

ХИМИЯ

УДК 544.164

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ С 2,6-ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНОМ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова

Саратовский государственный университет
E-mail: PozharovMV@info.sgu.ru

Получен ранее не описанный в литературе комплекс тербия с 2,6-добензилиденциклогексаноном. Изучены его нехарактерные для соединений лантаноидов люминесцентные свойства при помощи методов квантовой химии и люминесцентной спектроскопии.

Ключевые слова: 2,6-добензилиденциклогексанон, люминесценция, комплексы лантаноидов.

Synthesis and Luminescence Studies of Terbium Complex with 2,6-dibenzylidenecyclohexanone

M. V. Pozharov, T. V. Zakharova

Novel complex of terbium (III) with aromatic monoketone – 2,6-dibenzylidenecyclohexanone – has been synthesized. Its uncharacteristic luminescent properties have been studied using quantum chemical calculations and luminescent spectroscopy.

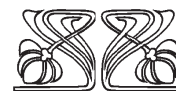
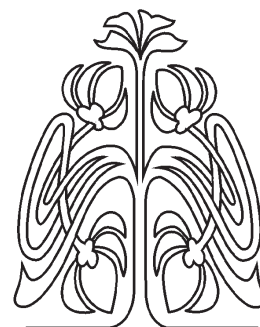
Key words: 2,6-dibenzylidenecyclohexanone, luminescence, lanthanide complexes.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-5-11

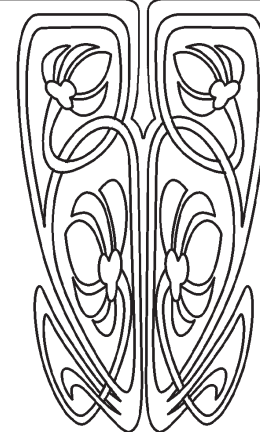
1. Введение

Исследование люминесцентных свойств координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами является одним из быстро развивающихся направлений современной координационной химии. Широкое применение комплексы лантаноидов нашли в качестве люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе [1]. Соединения иттербия(III) и неодима(III) с β -дикетонами используют в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в излучение ближнего инфракрасного диапазона [2, 3], что важно при решении биомедицинских задач [4]. В последнее десятилетие комплексные соединения Ln широко применяются и для создания светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах, находящихся все более широкое применение для создания плоских цветных информационных экранов и эффективных источников света [5, 6].

Электронные спектры ионов лантаноидов обусловлены $f-f$ переходами в $4f$ слое, экранированном от воздействия полей замкнутыми электронными $5s$ - и $5p$ -оболочками, что обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм [5], недостижимое для других люминофоров. В то же время запрет по четности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации приводит к



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





низкой поглощающей способности f - f переходов ($\epsilon \leq 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$) и, как следствие, к низкой эффективности люминесценции свободных ионов [6]. Частичное снятие запрета по четности может быть достигнуто в результате «подмешивания» к состояниям $4f^n$ -электронной конфигурации состояний возбужденных электронных уровней лиганда. Вследствие этого интенсивность люминесценции ионов лантаноидов резко увеличивается при образовании комплексов с органическими лигандами определенного типа.

В частности, в качестве подобных лигандов теоретически можно использовать молекулы ароматических монокетонов (халконов), ввиду наличия у них большого количество электронов, которые должны быть смещены к атому кислорода карбонильной группы. Однако в литературе отсутствуют сведения о получении комплексов лантаноидов с подобными соединениями. В статье [7] приводится оценка электроно-донорных свойств некоторых ароматических монокетонов (2,6-добензилиденциклогексана, 4-фенил-3-бутенона и их замещенных), на основании которой делается вывод о пригодности некоторых из исследованных кетонов в качестве электроно-донорных лигандов, в том числе 2,6-добензилиденциклогексана. Помимо этого, данные соединения проявляют биологическую активность и могут быть использованы в медицинских целях [8].

В данной работе приводятся результаты синтеза ранее не описанного в литературе комплекса тербия (III) с 2,6-добензилиденциклогексаном и изучения его люминесцентных свойств методами квантовой химии и люминесцентной спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Квантовохимические расчеты проводили с использованием программного комплекса Firefly v. 8.1.0 [9], программный код которого частично основан на программном коде Gamess (US) [10]. Электронная структура и геометрия молекул исследуемых соединений рассчитана неэмпирическим методом 6-31G(d,p) [11–13] при помощи функционала плотности B3PW91 [14]. Расчет возбужденных уровней проводился с использованием TDDFT модуля Firefly. Для учета влияния растворителя была использована сольватационная модель PCM (модель поляризуемой диэлектрической среды) [14–16].

