен) фосфоната с сывороточным альбумином человека отсутствует. Это означает, что введение данного комплекса в кровь не приведет к образованию агрегатов комплекса и альбумина в плазме крови.

1.4 Влияние pH на люминесцентные характеристики комплексов европия

pH, или водородный показатель, – мера активности ионов водорода в растворе, количественно выражающая его кислотность. Данная величина регулирует большое количество технологических операций и многих биологических процессов, происходящих в живых клетках. В медицине отклонение pH среды от нормы может свидетельствовать о наличии каких-либо заболеваний. Вещества, используемые для определения pH должны обладать такими свойствами, как низкое воздействие на испытуемый объект, быстрая реакция и возможность использования в широком диапазоне значений.

В работе [23] установлено, что кислая среда оказывает значительное влияние на люминесцентные характеристики комплекса Eu^{3+} -2-теноилтрифлуороцетата (ТТА). Показано [24, 25], что люминесцентные свойства комплексов Eu^{3+} - β -дикетоната очень чувствительны к значению pH. Кислые участки обычно приводят к тушению фосфоресценции лантаноидных комплексов. Также в работе [26] получено, что тонкая пленка Eu^{3+} -(ТТА) $_n$ @Lap, содержащая комплексы Eu^{3+} - β -дикетоната, может быть использована для определения pH. При изменении pH от 1 до 5 наблюдается почти 60-кратное усиление интенсивности испускаемой фосфоресценции. Кроме того, данная тонкая пленка может быть универсально применима в различных кислотах, так как утверждается, что схожие изменения в спектрах люминесценции наблюдались и в присутствии других кислот (H_2SO_4 и HNO_3). Доказано, что тонкая пленка Eu^{3+} -(ТТА) $_n$ @Lap, используемая в качестве pH-сенсора, может выполнять свою функцию в течение нескольких циклов без потери интенсивности люминесценции, то есть может быть восстановлена.

В работе [27] описано поведение различных люминесцентных характеристик комплекса циклена хинолина на основе Eu^{3+} при различных значениях pH. Наблюдается значительное снижение поглощающей способности при pH выше 8, это объясняется депротонированием хинолинкарбонового амида. Кроме того, авторы заметили небольшое

снижение поглощающей способности при $5 < \text{pH} < 8$, данное изменение объясняется депротонированием азота хинолина. А депротонирование связанной с металлом воды не оказывало существенного влияния на поглощение комплекса. Также для данного комплекса показано, что интенсивность его люминесценции может быть восстановлена: при добавлении сильного основания с $\text{pH}=10$ излучение тушилось, но при добавлении кислоты с $\text{pH}=1,6$ интенсивность испускания люминесценции восстанавливалась, то есть данное соединение является pH -сенсором, и его можно использовать в течение нескольких циклов. При регистрации спектров испускания люминесценции при разных значениях pH получено, что интенсивность люминесценции сильно уменьшается при pH выше 4,5, а при pH выше 9 практически полностью тушится. Наблюдались небольшие изменения в спектрах испускания люминесценции при $2,5 < \text{pH} < 4$. Таким образом, такое соединение можно использовать для исследования изменений pH в достаточно большом диапазоне от $\text{pH}=2,5$ до $\text{pH}=8$.

Комплексы европия применяются для исследования закисления живых клеток. При исследовании комплексов европия в работе [28] установлено, что те соединения, в которых участок протонирования отделен от основного хромофора метиленовой группой, не проявляют существенного изменения спектров поглощения и проявляют наименьшее изменение интенсивности испускания и времени затухания люминесценции при изменении pH . А для комплексов, у которых аминная группа находится в фенильном кольце, при протонировании наблюдается сдвиг полос поглощения и увеличение времени затухания люминесценции.

1.5 Применение комплексов редкоземельных элементов

Использование комплексов редкоземельных металлов началось в 1891 году, когда Ауэр фон Вельсбах подал патент на газовую мантию – небольшой хлопчатобумажный мешок, пропитанный $\text{ThO}_2:\text{Ce}(1\%)$, излучающий яркий белый свет. Постепенно люминесцентные материалы на основе редкоземельных элементов стали незаменимыми во многих областях. Их

используют в качестве люминофоров для освещения и дисплеев, для создания защитных меток, лазеров, оптических волокон, приборов ночного видения, а также для создания различных биозондов. Внедрение люминесцентных ионов лантаноидов в новые области не прекращается и сегодня и открывает наномир новых применений.

Редкоземельные металлы сыграли большую роль в появлении цветного телевидения, особенно много дали этой области материалы, излучающие красным светом, на основе Eu^{3+} . Начиная с 1970-х годов лантаноидами покрывали люминесцентные лампы. Изначально использовались такие материалы, как $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} и $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, излучающие соответственно красным, зеленым и синим цветом [29].

Ионы лантаноидов хорошо подходят в качестве материалов для твердотельных лазеров, излучающих в ультрафиолетовой, видимой или ближней инфракрасной областях. В основном такие лазеры используются в телекоммуникациях, в приборах ночного видения и в медицине для лечения заболеваний кожи и глаз. Также существуют лазеры, применяемые в микромеханике, структурировании поверхности и в дистанционном зондировании. Например, керамическая люминофорная пластина $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ используется в высокомошном лазерном диоде белого цвета в автомобилестроении. Высокая эффективность люминофора $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ способствует лучшей люминесценции белых светодиодов [30].

Благодаря четко выраженным полосам излучения, редкоземельные металлы используются для создания защитных чернил и специальных знаков безопасности. Люминесцентные метки невидимы, их можно обнаружить только при освещении ультрафиолетом, инфракрасным светом или при механическом воздействии. Хорошим примером использования люминесцентных меток являются чернила, легированные Eu^{3+} , и, следовательно, излучающие красным светом, применяемые для защиты ценных бумаг и банкнот [31].

Возбуждать люминесценцию можно не только светом, но и, например, механическим воздействием. Механолюминесценция или триболлюминесценция имеет достаточно большое практическое применение: различные датчики напряжений, трещин и ударов на основе $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ или $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, которые используются для тестирования дорожных мостов, железобетонных конструкций, крыльев самолетов, а также для визуализации распространения трещин или распределения напряжений [32].

Медленная кинетика затухания люминесценции комплексов редкоземельных элементов (миллисекундный диапазон) позволяет применять их для визуализации биологических систем, поскольку свечение редкоземельных ионов легко отделить от флуоресценции биомолекул (в наносекундном диапазоне) с помощью разрешения по времени. Люминесценция лантаноидных зондов, возбуждаемая рентгеновским излучением, широко используются в компьютерной томографии [33].

В медицине гибридные комплексы неорганических-органических наноматериалов с редкоземельными элементами играют важную роль в осуществлении направленной доставки лекарств в терапии рака. Такие соединения позволяют не только доставлять лекарства, но и визуализировать биосистемы в процессе лечения [34].

Еще одним направлением применения соединений лантаноидов является оптогенетика. Данная область науки занимается контролем клеток в живых тканях. Примерами экспериментов являются открытие или закрытие ионных каналов в клеточных мембранах и наблюдение за активацией нейронов светом. Эксперименты на головном мозге проводились на мелких животных путем инъекции таких соединений [35].

Кроме того, хорошо известно тушение люминесценции при нагревании. Это используется для измерения температуры в медицинской диагностике, например, раковые ткани имеют более высокие температуры, чем здоровые. Типичные материалы для нанотермометрии содержат соединения с Yb^{3+} и Er^{3+} , которые излучают в зеленой и красной областях [36].

Нельзя не отметить и тот факт, что соединения с редкоземельными элементами могут использоваться для определения рН среды. Благодаря длительному времени затухания люминесценции соединения с лантаноидами позволяют преодолевать плохое соотношение сигнала и шума, вызванного фоновым излучением и рассеянием света от окружающей биологической среды. На сегодняшний день существует большое количество комплексов, используемых для определения рН, например, синтезирован комплекс Eu^{3+} , селективно локализующийся в эндоплазматическом ретикулуме живых клеток [37,38]. С помощью данного соединения можно определять отношение интенсивностей полос излучения и изменение времени жизни возбужденного состояния иона редкоземельного элемента в зависимости от рН.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Комплексы европия и тербия

В данной работе исследовались спектрально-люминесцентные характеристики растворов органорастворимых комплексов европия и тербия (Рис. 4А), а также двух водорастворимых комплексов европия с различными N-гетероциклическими лигандами (Рис. 4В) [39,40].

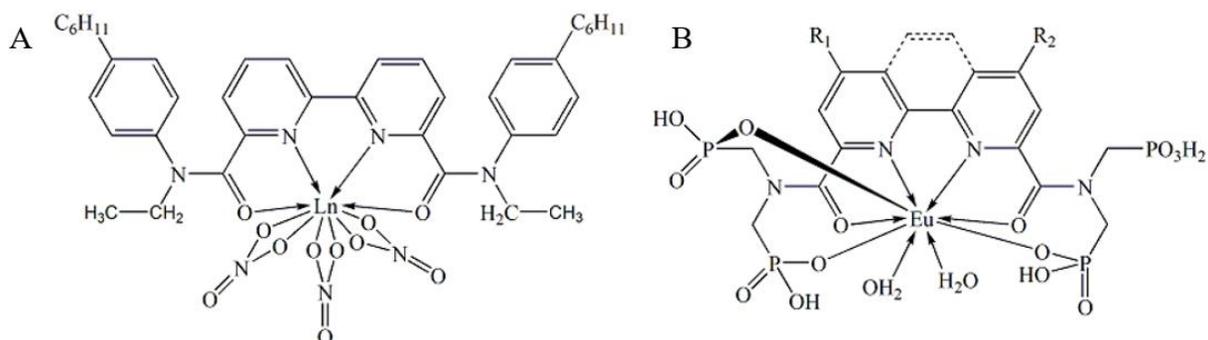


Рисунок 4 - Структуры исследуемых комплексов. А: комплекс 1 – (Ln=Eu), комплекс 2 – (Ln=Tb), В: комплекс 3 – (Віру, R₁=H, R₂=CC-(CH₂)₃-CO₂Me, комплекс 4 – (Phen, R₁=R₂=Cl)

Исследование зависимостей люминесцентных свойств комплексов от концентрации различных растворителей осуществлялось при использовании метанола, этанола, воды, тяжелой воды и глицерина. Для получения необходимого раствора навеска комплекса растворялась в требуемом в конкретном эксперименте растворителе с использованием ультразвуковой ванны для лучшего смешивания.

При изучении зависимостей люминесцентных свойств от значения рН среды добавляли либо трифторуксусную кислоту, либо гидроксид натрия в растворитель с последующим контролем рН. Все спектральные измерения проводили с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути 1 см.

