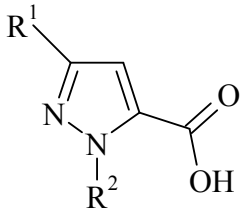
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ Tb(III) С ПИРАЗОЛКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Кирияк А.В., Городнюк В.П., Мешкова С.Б.
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
gorvp@ukr.net

Уникальность сходных по химическим свойствам элементов лантанидного ряда состоит в том, что в комплексных соединениях, в которых возможен перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида (Ln), наблюдается характерная для них 4f-люминесценция. При этом интенсивность ее в значительной степени снижается за счет, в первую очередь, колебаний ОН-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса («ОН-осцилляторы»), колебаний С–Н и О–Н фрагментов лиганда вблизи координационного узла, пр. – внутримолекулярные потери энергии. Не меньший вклад в тушение люминесценции Ln вносят и межмолекулярные потери энергии в результате теплового (диффузного) столкновения молекул, которые могут быть устранены, в частности, замораживанием растворов до 77 К и использованием твердых матриц для закрепления на них комплексов тем или иным способом.

В настоящей работе выяснена возможность одновременного исключения внутри- и межмолекулярных потерь энергии с целью максимального увеличения интенсивности свечения комплексов Tb с пиразол-5-карбоновыми кислотами общей формулы:



$R^1=(CH_3)_2CHCH_2$	$R^2=H$	(БПК)
$R^1=C_6H_5$	$R^2=H$	(ФПК)
$R^1=C_6H_5Cl$	$R^2=H$	(ХФПК)
$R^1=C_6H_3(OCH_2)_2$	$R^2=H$	(БОПК)
$R^1=CH(CH_3)_2$	$R^2=C_6H_5$	(ФППК)
$R^1=C_6H_5$	$R^2=C_6H_5$	(ДФПК)

Комплексы готовили смешиванием водного раствора $TbCl_3$ с водным раствором Na-соли пиразолкарбоновой кислоты в присутствии буфера с оптимальным значением pH. Для устранения внутримолекулярных потерь энергии использовали высокодонорные растворители − ДМСО, ДМФА и др. Межмолекулярные потери энергии устраняли сорбцией комплекса полиметилметакрилатом (ПММА). Для этого к раствору комплекса Tb(III), содержащему 30-50% органического растворителя, прибавляли ацетоновый раствор ПММА, осторожно перемешивали и встряхивали в течение 20-30 сек, после чего сорбент отфильтровывали, помещали в кювету для твердых образцов. Люминесценцию сорбированных на ПММА комплексов Tb регистрировали в интервале длин волн 530-560 нм ($\lambda_{макс}$=545 нм) на спектрофотометре СДЛ-1. Возбуждение ее проводили светом ртутной лампы ДРШ-250, выделяя излучение с λ=365 нм.

Установлено, что в результате исключения внутри- и межмолекулярных потерь энергии интенсивность свечения Tb возрастает в 1.5-5.5 раз и 3-60 раз соответственно, а суммарно – от 4 раз до двух порядков величины, что может быть использовано в анализе.