Съемка рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3 по методу Дебая – Шерера в интервале углов отражения $2\theta = 5 - 60^\circ$. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-6 с медным анодом. Ско-

рость движения гониометра составляла 2 град/мин. Межплоскостные расстояния рассчитывались по таблицам Гиллера [17]. Интенсивность интерференционных рефлексов оценивали по 100-балльной шкале как линейную величину от максимума рефлекса до уровня фона.

Флуоресценцию полученного комплекса и исходных веществ регистрировали как в сухом состоянии, так и в растворе на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55.

В качестве исходных веществ были использованы 2,6-добензилиденциклогексанон, полученный на кафедре органической и биоорганической химии, и шестиводные хлориды тербия и европия марки «х.ч.». Поскольку в литературных источниках не было найдено сведений о веществе, в котором одинаково хорошо растворимы как хлорид тербия, так и 2,6-добензилиденциклогексанон, то в качестве реакционной среды была выбрана система ацетон:вода (1:1), в которой реакция между хлоридом тербия и 2,6-добензилиденциклогексаном может протекать за счет образования ассоциатов [18].

3. Результаты и их обсуждение

Перед осуществлением синтеза проведен расчет электронной структуры предполагаемого комплекса 2,6-добензилиденциклогексана с хлоридом тербия. По аналогии с работой [19], посвященной изучению асимметрических комплексов со смешанными лигандами на основе β -дикетонатов гадолиния, для расчета величины энергии связи между атомом лантаноида в хлориде тербия и атомом кислорода в кетоне была использована следующая формула:

$$E_{\text{св.}}(\text{Tb} - \text{O}) = E_{\text{компл}} - (E_{\text{Tb}} + E_{\text{кет}}),$$

где $E_{\text{компл}}$ – энергия образования комплекса, E_{Tb} – энергия образования хлорида тербия, $E_{\text{кет}}$ – энергия образования 2,6-добензилиденциклогексана.

Согласно результатам расчета, в случае донорно-акцепторного взаимодействия между TbCl_3 и молекулой добензилиденциклогексана происходит образование относительно прочной связи Tb-O, длина которой составляет 2,31 Å, а энергия – 105,02 кДж/моль, на основании чего было высказано предположение о возможности образования вышеуказанного комплекса.

Синтез комплекса проводили по следующей методике.

Рассчитанную по реакции навеску кетона (0,2 г) растворяли в 10 мл ацетона. 0,3735 г шестиводного хлорида тербия (III) растворяли в 10 мл воды с добавлением ацетона. В фарфоровой



чашке смешивали растворы, сразу наблюдали небольшое выпадение хлопьев желтого цвета. После чего смесь осторожно выпарили на водяной бане и оставили сушиться на воздухе до постоянной массы. Образовавшийся продукт реакции представляет собой рыхлый порошок желтого цвета.

Для подтверждения образования нового продукта был проведен рентгенофазовый анализ. Параметры дифрактограмм исходных веществ – хлорида Tb и 2,6-добензилиденциклогексана – и синтезированного комплекса приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгенографические константы исходных веществ и синтезированного комплекса тербия

№ пика	2,6-добензилиденциклогексанон		TbCl ₃ ·6H ₂ O		Комплекс	
	d _n , Å	I	d _n , Å	I	d _n , Å	I
1	9,1864	82	4,9686	21	8,0787	100
2	7,7396	11	4,7065	16	6,7286	75
3	6,2192	38	3,5238	19	5,6640	44
4	4,9686	91	2,3976	31	4,9139	56
5	4,6094	74	2,2804	26	4,5623	50
6	4,1788	31	2,1067	100	3,9576	81
7	4,0286	100	2,0258	32	3,8229	62
8	3,7590	44	2,0087	33	3,0577	62
9	3,5238	15	1,7598	21	2,8407	62
10	3,3663	31	1,6537	30	2,6292	43
11	3,0701	27	1,5707	21	2,4471	43
12	3,0092	34	–	–	2,2737	56
13	2,9585	33	–	–	2,0881	56
14	2,6202	13	–	–	1,9201	50

Исследованные соединения представляют собой индивидуальные кристаллические вещества. Большое число рефлексов в области малых углов позволяет отнести исходный 2,6-добензилиденциклогексанон к одной из низших сингоний, появление первого рефлекса при малых углах в комплексе 2,6-добензилиденциклогексанон с TbCl₃ говорит о значительном объеме элементарной ячейки. Из сопоставления дифрактограмм видно, что степень кристаллизации комплекса 2,6-добензилиденциклогексана с TbCl₃ значительно хуже по сравнению с исходным кетоном.