2.2 Регистрация спектров поглощения, испускания и возбуждения люминесценции

Спектры поглощения растворов комплексов регистрировались относительно метанола или этанола в зависимости от эксперимента при

изучении влияния растворителей на люминесцентные свойства комплексов, при исследовании влияния pH спектры поглощения регистрировались относительно воды. Измерения проводились на спектрофотометре Solar PB2201 в диапазоне от 200 нм до 800 нм.

Измерения спектров испускания и возбуждения люминесценции проводились на люминесцентном спектрометре Solar CM2203. Для получения спектров испускания люминесценции длина волны возбуждения устанавливалась 320 нм, а регистрация происходила в диапазоне от 330 нм до 800 нм. При измерении спектров возбуждения люминесценции регистрация происходила на длине волны 615 нм для комплексов европия и 547 нм для комплекса тербия при исследовании влияния растворителей на люминесцентные характеристики и 619 нм при изучении влияния pH, а возбуждение осуществлялось в диапазоне от 250 нм до 600 нм. Спектральные ширины щелей были выставлены 5 нм. Все измерения происходили в режиме измерения фосфоресценции.

2.3 Регистрация кинетики затухания люминесценции

Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось на спектрометре Solar CM2203 при длине волны возбуждения 320 нм и длине волны регистрации 615 нм, 547 нм или 619 нм (в зависимости от эксперимента). В каждом опыте кинетика затухания люминесценции регистрировалась 5 раз. Спектральные ширины щелей устанавливались 10 нм.

2.4 Обработка экспериментальных данных

Обработка полученных результатов начиналась с коррекции на эффект внутреннего фильтра спектров испускания и возбуждения люминесценции:

$$I = I_0 * 10^{\frac{D_{ex} + D_{em}}{2}},$$

где I_0 – измеренная интенсивность люминесценции, D_{ex} – оптическая плотность на длине волны возбуждения, D_{em} – оптическая плотность на длине волны регистрации, I – полученная интенсивность люминесценции после корректировки на эффект внутреннего фильтра.

С помощью кинетики затухания люминесценции рассчитывалось время возбужденного состояния иона редкоземельного элемента:

$$\tau = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)},$$

где $I(0)$ – интенсивность фосфоресценции в начальный момент времени, $I(t)$ – интенсивность фосфоресценции в конечный момент времени. Для каждого эксперимента было получено 5 кинетик затухания люминесценции, далее рассчитывалось среднее значение времени жизни возбужденного состояния иона редкоземельного элемента.

Квантовый выход люминесценции рассчитывался методом эталонного красителя:

$$\Phi = \frac{I \cdot D_{Et}}{D \cdot I_{Et}} \cdot \left(\frac{n}{n_{Et}} \right)^2 \cdot \Phi_{Et},$$

где I , I_{Et} – интегральная интенсивность люминесценции исследуемого и эталонного комплексов соответственно, D , D_{Et} – оптические плотности растворов на длине волны возбуждения исследуемого и эталонного комплексов соответственно, n , n_{Et} – показатели преломления растворов исследуемого и эталонного комплексов и Φ_{Et} – значение квантового выхода люминесценции эталонного комплекса. В качестве эталона использовалось значение квантового выхода люминесценции раствора комплекса 4 в воде, ранее определенное в работе [41].

Для комплексов европия рассчитывался коэффициент асимметрии R , как отношение интегральных интенсивностей переходов $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ к $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, а для комплекса тербия как отношение интегральных интенсивностей переходов $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$ к $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$. Данный коэффициент показывает отклонение иона редкоземельного элемента от центрально-симметричного положения.

Глава 3. Экспериментальные результаты

3.1 Влияние растворителей на люминесцентные свойства комплексов редкоземельных элементов

В качестве растворителей в исследовании использовались смеси метанол/глицерин, метанол/тяжелая вода, метанол/вода, этанол/тяжелая вода и этанол/вода. В экспериментах растворители брали в соотношениях 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, а также были проведены опыты в чистых метаноле и этаноле.

3.1.1 Зависимости люминесцентных характеристик от концентраций растворителей: метанола и глицерина

Спектры поглощения растворов комплексов

Формы спектров поглощения исследуемых комплексов остаются практически неизменными при уменьшении концентрации метанола и соответственном увеличении концентрации глицерина, но значение оптической плотности немного увеличивается. То есть можно сказать, что глицерин тушит люминесценцию, так как оптическая плотность есть $D = \lg\left(\frac{I_0}{I_1}\right)$, где I_0 и I_1 – интенсивности падающего и прошедшего света соответственно, и следовательно, I_1 становится меньше.

Спектры поглощения представляют собой достаточно широкие спектральные полосы в ультрафиолетовом диапазоне, кроме того спектры поглощения люминесценции органорастворимых комплексов имеют плечи в диапазоне длин волн от 270 нм до 320 нм (Рис. 5).

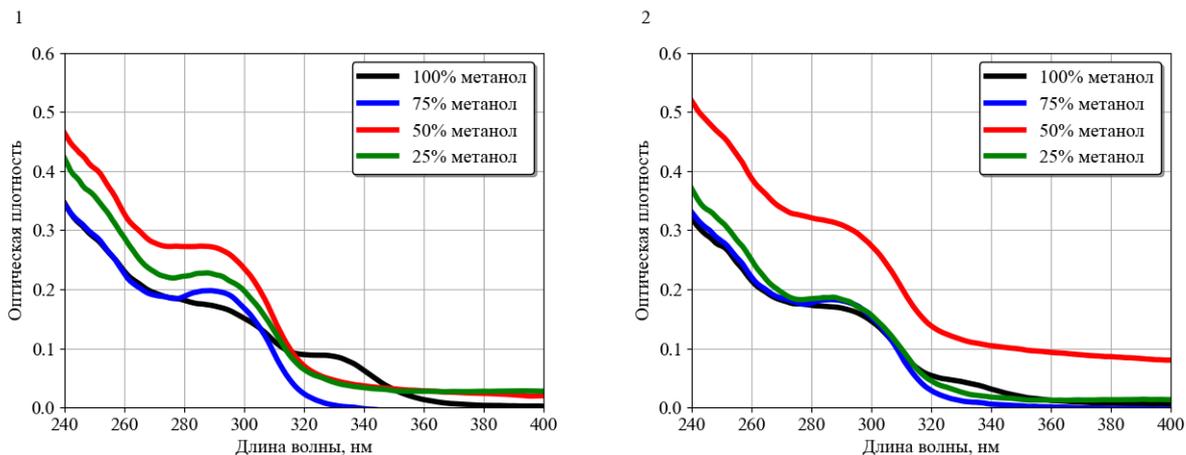


Рисунок 5 - Спектры поглощения органорастворимых комплексов в смеси метанола и глицерина: 1 – комплекс 1, 2 – комплекс 2.

Спектры испускания и возбуждения люминесценции

Во всех спектрах испускания люминесценции комплексов европия можно наблюдать 5 переходов: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, где $J=0-4$ (Рис. 6 (1)). Первая полоса располагается в диапазоне длин волн 570-585 нм, второй переход в диапазоне 585-600 нм, сверхчувствительному переходу соответствует пик на 610-630 нм, и последние две полосы в диапазонах длин волн 640-660 нм и 680-710 нм соответственно.

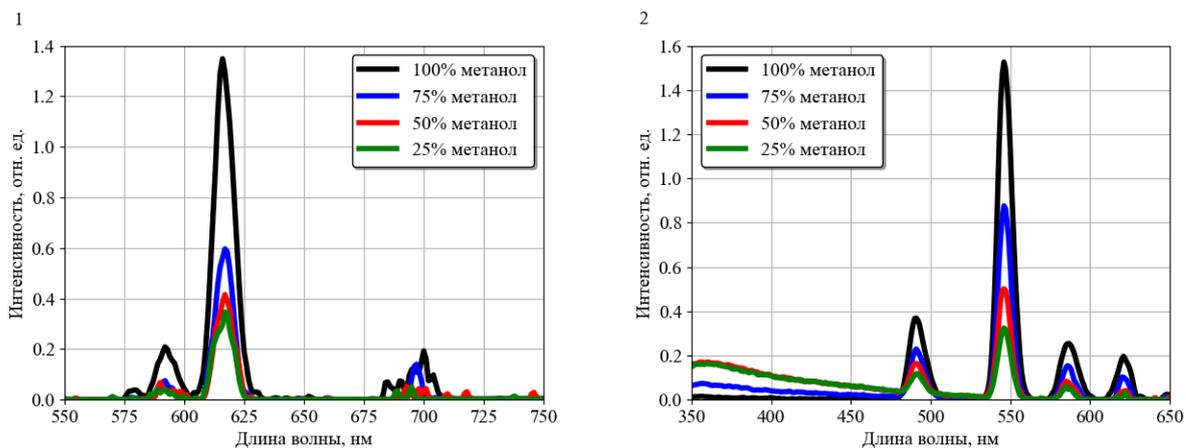


Рисунок 6 - Спектры испускания люминесценции органорастворимых комплексов в смеси метанола и глицерина: 1 – комплекс 1, 2 – комплекс 2 ($\lambda_{ex} = 320$ нм).

В спектрах испускания органорастворимого комплекса тербия (Рис. 6 (2)) можно видеть 4 перехода: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, где $J=6-3$. Кроме того, мы можем

наблюдать широкую полосу в диапазоне 350-475 нм, что может соответствовать флуоресценции лиганда.

Из полученных спектров видно, что при добавлении в раствор глицерина интенсивность испускания люминесценции уменьшается, причем тушение люминесценции органорастворимых комплексов происходит сильнее, чем водорастворимых. Это может быть связано с тем, что лиганды водорастворимых комплексов сильнее защищают ион редкоземельного элемента и не дают ОН-группам оказаться в первой координационной сфере металла. Рассчитано, что интегральная интенсивность люминесценции уменьшается при переходе от изначального раствора в чистом метаноле к раствору с 25%-м содержанием метанола в растворе для комплекса 1 на 74%, для комплекса 2 на 71% и для комплексов 3 и 4 на 27% и на 43% соответственно.

Интенсивность в спектрах возбуждения люминесценции исследуемых комплексов также уменьшается при уменьшении концентрации метанола и увеличении концентрации глицерина в растворе. Для органорастворимых комплексов 1 и 2 интегральная интенсивность в спектрах возбуждения люминесценции уменьшилась на 89% и на 70% соответственно по сравнению с изначальным раствором в чистом метаноле, для водорастворимых комплексов 3 и 4 интегральная интенсивность в спектрах возбуждения люминесценции уменьшилась на 36% и на 53%. При этом форма спектров при добавлении глицерина в раствор практически не изменяется (Рис. 7).

