

Синтез и изучение люминесцентных характеристик координационных соединений лантанидов с модифицированной пентафторбензойной кислотой

Асландуков Андрей Николаевич¹, Солодухин Николай Николаевич²

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия.

¹ Факультет наук о материалах

² Химический факультет

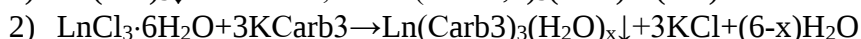
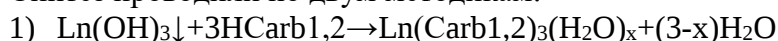
E-mail: aslandukov_andrew@mail.ru

Особый интерес в качестве материалов для биовизуализации представляют координационные соединения лантанидов, так как они обладают большими временами жизни возбужденного состояния и большим Стоксовским сдвигом. Для адресной доставки к изучаемым тканям необходимым требованиям к лиганду является наличие функциональной группы для его дальнейшего связывания с антителом. Такой как азидо и amino-группы.

Пентафторбензоаты лантанидов уже зарекомендовали себя как ярко люминесцирующие и нетоксичные материалы, и потому в нашей работе в качестве лигандов были выбраны анион пентафторбензойной кислоты (Carb1⁻) и его производные: параазидо- и парааминотетрафторбензоат-анионы (Carb2⁻ и Carb3⁻). Важно отметить, что модификация может существенно влиять на люминесцентные свойства.

Целью работы стал синтез комплексов тербия, европия с пентафторбензойной кислотой и ее производными и изучение люминесцентных характеристик полученных соединений.

Синтез проводили по двум методикам:



Все комплексы были получены в виде порошков, а в случае парааминотетрафторбензоатов удалось выделить монокристаллы. По данным рентгеноструктурного анализа установлено биядерное строение комплекса $\text{Eu}_2(\text{Carb3})_6(\text{H}_2\text{O})_6$, а $\text{Tb}_2(\text{Carb3})_6(\text{H}_2\text{O})_6$, по данным рентгенофазового анализа, оказался ему изоструктурен.

Состав порошков приписывали по совокупности данных термического анализа и ¹⁹F ЯМР спектроскопии. Гидратный состав порошков парааминотетрафторбензоатов отличается от монокристаллов, что также наблюдается для пентафторбензоатов [1].

При изучении люминесцентных свойств изначально измеряли положения триплетных уровней $T_1(\text{Carb1-3}^-)$ лигандов по спектрам низкотемпературной люминесценции комплексов гадолиния, а затем изучали люминесцентные свойства комплексов Tb и Eu. Оказалось, что $T_1(\text{Carb1})=20400 \text{ см}^{-1}$ и $T_1(\text{Carb3})=15400 \text{ см}^{-1}$, а у Carb2⁻ измерить положение триплетного уровня не удалось в связи с очень низкоинтенсивной люминесценцией.

В соответствии с полученными данными наблюдается интенсивная люминесценция комплексов $\text{Ln}(\text{Carb1})_3(\text{H}_2\text{O})$ (Ln=Tb, Eu), а комплексы с Carb2⁻ не обладают люминесценцией. Комплекс $\text{Eu}(\text{Carb3})_3(\text{H}_2\text{O})$ обладает очень низкоинтенсивной люминесценцией, что соответствует низкому положению триплетного уровня. У тербия резонансный уровень лежит еще выше, однако несмотря на это, комплекс $\text{Tb}(\text{Carb3})_3(\text{H}_2\text{O})$ обладает люминесценцией более интенсивной, чем у комплекса европия. Из сравнения спектров возбуждения пентафтор- и парааминотетрафторбензоатов тербия мы предполагаем, что это следствие точного совпадения положения второго возбужденного состояния Carb3⁻ и резонансного уровня тербия.

¹ Alena S. Kalyakina et al., Lanthanide pentafluorobenzoates: structure and properties, in press