На рис. 1 представлены спектры возбуждения и флуоресценции кристаллического 2,6-добензилиденциклогексана. Спектр возбуждения (полученный для максимума флуоресценции (λ_{ФД}) при 490 нм) содержит одну интенсивную полосу с максимумом при 245 нм. При возбуждении светом этой длины волны в спектре флуоресценции наблюдается две полосы переходов: первая (наиболее интенсивная) с максимумом (λ_{возб}) при 482,5 нм соответствует голубой области видимого спектра, вторая – при 528,5 нм – зеленой области.

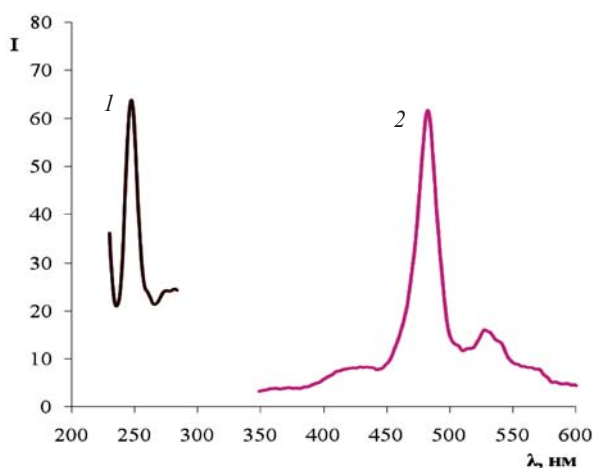


Рис. 1. Спектры возбуждения (1, λ_{ФД} = 490 нм) и флуоресценции (2, λ_{возб} = 245 нм) кристаллического 2,6-добензилиденциклогексана

Спектр флуоресценции (рис. 2) (λ_{возб} = 250 нм) комплекса 2,6-добензилиденциклогексана с хлоридом тербия по форме идентичен спектру флуоресценции кристаллического кетона, причем характеристические полосы, соответствующие катиону тербия, не проявляются,

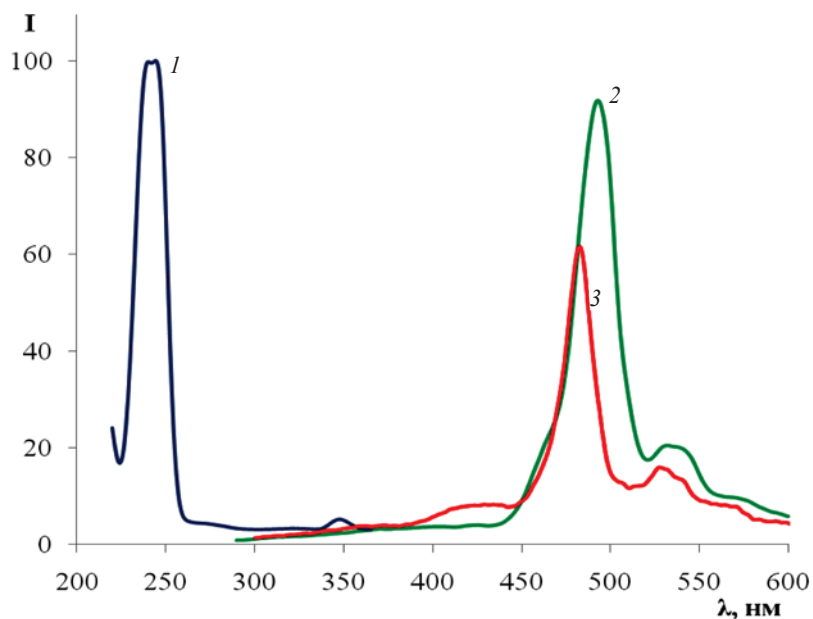


Рис. 2. Спектры возбуждения (1, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 470$ нм) и флуоресценции (2, $\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм) кристаллической смеси кетона с хлоридом тербия; спектр флуоресценции (3, $\lambda_{\text{возб}} = 245$ нм) кристаллического кетона

что позволяет предположить перенос энергии возбуждения с иона тербия на лиганд, что не характерно для лантаноидов.

Максимум интенсивной эмиссии кетона батохромно сдвинут на 10 нм ($\lambda_{\text{max}} = 493$ нм), второй пик аналогично смещен на 5 нм ($\lambda_{\text{max}} = 493$ нм). Интенсивность люминесценции ком-

плекса 2,6-добензилиденциклогексанона с хлоридом тербия возрастает на 40%, по сравнению со спектром флуоресценции кристаллического кетона.