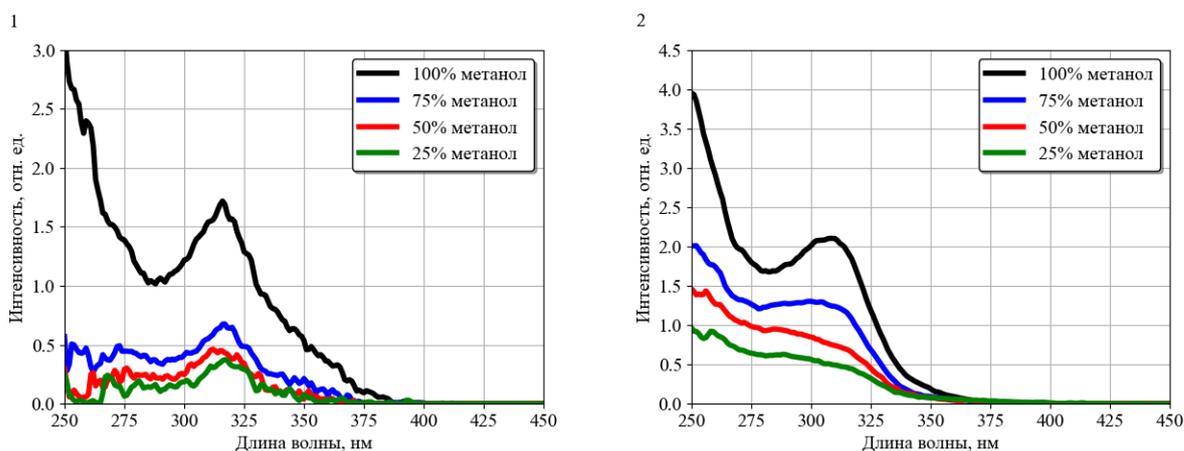


Рисунок 7 - Спектры возбуждения люминесценции органорастворимых комплексов в смешанных растворах метанола и глицерина: 1 – комплекс 1 с европием ($\lambda_{em} = 615$ нм), 2 – комплекс 2 с тербием ($\lambda_{em} = 547$ нм).

Время затухания люминесценции

Время затухания люминесценции уменьшается при увеличении концентрации глицерина в растворе и соответственном уменьшении концентрации метанола. Для органорастворимых комплексов 1 и 2 время жизни возбужденного состояния иона редкоземельного элемента при добавлении глицерина уменьшается на 20% и на 10%, а для водорастворимых комплексов 3 и 4 оно уменьшается на 7% и 12% соответственно. Причем происходит это по-разному для органорастворимых и водорастворимых комплексов.

По рассчитанным временам затухания люминесценции можно заметить, что для водорастворимых комплексов зависимости времени жизни возбужденного состояния иона редкоземельного элемента от концентрации метанола в растворе линейные, а для органорастворимых комплексов такого характера зависимости не наблюдается (Рис. 8). Если в комплексе присутствует органорастворимый лиганд, то небольшие добавки глицерина к метанолу приводят к резкому падению времени затухания люминесценции комплекса, а с дальнейшим увеличением глицерина оно почти не меняется в пределах погрешности.

Данный эффект уменьшения времени затухания люминесценции связан с входением ОН-групп в первую координационную сферу ионов редкоземельных элементов и тушением люминесценции иона осцилляторами ОН. Для органорастворимых комплексов европия и тербия достаточно небольших добавок глицерина (около 25%), чтобы заметно проявился эффект; при увеличении концентрации глицерина дополнительных изменений практически не происходит. Для водорастворимых комплексов европия изменения времени затухания люминесценции происходят во всем диапазоне изменения соотношения растворителей.

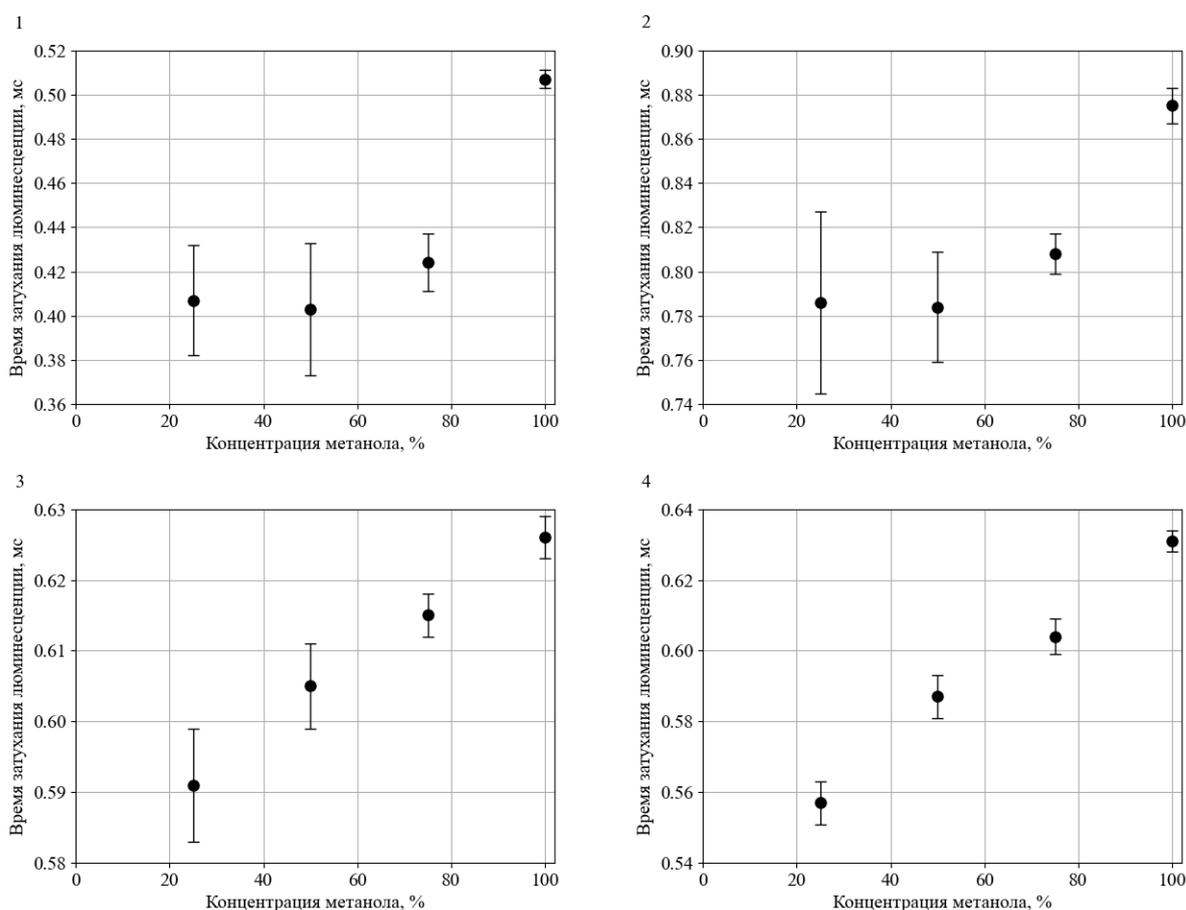


Рисунок 8 - Зависимость времени затухания люминесценции от концентрации метанола в растворе метанол/глицерин: 1 – комплекс 1, 2 – комплекс 2, 3 – комплекс 3, 4 – комплекс 4.

Коэффициент асимметрии

Коэффициент асимметрии показывает отклонение иона редкоземельного элемента от центрально-симметричного положения, его

равенство единице соответствует центральной симметрии, а чем он больше, тем, соответственно, больше отклонение.

Из полученных результатов видно, что для органорастворимого комплекса тербия и водорастворимых комплексов европия (Рис. 9 (2-4)) коэффициент асимметрии уменьшается при уменьшении концентрации метанола. Самое большое изменение коэффициента асимметрии наблюдалось для комплекса тербия (комплекс 2) – на 38%, для комплекса европия 3 на 5% и для комплекса европия 4 на 4%. Однако коэффициент асимметрии комплекса европия (комплекс 1) при добавлении в раствор глицерина увеличивается (Рис. 9 (1)).

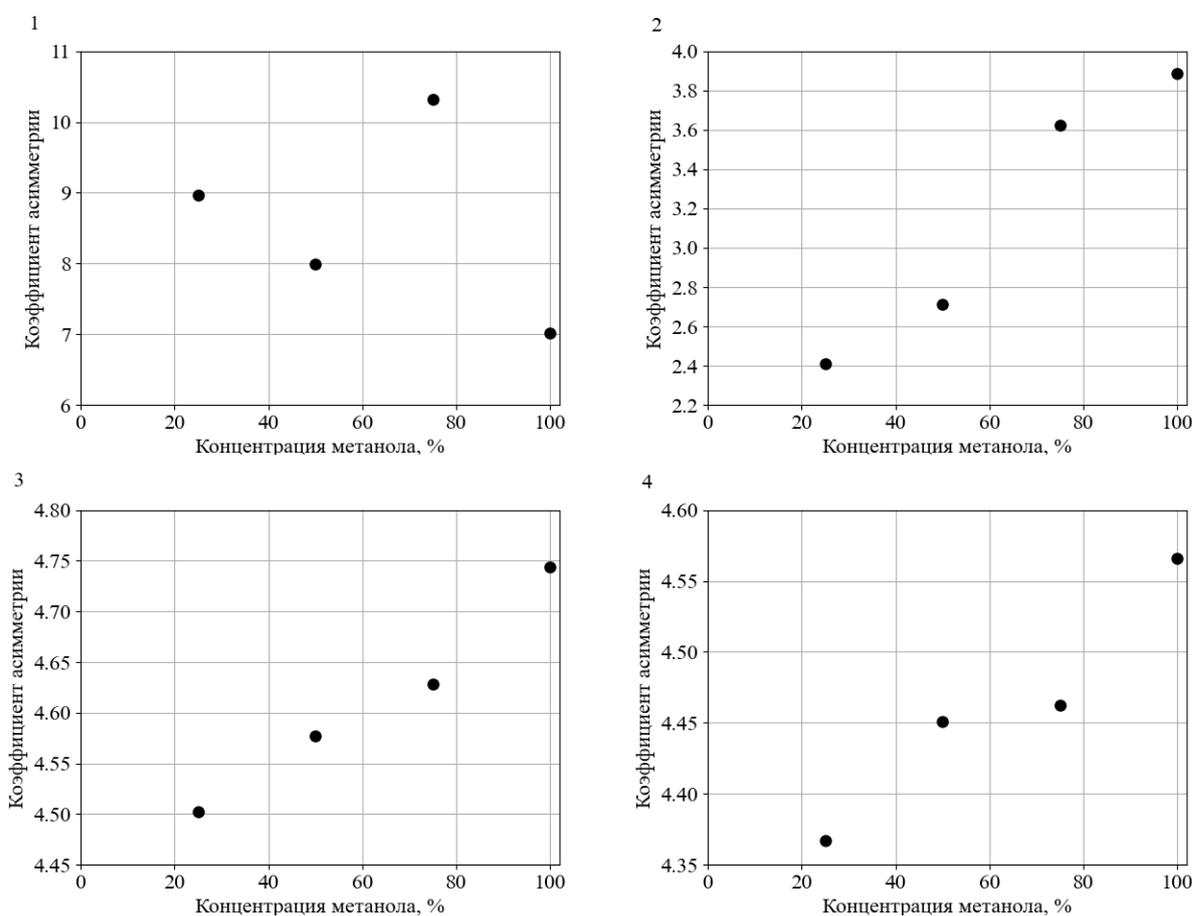


Рисунок 9 - Зависимость коэффициента асимметрии от концентрации метанола в растворе метанол/глицерин: 1 – комплекс 1, 2 – комплекс 2, 3 – комплекс 3, 4 – комплекс 4.