Также были изучены спектры флуоресценции исходного кетона и полученного комплекса в растворе (рис. 3).

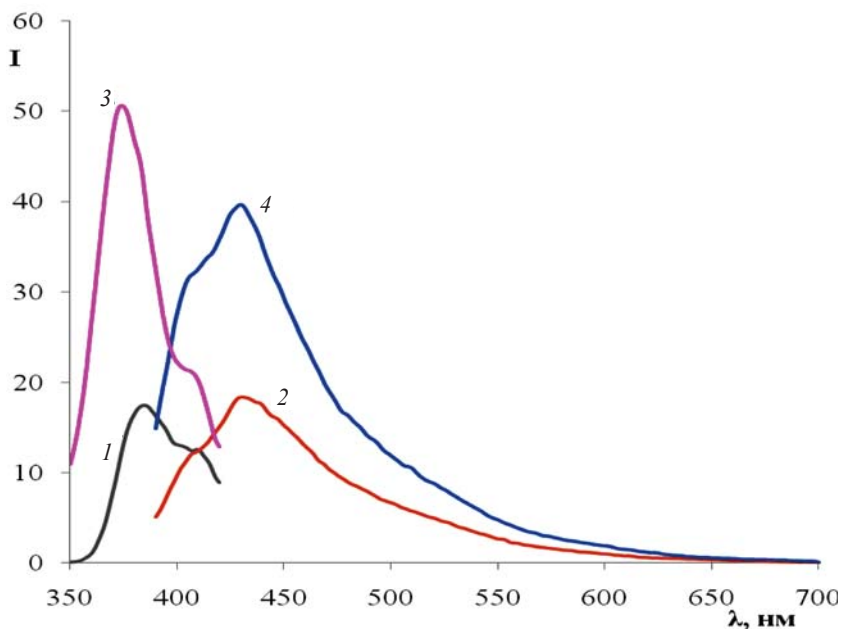


Рис. 3. Спектры возбуждения (1, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 440$ нм) и флуоресценции (2, $\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) раствора кетона в ацетоне ($C_{\text{м}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л); спектр возбуждения (3, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 430$ нм) и флуоресценции (4, $\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) раствора комплекса кетона с хлоридом тербия в смеси ацетон : вода (1:1) ($C_{\text{общ}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)



Спектры возбуждения флуоресценции и спектры флуоресценции проявляют зеркально-симметричный характер. Максимум спектра возбуждения комплекса кетона с тербием смещен на 10 нм в синюю область по сравнению со спектром возбуждения кетона в ацетоне (375 нм и 385 нм соответственно). Эмиссия кетона в ацетоне проявляется в виде широкой полосы с максимумом 430 нм и небольшой интенсивностью. Форма полосы флуоресценции системы кетон – хлорид тербия повторяет форму полосы флуоресценции раствора кетона в ацетоне, однако ее интенсивность в 2 раза выше.

Таким образом, в системе 2,6-добензилиденциклогексанон – хлорид тербия наблюдается

перенос энергии возбуждения не с лиганда на металл-комплексообразователь (как это обычно проявляется в комплексах лантаноидов [4, 5]), а наоборот, что более характерно для комплексов *d*-элементов [5]. Для объяснения явления, которое наблюдается как в растворе, так и в сухом состоянии был проведен квантово-химический расчет основного и возбужденного состояний лиганда и хлорида тербия.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения энергий высших занятых (ВЗМО) и низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) 2,6-добензилиденциклогексанона и хлорида тербия (III).

Таблица 2

Энергия ВЗМО и НВМО орбитали молекул 2,6-добензилиденциклогексанона и хлорида тербия (III), эВ

Вещество + состояние	E(ВЗМО)	E(НВМО)
Кетон (основное)	-6,44	-2,85
Кетон (возбужденное)	-6,45	-2,77
TbCl ₃ (основное)	-8,77	-4,74
TbCl ₃ + T ₁ (возбужденное)	-3,62	1,22

Согласно результатам расчета при возбуждении положения энергетических уровней в 2,6-добензилиденциклогексаноне изменяются незначительно, в то время как для хлорида РЗЭ происходит существенный сдвиг в область больших значений энергий. Как видно из табл. 2, НВМО кетона расположена между ВЗМО и НВМО хлорида тербия, поэтому при релаксации возбужденного состояния возможен переход электрона с возбужденной орбитали металла на орбиталь кетона, что подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, на основании квантово-химического расчета была обоснована возможность синтеза комплекса тербия с 2,6-добензилиденциклогексаном, индивидуальность которого доказана рентгенографическими исследованиями. Исследована люминесценция полученного соединения в твердом виде и в растворе – спектр испускания комплекса содержит одну широкую полосу в голубой области спектра. Полученные спектры испускания нетипичны для соединений лантаноидов, поскольку не содержат характеристических полос испускания. В то же время интенсивность полосы испускания лиганда в спектре комплекса значительно выше интенсивности аналогичной полосы в спектре 2,6-добензилиденциклогексанона, что свидетельствует о том, что в полученном соединении