3.1.2 Зависимости люминесцентных характеристик от концентраций растворителей: метанола, этанола, воды и тяжелой воды

В данных экспериментах исследовались люминесцентные характеристики водорастворимых комплексов европия 3 и 4. Проводились аналогичные эксперименты: регистрировались спектры поглощения, испускания и возбуждения люминесценции, а также кинетика затухания люминесценции. Исходя из полученных спектров рассчитывались время затухания, квантовый выход люминесценции и коэффициент асимметрии.

Время затухания люминесценции

Время затухания люминесценции увеличивается при добавлении тяжелой воды, но уменьшается при добавлении воды (Рис. 10, 11). То есть тяжелая вода оказывает меньшее влияние на тушение люминесценции, чем вода.

Для комплекса 3 время возбужденного состояния иона европия в растворах метанола и воды уменьшилось на 31% при увеличении концентрации воды (Рис. 10 (1)), при добавлении тяжелой воды к метанолу время затухания увеличилось на 36% (Рис. 10 (2)), в растворе этанола и воды четкой закономерности выявлено не было (Рис. 11 (1)), а при добавлении к этанолу тяжелой воды время затухания люминесценции выросло на 73% (Рис. 11 (2)).

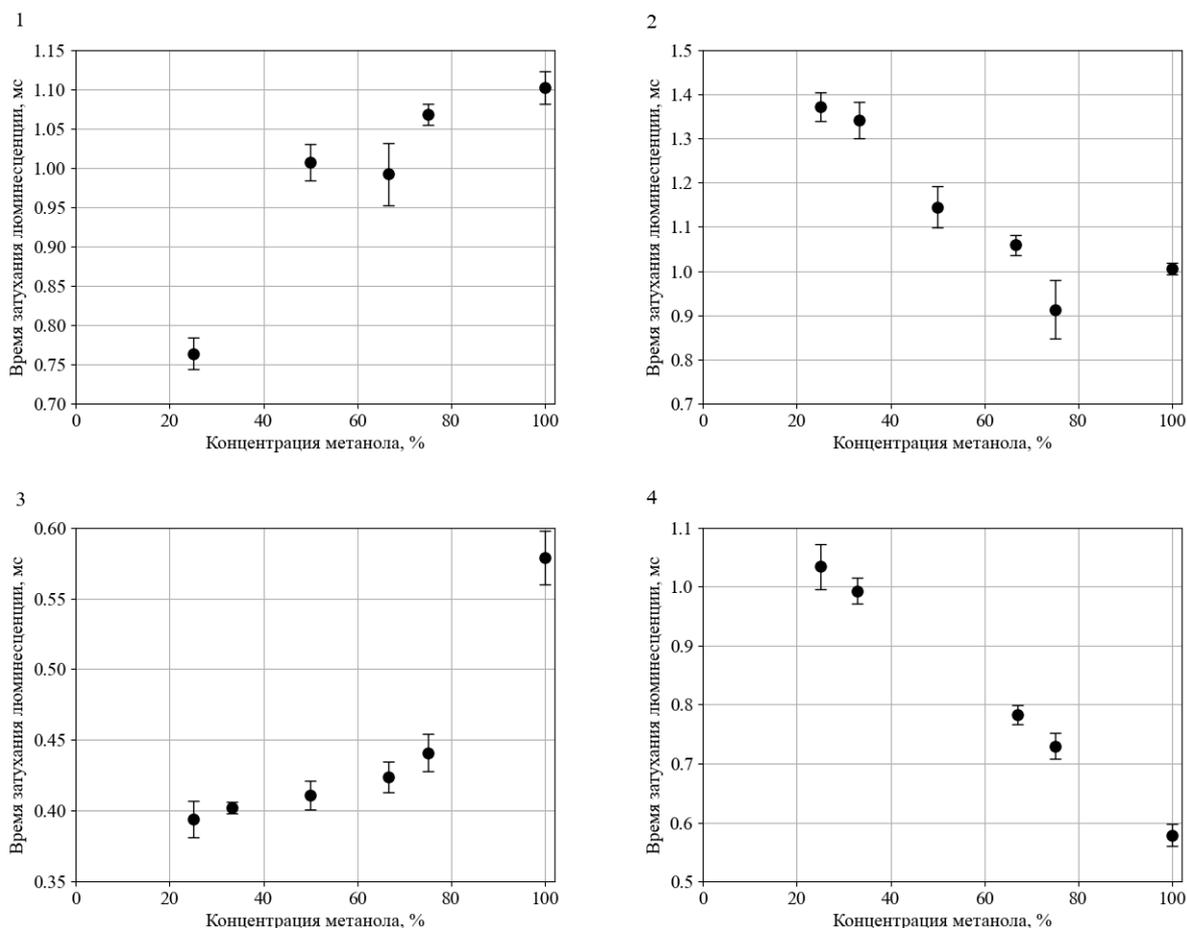


Рисунок 10 - Зависимость времени затухания люминесценции от концентрации метанола: 1 – комплекс 3 в растворе метанол/вода, 2 – комплекс 3 в растворе метанол/тяжелая вода, 3 – комплекс 4 в растворе метанол/вода, 4 – комплекс 4 в растворе метанол/тяжелая вода.

Для комплекса 4 при добавлении к метанолу воды время затухания люминесценции уменьшилось на 32% (Рис. 10 (3)), при добавлении же тяжелой воды время увеличилось на 79% (Рис. 10 (4)). При добавлении воды к этанолу время затухания люминесценции уменьшилось на 13% (Рис. 11 (3)), а при добавлении тяжелой воды время увеличилось на 134% (Рис. 11 (4)).

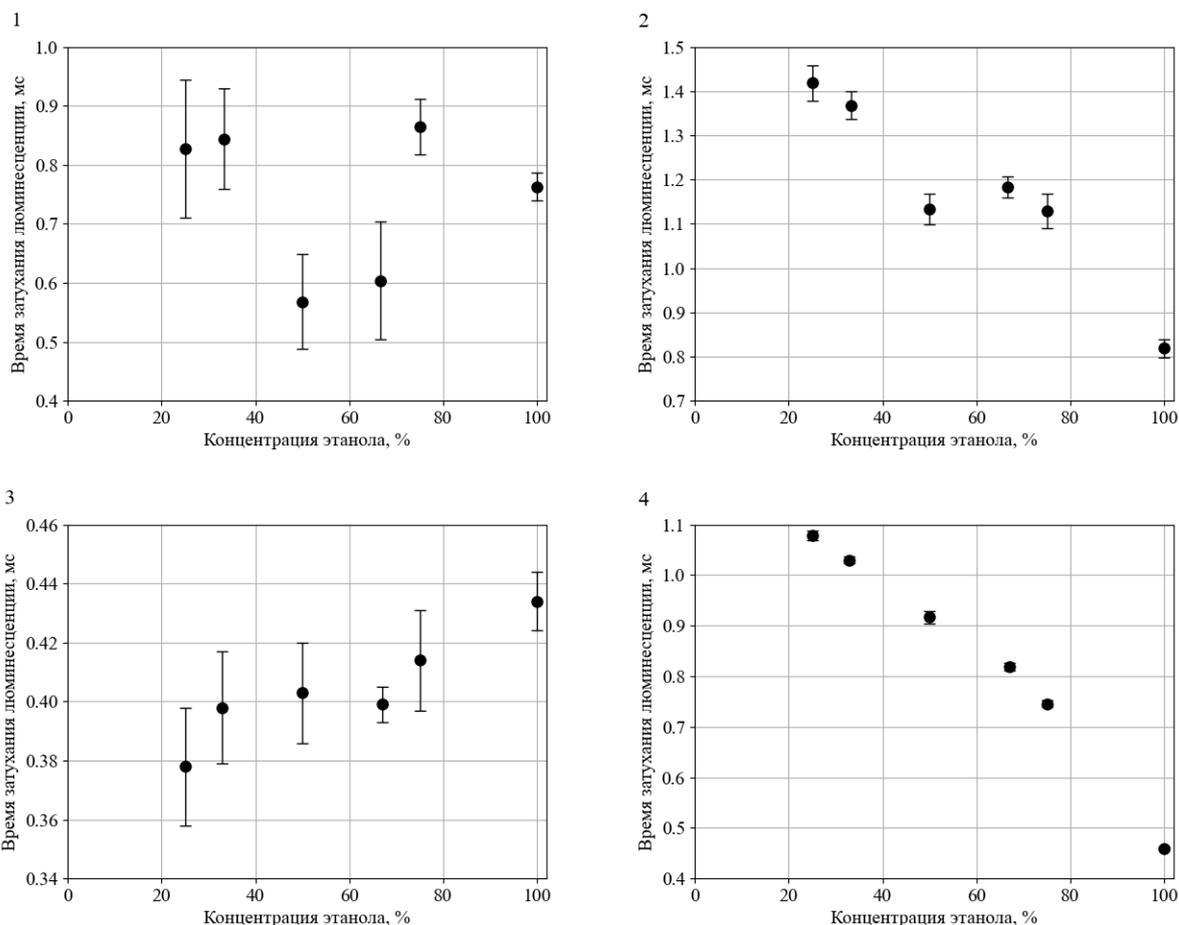


Рисунок 11 - Зависимость времени затухания люминесценции от концентрации этанола: 1 – комплекс 3 в растворе этанол/вода, 2 – комплекс 3 в растворе этанол/тяжелая вода, 3 – комплекс 4 в растворе этанол/вода, 4 – комплекс 4 в растворе этанол/тяжелая вода.

Тушение люминесценции при использовании метанола в качестве растворителя для комплекса европия происходит заметнее, чем при использовании этанола. Этот эффект можно объяснить тем, что молекулы метанола имеют меньший объем, чем молекулы этанола и, соответственно, могут проникать в координационную полость лиганда, что приводит к тушению люминесценции европия.

Коэффициент асимметрии

Из полученных результатов видно, что для комплекса 4 в растворах метанола и воды, метанола и тяжелой воды, а также этанола и тяжелой воды коэффициент асимметрии линейно уменьшается при добавлении воды или

тяжелой воды. Кроме того, его значения практически совпадают в данных растворах для комплекса 4 (Рис. 14 (3, 4), Рис. 15 (4)).

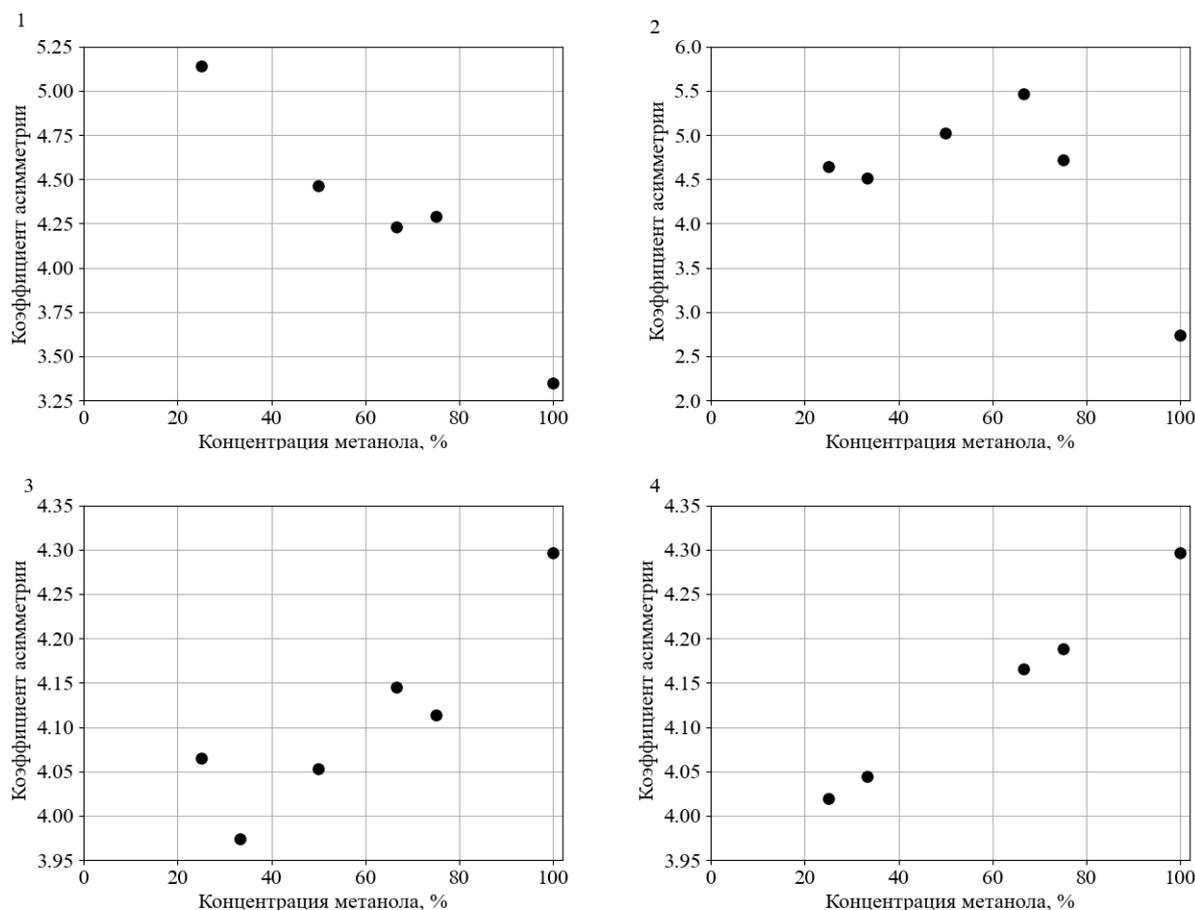


Рисунок 14 - Зависимость коэффициента асимметрии от концентрации метанола: 1 – комплекс 3 в смеси метанола и воды, 2 – комплекс 3 в смеси метанола и тяжелой воды, 3 – комплекс 4 в смеси метанола и воды, 4 – комплекс 4 в смеси метанола и тяжелой воды.

Для комплекса 3 четких зависимостей коэффициента асимметрии от концентрации растворителей выявлено не было. Однако при использовании в качестве растворителей так же, как и для комплекса 4 метанол и воду, метанол и тяжелую воду и этанол и тяжелую воду, значения коэффициента асимметрии находятся практически в одном и том же диапазоне (Рис. 14 (1, 2), Рис. 15 (2)).

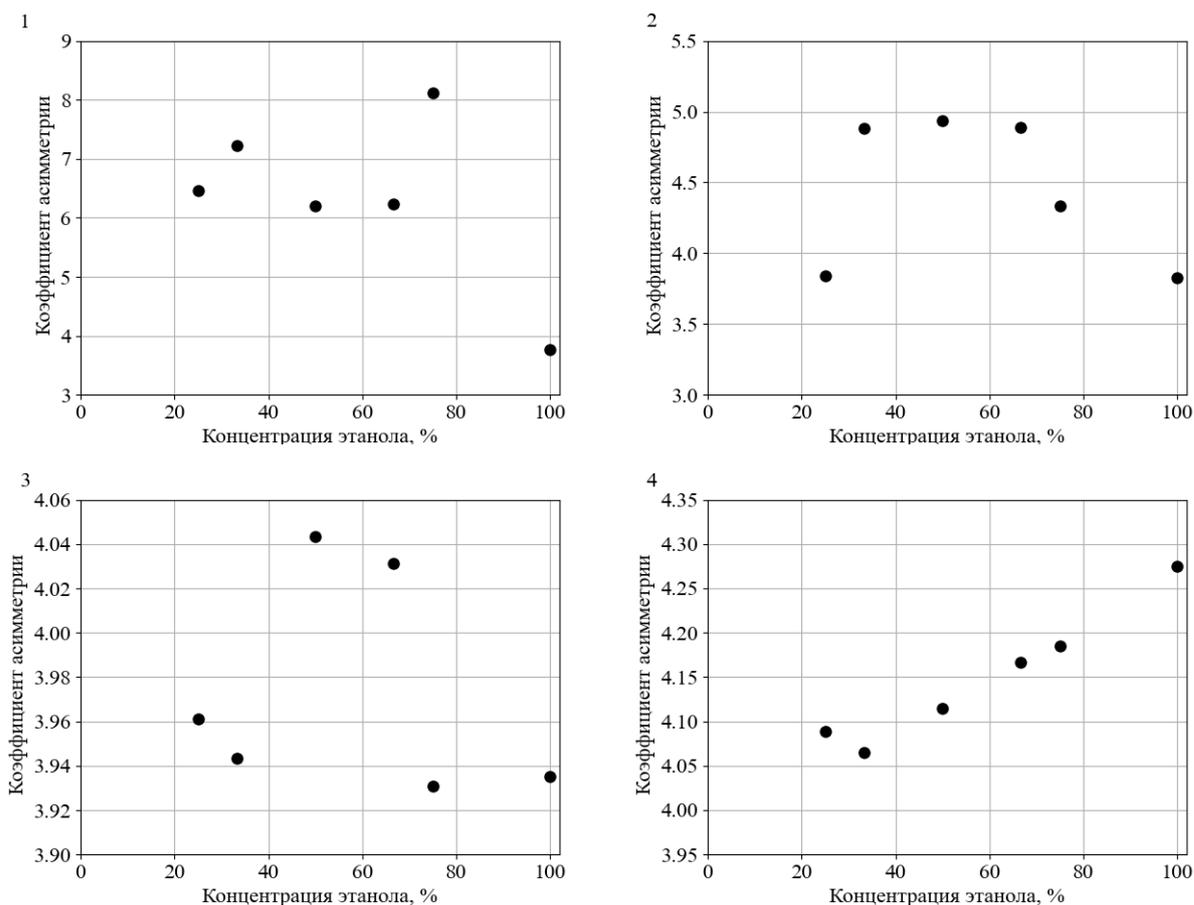


Рисунок 15 - Зависимость коэффициента асимметрии от концентрации этанола: 1 – комплекс 3 в смеси этанола и воды, 2 – комплекс 3 в смеси этанола и тяжелой воды, 3 – комплекс 4 в смеси этанола и воды, 4 – комплекс 4 в смеси этанола и тяжелой воды

Квантовый выход люминесценции

Квантовый выход люминесценции комплекса 4 в растворе метанола и воды практически не изменяется при увеличении концентрации воды и равен приблизительно 2,3%. В поведении квантового выхода люминесценции в растворе метанола и тяжелой воды сначала можно наблюдать его резкое увеличение, а при дальнейшем увеличении концентрации тяжелой воды квантовый выход люминесценции остается практически постоянным и составляет приблизительно 3,2%. Аналогичное поведение квантового выхода люминесценции наблюдается и в растворе этанола и тяжелой воды, где он в среднем составляет 5,2%. В растворе этанола и воды квантовый выход при первичном добавлении воды уменьшается, а затем остается практически неизменным и равен 3,6% (Рис. 12 (3, 4), Рис. 13 (3, 4)).