атом лантаноида проявляет себя исключительно как комплексообразователь. Это предположение подтверждается данными квантово-химического расчета.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых практически ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

1. Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Паращенко И. И. Флуориметрическое определение европия, основанное на переносе энергии возбуждения в организованных средах // Цветные металлы. Химия. 2009. № 11. С. 55–58.
2. Калиновская И. В., Мамаев А. Ю., Карасев В. Е. Люминесценция неодима (III) в разнولیгандных соединениях с β-дикетонами // Журн. орг. химии. 2011. Т. 81, вып. 7. С. 1057–1061.
3. Werts M. H. V., Woudenberg R. H., Emmerink P. G., Gasel R. van, Hofstraat J. W., Verhoeven J. W. A Near-Infrared Luminescent Label Based on Yb(III) Ions and Its Application in a Fluoroimmunoassay // Angew. Chem. Intern. Ed. 2000. Vol. 39, iss. 24. P. 4542–4544.
4. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных



- металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1193–1215.
5. Михайлов И. Е., Душенко Г. А., Стариков Д. А., Михайлова О. И., Минкин В. И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестн. Южного науч. центра РАН. 2010. Т. 6, № 4. С. 32–45.
 6. Pozharov M. V. Analysis of Electronic Structure of Several Aromatic Monoketones // Представляем научные достижения миру. Естественные науки : материалы IV междунар. науч. конф. молодых ученых «Presenting Academic Achievement to the World». Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2013. Вып. 4. С. 100–105.
 7. Dinkova-Kostova A. T., Abeygunawardana C., Tala-lay P. Chemoprotective properties of phenylpropenoids, bis(benzylidene)cycloalkanones, and related Michael reaction acceptors: correlation of potencies as phase 2 enzyme inducers and radical scavengers // J. Med. Chem. 1998. Vol. 41. P. 5287–5296.
 8. Granovsky A. A. Firefly version 8.1.0. URL: www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html (дата обращения: 04.07.15).
 9. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
 10. Ditchfield R., Hehre W., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, iss. 2. P. 724–729.
 11. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, iss. 5. P. 2257–2262.
 12. Francl M., Pietro W., Hehre W., Binkley J., Gordon M., DeFrees D., Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 3654–3666.
 13. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, iss. 2. P. 785–790.
 14. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // Chem. Phys. 1981. Vol. 55. P. 117–129.
 15. Tomasi J., Persico M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 2027–2094.
 16. Cammi R., Tomasi J. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges // J. Comput. Chem. 1995. Vol. 16. P. 1449–1458.
 17. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М. : Недра, 1966. Т. 1, 2. 55 с.
 18. Monakhova Yu. B., Pozharov M. V., Zakharova T. V., Khvorostova E. K., Markin A. V., Lachenmeier D. W., Kuballa Th., Mushtakova S. P. Association/Hydrogen Bonding of Acetone in Polar and Non-polar Solvents: NMR and NIR Spectroscopic Investigations with Chemometrics // J. Sol. Chem. 2014. Vol. 43, iss. 11. P. 1963–1980.
 19. Rogachev A. Yu., Minacheva L. Kh., Sergienko V. S., Kuz'mina N. P., Nemukhin A. V. Mixed-ligand Complexes based on Asymmetric Gadolinium β -diketonates: Synthesis, Crystal Structure and Theoretical modeling // Rus. J. Inorganic Chem. 2007. Vol. 52, iss. 9. P. 1365–1377.

УДК 543.054

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНОГО МАГНЕТИТА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ

О. Р. Егунова, С. В. Герман, Я. А. Врабие, С. Н. Штыков

Саратовский государственный университет
E-mail: shtykovsn@mail.ru

Изучено влияние температуры, количества гидроксида натрия и лимонной кислоты на размер магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита. Найдены оптимальные условия синтеза МНЧ, стабилизированных лимонной кислотой, с узким распределением частиц по размерам. Методами динамического рассеяния света и про-

свечивающей электронной микроскопии изучено распределение наночастиц по размерам, средний размер наночастиц составил 12 ± 3 и 6 ± 2 нм соответственно. Состав и строение наночастиц магнетита подтверждены методом рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнетит, синтез.