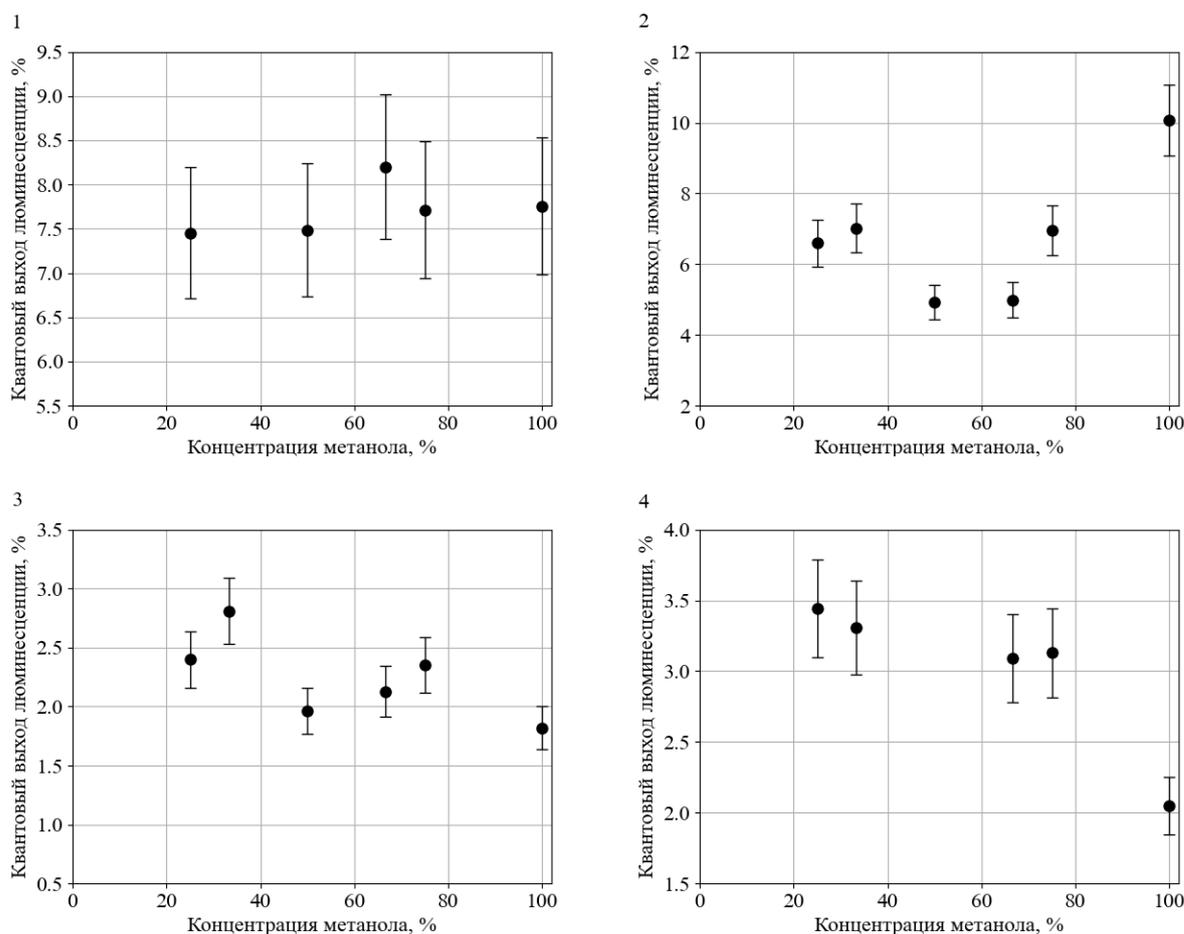


Рисунок 12 - Зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации метанола: 1 – комплекс 3 в смеси метанола и воды, 2 – комплекс 3 в смеси метанола и тяжелой воды, 3 – комплекс 4 в смеси метанола и воды, 4 – комплекс 4 в смеси метанола и тяжелой воды.

Квантовый выход люминесценции комплекса 3 так же, как и комплекса 4 в растворе метанола и воды остается практически неизменным и равен 7,7%. При добавлении тяжелой воды к метанолу или к этанолу зависимости квантового выхода люминесценции комплекса 3 от концентраций растворителя схожи, а именно сначала наблюдается уменьшение квантового выхода люминесценции, а затем небольшой рост. В растворе этанола и воды четкого поведения квантового выхода люминесценции выявлено не было (Рис. 12 (1, 2), Рис. 13 (1, 2)).

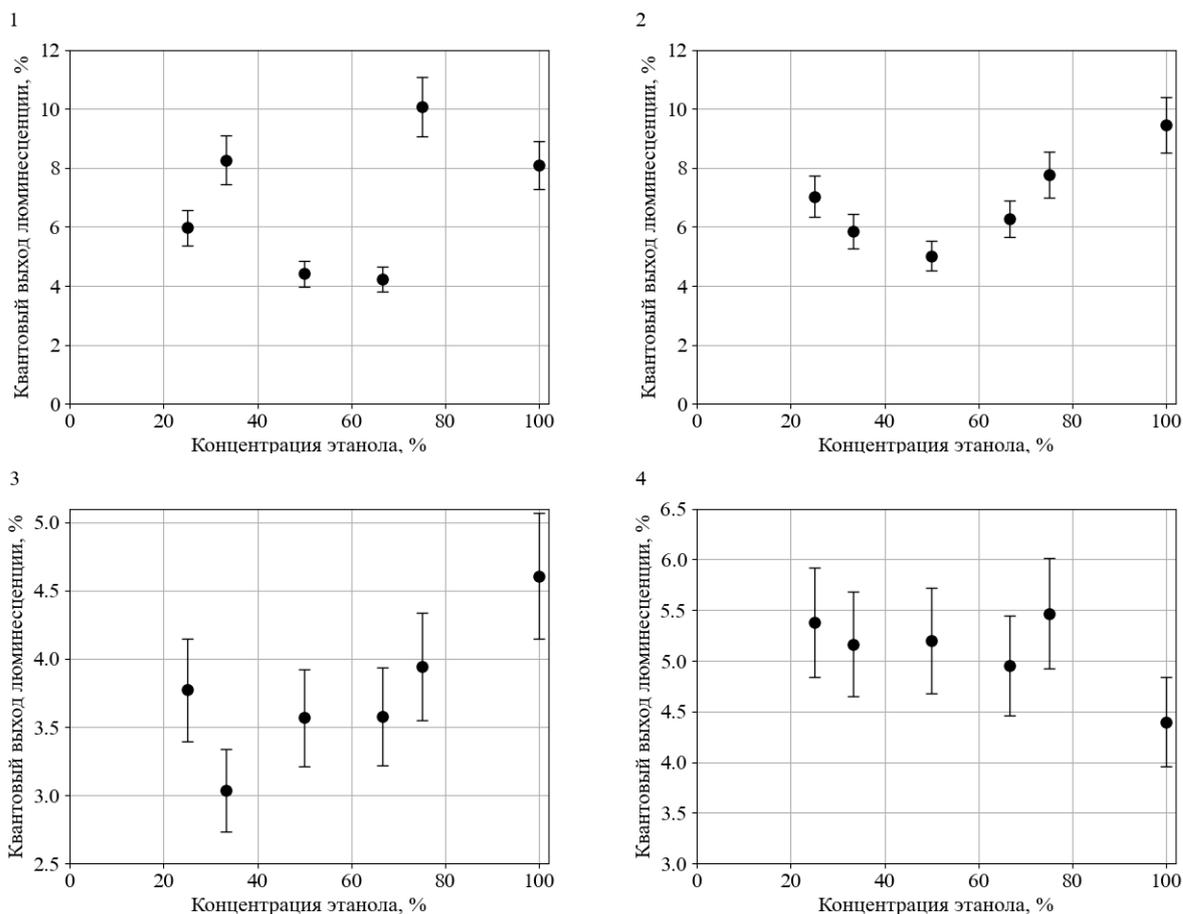


Рисунок 13 - Зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации этанола: 1 – комплекс 3 в смеси этанола и воды, 2 – комплекс 3 в смеси этанола и тяжелой воды, 3 – комплекс 4 в смеси этанола и воды, 4 – комплекс 4 в смеси этанола и тяжелой воды.

Основные результаты раздела 3.1 опубликованы в работе [42] и тезисах [43,44].

3.2 Влияние рН на люминесцентные свойства комплекса европия

Комплексы европия с органическими лигандами являются потенциальными кандидатами для использования в качестве рН-сенсоров благодаря таким свойствам, как узкие полосы излучения и длительное время затухания люминесценции.

Для исследования влияния рН на люминесцентные свойства комплексов европия было выбрано соединение 4. Сначала был приготовлен раствор с рН=7.8, затем при постепенном добавлении либо трифторуксусной кислоты, либо щелочи NaOH значение рН изменялось в диапазоне от 0,50 до 10,08.

3.2.1 Спектры испускания и возбуждения люминесценции

При изменении рН раствора получено, что интенсивность испускания люминесценции уменьшается в более кислой среде. Интегральная интенсивность испускания люминесценции при рН=10,08 почти в 20 раз больше, чем при рН=0,50 (Рис. 16 (1)).

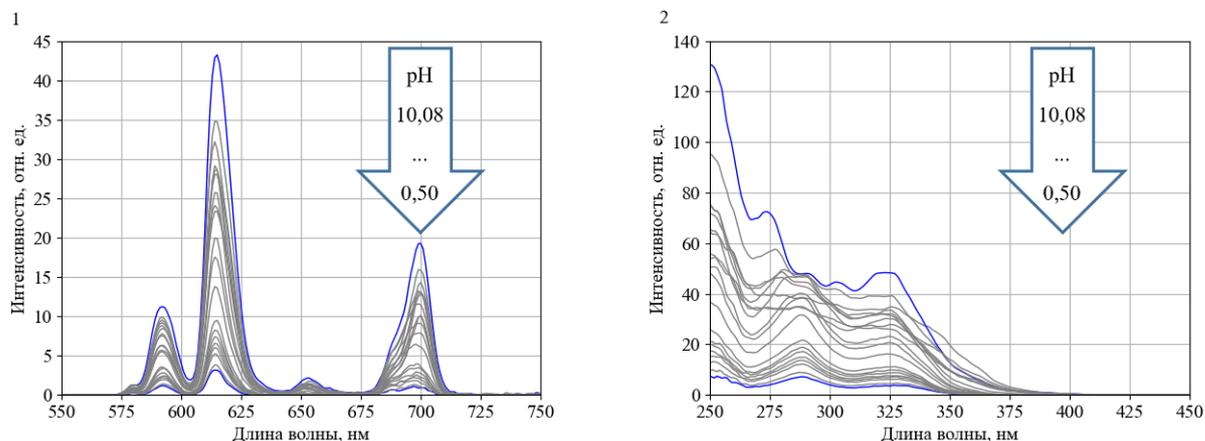


Рисунок 16 - Спектры испускания – 1 и возбуждения – 2 люминесценции комплекса 4 при изменении рН ($\lambda_{ex} = 320$ нм, $\lambda_{em} = 619$ нм).

Спектры возбуждения люминесценции представляют собой широкие спектральные линии в ультрафиолетовой области (Рис. 16 (2)).

С помощью спектров испускания люминесценции был рассчитан коэффициент асимметрии (Рис. 17 (1)). Зависимость коэффициента асимметрии от рН выглядит достаточно сложной. При низких значениях рН ($\text{pH} < 2,75$) коэффициент асимметрии практически не изменяется и равен $2,53 \pm 0,07$. Затем отклонение иона европия от центрально-симметричного положения увеличивается с уменьшением кислотности среды и достигает своего максимального значения $4,44 \pm 0,01$. При последующем увеличении рН коэффициент асимметрии несколько уменьшается.

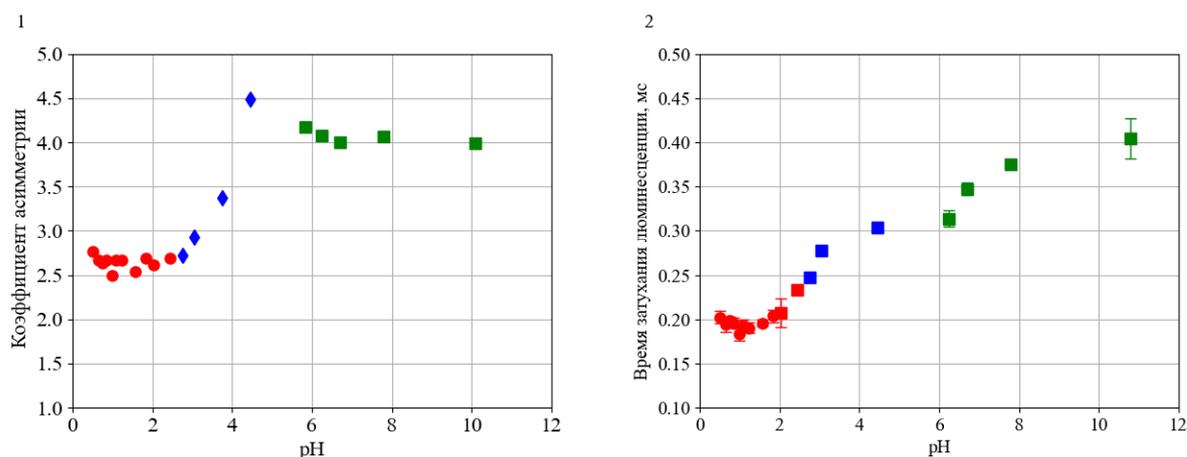


Рисунок 17 - Зависимость коэффициента асимметрии от рН – 1, зависимость времени затухания люминесценции от рН – 2 (цветом выделены участки для сравнения люминесцентных характеристик между собой, формой точек выделены участки с различным поведением конкретной люминесцентной характеристики).

Время затухания люминесценции комплекса 4 в кислой среде ($\text{pH} < 2$) практически не изменяется и составляет 196 ± 7 мкс. С ростом рН время возбужденного состояния иона европия увеличивается и достигает своего максимального значения при $\text{pH} = 10,08$ (Рис. 17 (2)).

При низких значениях рН ($0,50 \leq \text{pH} \leq 3,75$) происходит линейное увеличение квантового выхода люминесценции от 0,31% до 4,00%. Затем наблюдается его резкое снижение и вновь линейное увеличение от 2,30% до 5,90% при изменении рН от 4,44 до 10,08 (Рис. 18 (1)).

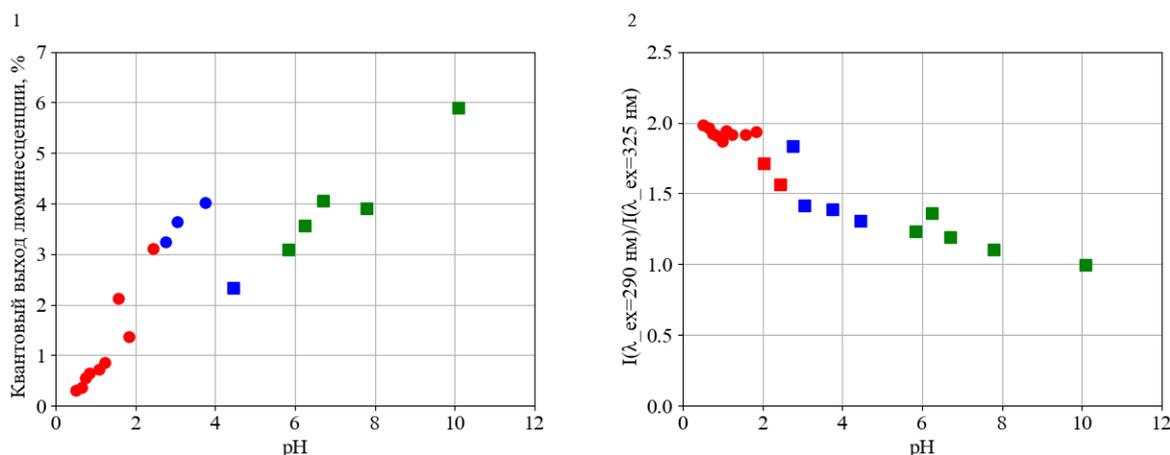


Рисунок 18 - Зависимость квантового выхода люминесценции от рН – 1, зависимость отношения интенсивностей люминесценции при $\lambda_{ex}=290$ нм к интенсивности люминесценции при $\lambda_{ex}=325$ нм от рН – 2 (цветом выделены участки для сравнения люминесцентных характеристик между собой, формой точек выделены участки с различным поведением конкретной люминесцентной характеристики).

Кроме того, получена зависимость отношения интенсивностей люминесценции при возбуждении длиной волны 290 нм к интенсивности люминесценции при возбуждении длиной волны 325 нм. Данное отношение практически не изменяется при $\text{pH} < 2$, а при увеличении рН наблюдается плавное уменьшение этого показателя (Рис. 18 (2)).

Исходя из полученных зависимостей можно сделать вывод, что в качестве параметра для рН-сенсора можно использовать квантовый выход люминесценции при $\text{pH} < 2$, так как в данном интервале квантовый выход люминесценции линейно увеличивается, а при $\text{pH} > 2$ удобно использовать отношение интенсивностей люминесценции при разных длинах волн возбуждения.

В работе [45] для анализа изменений спектров люминесценции было предложено учитывать полосу люминесценции, соответствующую спектральному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Обнаружено, что в наших экспериментах форма этой спектральной линии также изменяется в зависимости от рН. Поэтому для анализа изменений мы разложили ее на две компоненты гауссовой формы (Рис. 19) и рассчитали такие параметры результирующих

спектральных составляющих, как длина волны максимума (λ_1, λ_2) и площадь под гауссовой кривой (S_1, S_2).

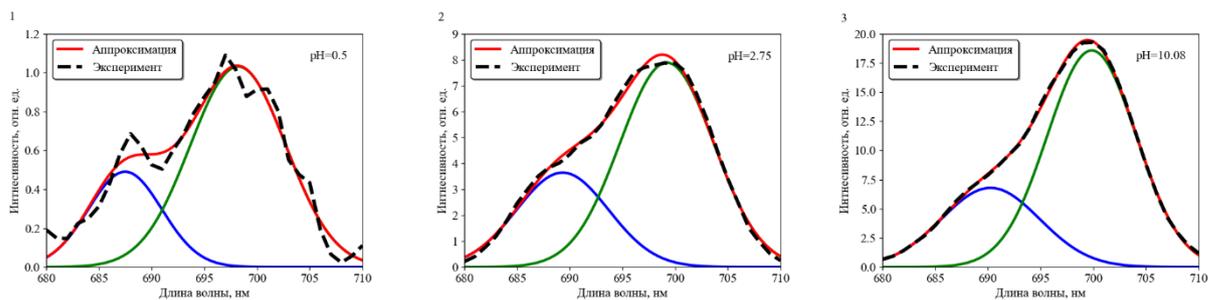


Рисунок 19 - Полосы испускания люминесценции, соответствующие переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, и их разложение на две гауссовские компоненты при разных значениях рН: 1 – рН=0,5, 2 – рН=2,75, 3 – рН=10,08.

Анализ показал, что положение обеих компонент гауссовой формы смещается вместе с повышением рН. Заметное изменение длин волн максимумов для каждого гаусса можно наблюдать при рН ниже 2,5. При $\text{pH} \geq 2,5$ длины волн максимумов практически не изменяются: $\lambda_1 = 690,8 \pm 0,7$ нм, $\lambda_2 = 700,0 \pm 0,3$ нм, сохраняя постоянный интервал $\lambda_2 - \lambda_1 = 9,47 \pm 0,1$ нм (Рис. 20 (1)).

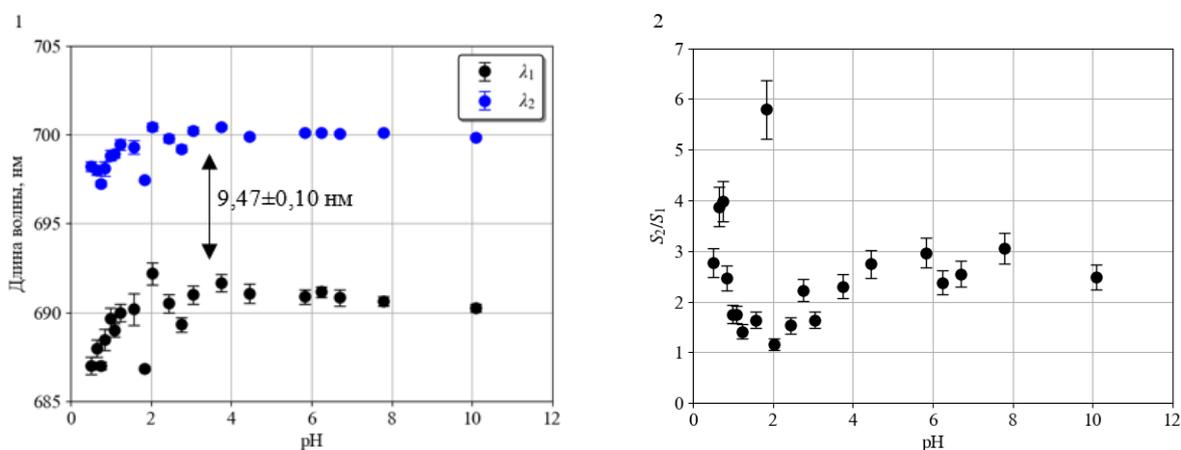


Рисунок 20 - Зависимость длин волн максимумов гауссовых компонент от рН – 1, зависимость отношения площадей гауссовых компонент от рН – 2.

Зависимость отношения площадей под двумя гауссовыми компонентами (S_2/S_1) от рН оказалась более сложной (Рис. 20 (2)). В кислой среде наблюдается сильное уменьшение этого соотношения, S_2/S_1 достигает минимума при $\text{pH} = 2,04$. Затем поведение зависимости меняется:

соотношение плавно увеличивается с увеличением рН и выходит на плато в щелочной области.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе изучено влияние состава растворителей и pH на спектрально-люминесцентные свойства трех комплексов европия и одного комплекса тербия с N-гетероциклическими лигандами. Получены следующие основные результаты и выводы:

1. Впервые показано, что тушение люминесценции исследуемого комплекса при добавлении глицерина в метанол происходит в большей степени для органорастворимых комплексов, чем для водорастворимых. Этот эффект можно объяснить тем, что тушителем люминесценции являются гидроксильные группы, а лиганды водорастворимых комплексов европия эффективнее защищают координационную сферу иона редкоземельного элемента от проникновения в нее OH-групп по сравнению с органорастворимыми комплексами.

2. Квантовый выход люминесценции комплекса 4 (водорастворимого комплекса европия) при использовании в качестве растворителей смеси этанол/тяжелая вода, метанол/тяжелая вода или метанол/вода практически не зависит от концентрации добавляемой воды или тяжелой воды. Что еще раз подтверждает, что лиганд водорастворимого комплекса европия эффективно защищает координационную сферу иона от проникновения гидроксильных групп.

3. При использовании как метанола, так и этанола в качестве основного компонента растворителя для комплекса 4, при увеличении концентрации добавляемой воды или тяжелой воды в раствор коэффициент асимметрии уменьшается и, следовательно, происходит уменьшение отклонения иона европия от инверсного центра в комплексе, что, однако, не приводит к изменению квантового выхода люминесценции европия в данном комплексе.

4. Тушение люминесценции всех изученных комплексов в метаноле происходит заметнее, чем в этаноле. Это объясняется тем, что молекулы метанола имеют меньший объем, чем молекулы этанола и, соответственно,

могут проникать в координационную полость лиганда, что приводит к тушению люминесценции.

5. Тяжелая вода оказывает меньшее влияние на тушение люминесценции, чем вода. Это связано с различием в частоте колебаний групп -OD и -OH.

6. На примере комплекса 4 впервые продемонстрировано, что комплекс европия может быть использован в качестве сенсора pH в водной среде в экстремально широком диапазоне значений pH: от 0,5 до 10. Для этого весь диапазон pH разбивается на два участка. При $\text{pH} < 2$ необходимо учитывать значение квантового выхода люминесценции, а при $\text{pH} > 2$ отношение интенсивностей люминесценции на длинах волн возбуждения 290 и 325 нм.

7. Для определения значения pH в кислой среде можно анализировать спектральную полосу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, аппроксимируя ее двумя гауссовыми компонентами и определяя отношение площадей под двумя распределениями.

В заключение выражаю благодарность к.х.н старшему научному сотруднику кафедры радиохимии химического факультета МГУ Борисовой Наталии Евгеньевне, к.х.н. доценту кафедры органической химии химического факультета МГУ Иванову Алексею Владимировичу за предоставленные соединения европия и тербия. Также хочу выразить свою искреннюю благодарность за помощь в исследовательской деятельности, консультации и заинтересованность в моей работе и всем обучении в целом моему научному руководителю к.ф.-м.н. Харчевой Анастасии Витальевне и к.ф.-м.н. Пацаевой Светлане Викторовне. Кроме того, хочу сказать спасибо за колоссальную поддержку моей семье и самым дорогим людям, которых подарил мне физический факультет МГУ, Воробьевой Марии Сергеевне и Цветкову Дмитрию Максимовичу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л.В. Левшин, А.М Салецкий. Люминесценция и ее измерения // Изд-во Моск. Ун-та, 1989.
- [2] J.-C.G. Bünzli. Rising stars in science and technology: luminescent lanthanide materials // European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2017, № 44, p. 5058-5063, 2017.
- [3] G.R. Choppin, D.R. Peterman. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry // Coordination chemistry reviews 174(1998) 283-299.
- [4] K. Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews 295(2015) 1-45.
- [5] O.K. Moune, P. Porcher, P. Caro. A new analysis of the fluorescence spectrum of Eu^{3+} in A-type La_2O_3 // Journal of Solid State Chemistry, 50(1), 41–50.
- [6] A.V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, N.E. Borisova, D.A. Kharitonov, Z.A. Charyshnikova. Photophysical properties of europium salts with excitation in UV and visible light range // Proceeding of SPIE Vol. 11322 113220C-1, 2019.
- [7] P. Porcher, P. Caro. Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu^{3+} ion spectroscopic properties // Journal of Luminescence 21(1980) 207—216.
- [8] L.C. Thompson, S.C. Kuo. Orange luminescence from europium(III) compounds // Inorganica Chimica Acta, 149 (1988) 305-306.
- [9] J.E. Lowther. Spectroscopic transition probabilities of rare earth ion // J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 7. 1974
- [10] R.C. Hob, L.C. Thompson. Spectroscopically Distinct Geometrical Isomers in a Single Crystal. Characterization of the Eight-Coordinate Adducts of Tris(dipivaloylmethanato)lanthanide(III) with 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline // Inorganic Chemistry, 32(23), 5251–5256.
- [11] G. Blasse. Luminescence from the Eu^{3+} Ion in D_{3d} Symmetry // Inorganica Chimica Acta, 142(1988), 153–154.

- [12] S. Sivakumar, M. L. P. Reddy. Bright green luminescent molecular terbium plastic materials derived from 3,5-bis(perfluorobenzyloxy)benzoate // *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 10852
- [13] Q. Li, T. Li, J.Wu. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinyl Pyrrolidone) Matrix // *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12293-12296
- [14] J. Holsa, M. Leskel. Luminescence Properties of Terbium-Activated Rare-Earth Oxyhalides // *phys. stat. sol. (b)* 108, 797 (1981)
- [15] G. Ligner, R. Mohan, S. Knittel, G. Duportall. Hypersensitivity of terbium and europium ions luminescence in biological substrates // *Specnochimica Acta*, Vol. 46A, NO. 5, pp. 797-802, 1990
- [16] F.S. Richardson. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems // *Cham. Rev.* 1982. 82. 541-552.
- [17] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnès, and C. Picard. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties // *Dalton Trans.*, (9), 1334–1347, (2004).
- [18] G.E. Buono-Core, H. Li. Quenching of excited states by ions and chelates in solution. // *Coordination Chemistry Reviews*, 99 (1990) 55-87.
- [19] N.G. Bakhshiev. Spectroscopy of Intermolecular Interaction [in Russian] // Nauka, Leningrad (1972).
- [20] L.V. Levshin, B.V. Ryzhikov, N.I. Senatorova. Optical investigations of the inhomogeneous broadening of the electron spectra liquid dye solutions // *Moscow Univ. Phys. Bull.*, 23, p.16-19 (1982).
- [21] T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, and Z. Yoshida. Luminescence study on solvation of americium(III), curium(III) and several lanthanide(III) ions in nonaqueous and binary mixed solvents // *Radiochim. Acta* 89, 125–130 (2001)

- [22] A.V. Kharcheva, M.A. Kapitonova, O.K. Farat, N.E. Borisova, S.V. Patsaeva. The interaction of the europium complex with human serum albumin // Proc. SPIE, 11065, 110651P-1-110651P-5 (2019).
- [23] T. Wen, W. Zhang, X. Hu, L. He, and H. Li. Insight into the Luminescence Behavior of Europium(III) β -Diketonate Complexes Encapsulated in Zeolite L Crystals // ChemPlusChem 2013, 78, 438.
- [24] M. M. Lezhnina, M. Bentlage, U. H. Kynast. Nanoclays: Two-dimensional shuttles for rare earth complexes in aqueous solution // Optical Materials 2011, 33, 1471.
- [25] M. M. Lezhnina, T. Grewe, H. Stoehr, U. Kynast. Laponite Blue: Dissolving the Insoluble // Angewandte Chemie International Edition, 51(42), 10652-10655.
- [26] Z. Li, P. Li, Q. Xu, H. Li. Europium(III)- β -Diketonate Complex-containing Nanohybrid Luminescent pH Detector // Chem. Commun., 51(53), 10644–10647.
- [27] C.P. McCoy, F.Stomeo, S.E. Plush, and T.Gunnlaugsson. Soft Matter pH Sensing: From Luminescent Lanthanide pH Switches in Solution to Sensing in Hydrogels. // Chem. Mater. 2006, 18, 4336-4343.
- [28] M. Starck, J.D. Fradgley, R. Pal, J.M. Zwier, L. Lamarque, and D. Parker. Synthesis and Evaluation of Europium Complexes that Switch on Luminescence in Lysosomes of Living Cells // Chem. Eur. J. 2021, 27, 766 – 777.
- [29] J.-C.G. Bünzli. Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld //Trends in Chemistry, 2019, 1(8), p.751-762.
- [30] Y.H. Song, E. K. Ji, B.W. Jeong, M.K. Jung, E.Y. Kim, and D.H. Yoon. High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting // Scientific Reports 6, 31206, (2016).
- [31] A. Bécue. (2016) Emerging fields in fingermark (meta)detection - A critical review. // Analytical Methods 8(45), 7983–8003, (2016).
- [32] J.-C. G. Bünzli, K.-L. Wong. Lanthanide mechanoluminescence // Journal of Rare Earths 36 (2018), 1-41.

- [33] C. Ronda, H. Wiczorek, V. Khanin, and P. Rodnyi. Review—Scintillators for Medical Imaging: A Tutorial Overview // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5 (1) R3121-R3125 (2016).
- [34] W.Q. Lim, S.Z.F. Phua, H.V. Xu, S. Sreejith, and Y. Zhaob. Recent advances in multifunctional silicabased hybrid nanocarriers for bioimaging and cancer therapy // *Nanoscale* 8, 12510–12519.
- [35] S. Chen, A.Z. Weitemier, X. Zeng, L. He, X. Wang, Y. Tao, A.J.Y. Huang, Y. Hashimoto, M. Kano, H. Iwasaki, L. K. Parajuli, S. Okabe, D.B.L. Teh, A.H. All, I. Tsutsui-Kimura, K.F. Tanaka, X. Liu, T.J. McHugh. Near-infrared deep brain stimulation via upconversion nanoparticle-mediated optogenetics // *Science* 359, 679–684, (2018).
- [36] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarro, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L.M. Maestro, E.M. Rodriguez, D. Jaque, J.G. Sole, and J.A. Capobianco. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers // *ACS Nano* 4(6), 3254–3258.
- [37] J.-C.G. Bünzli. Lanthanide light for biology and medical diagnosis // *Journal of Luminescence* 170 (2016) 866–878.
- [38] B.K. McMahon, R. Pal, D. Parker. A bright and responsive europium probe for determination of pH change within the endoplasmic reticulum of living cells // *Chem. Commun.*, 2013, 49, 5363.
- [39] А.В. Харчева, Н.Е. Борисова, А.В. Иванов, М.Д. Решетова, Т.П. Каминская, В.В. Попов, В.И. Южаков, С.В. Пацаева. Влияние размера алифатического заместителя в лиганде в комплексах европия на фотофизические свойства и морфологию тонких пленок // *Журнал неорганической химии*, том 63, №2, с. 207-216 (2018).
- [40] A.V. Kharcheva, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, T.P. Kaminskaya, S.V. Patsaeva, V.V. Popov, V.I. Yuzhakov. Luminescent solutions and films of new europium complexes with chelating ligands // *Proc. SPIE*, 9448, 944813-1-944813-11 (2015).
- [41] А.В. Харчева. Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами // *Диссертация*.

- [42] Z.A. Charyshnikova, A.V. Kharcheva, O.K. Farat, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, S.V. Patsaeva. Luminescent properties of europium and terbium complexes in mixed solvents // Proc. SPIE, 1184615 (2021).
- [43] З.А. Чарышникова. Люминесценция комплексов европия и тербия с N-гетероциклическими лигандами в различных растворителях // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020».
- [44] З.А. Чарышникова. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов редкоземельных элементов: влияние смешанных растворителей и pH // в сборнике «Актуальные проблемы неорганической химии. Материалы для генерации, преобразования и хранения энергии» (2020).
- [45] A. Bhattacharyya, S.A. Ansari, P.I. Matveev, G.G. Zakirova, N.E. Borisova, V.G. Petrov, T. Sumyanova, P.K. Verma, S.N. Kalmykov, P.K. Mohapatra. Unfolding the complexation and extraction of Am³⁺ and Eu³⁺ using N-heterocyclic aromatic diphosphonic acids: a combined experimental and DFT study // Dalton Transactions, v. 48, p. 16279-16288 (2019).