

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии  
наименование кафедры

**Изучение люминесцентных свойств соединений некоторых лантаноидов  
с таниновой кислотой**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Хохловой Анастасии Романовны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

Доцент кафедры общей и

неорганической химии, к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

19.06.18 *Захар*

дата, подпись

Т.В.Захарова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

19.06.18 *Черкас*

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

## Введение

Одной из важнейших прикладных задач современной координационной химии является поиск новых материалов, пригодных для конструирования тонкопленочных фото- и электролюминесцентных материалов [1, 2]. Можно выделить два класса комплексов лантаноидов (Ln), которые интенсивно изучаются с целью решения данной задачи: координационные соединения оптически неактивных металлов, в которых люминесценция вызвана органическими лигандами, и координационные соединения, в которых активным центром люминесценции является катион металла. В подходящей паре металл-лиганд должны выполняться следующие условия:

- энергия резонансного уровня лантаноида должна быть ниже, чем энергия триплетного состояния лиганда, чтобы вероятность перехода с его триплетного уровня на резонансный уровень Ln была высокой;

- вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня лантаноида должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода.

С учетом этого катионы лантаноидов можно разделить на три группы:

1. Ионы  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ , которые не имеют электронных переходов в видимой и близкой инфракрасной областях спектра.

2. Ионы  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , которые получают энергию от триплетных уровней лиганда, но относительно слабо люминесцируют вследствие безызлучательных потерь энергии.

3. Ионы  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ , которые в комплексах проявляют интенсивную ионную люминесценцию со слабой молекулярной флуоресценцией и фосфоресценцией.

Длительное время основное внимание уделяется координационным соединениям европия(III) и тербия(III), поскольку их люминесценция значительно более интенсивна по сравнению с самарием (III) и диспрозием (III).

Комплексные соединения лантаноидов, благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам, обусловленных переходами f-электронов, получили широкое распространение в современной электронике, фотонике, хемо- и биосенсорике [3-5], оптоэлектронике [6], биомедицине [7], гигантском комбинационном рассеянии света [8] и детектировании молекул [9]. Одной из наиболее перспективных областей применения соединений лантаноидов является использование их в качестве эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs – organic light emitting diodes) [5, 10, 11].

Указанные применения обусловлены проявлением в наночастицах металлов эффекта локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Эффект ЛПР заключается в том, что под действием переменного электромагнитного поля электроны проводимости в частице колеблются и на резонансной частоте происходит возбуждение коллективного колебания свободного электронного газа — плазмона. Это возбужденное состояние приводит к изменению условий распространения электромагнитного поля вблизи плазмонных металлических частиц усилению его амплитуды вблизи поверхности частиц. Особый интерес вызывает исследование эффекта усиления люминесценции квантовой точки в присутствии металлической частицы [12—15]. Квантовые точки обладают рядом преимуществ в сравнении с органическими флуорофорами, применяемыми в качестве светоизлучающих структур и флуоресцентных маркеров: узкая симметричная полоса люминесценции, протяженный спектр поглощения, позволяющий возбуждать разные квантовые точки одним источником, более высокий квантовый выход в инфракрасной области, фотостабильность. Однако большинство работ по усилению люминесценции посвящено органическим флуорофорам.

Несмотря на запрет по четности и слабую интенсивность характеристических переходов электронов в ионах лантаноидов, при их координации с органическими лигандами данные ионы способны интенсивно

люминесцировать в результате перехода в возбужденное состояние за счет передачи энергии от органической части молекулы. Поскольку время жизни возбужденного синглетного состояния ( $S_1$ ) лиганда мало, процесс передачи через синглетные состояния считается неэффективным. При протекании интеркомбинационной конверсии (из состояния  $S_1$  в триплетное  $T_1$ ) время люминесценции существенно возрастает, поэтому энергия переносится на ион  $Ln^{3+}$  главным образом через триплетное состояние лиганда. Таким образом, определяющими факторами являются вероятность перехода молекулы лиганда в триплетное состояние и его положение относительно излучающего уровня лантаноида [16].

В качестве подобных лигандов широко используются ароматические карбоновые кислоты с большим числом карбоксильных групп. К таким соединениям относится, в том числе, и таниновая кислота. В связи с этим, в данной работе рассматривались комплексы тербия (III) с таниновой кислотой, полученные при сливании растворов хлорида тербия и таниновой кислоты в соотношении 1:1 с варьированием pH.

Целью данной ВКР стало установить влияние  $Tb^{3+}$  на углеродные точки на основе таниновой кислоты.

В ходе исследования были поставлены следующие задачи:

1. Изучить спектры поглощения и испускания растворов в интервале pH 1 – 12.
2. Изучить спектры испускания раствора после нагревания в течение 3 часов при  $t = 200^\circ C$ .
3. Определить размеры и заряд получаемых наночастиц.

### **Объем и структура работы:**

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, техники безопасности и списка используемых источников (всего 21 наименование). Работа изложена на 45 страницах, содержит 0 таблиц и 31 графическую иллюстрацию.

### **Основное содержание работы:**

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, в котором разбираются особенности люминесценции лантаноидов, механизмы, дизайн координационных соединений лантаноидов(III), обладающих люминесцентными свойствами, основные свойства таниновой кислоты, а также возможности получения углеродных квантовых точек на ее основе [17 – 19]. Рассмотрены различные методы синтеза металлических наночастиц на основе дубильной кислоты, являющейся хорошим восстановителем. Она может выступать как универсальный восстанавливающий агент для солей серебра, золота, палладия, платины, никеля, цинка, железа и других металлов, что приводит к образованию соответствующих металлических наночастиц. Использование дубильной кислоты дает возможность для быстрого, легкого, экономически целесообразного и экологически чистого синтеза металлических наночастиц, не требующего применения специальных синтетических восстановителей для каждой соли металла. В работах [17 -19] также установлено, что рН, температура и молярное соотношение соли металла и дубильной кислоты оказывают влияние на синтез металлических наночастиц из дубильной кислоты.

Кроме того, поскольку наночастицы, образованные с использованием дубильной кислоты, имеют меньшие диаметры, это может в будущем открывать перспективы для их использования в терапии, доставке лекарств и визуализации биомолекул, поскольку менее крупные частицы не могут быть восприняты фагоцитарной системой организма, остаются в цикле

кровообращении в течение более длительного времени и, следовательно, являются более эффективными метками.

Во второй главе описаны методика получения углеродных наночастиц, результаты эксперимента и их обсуждение. Готовили серию растворов таниновой кислоты, хлорида тербия и системы  $[Tb^{3+}]:[L]$  1:1 в интервале pH 1 – 12. pH растворов создавали путем добавления 0,1н раствора HCl или NaOH. Спектры испускания исходных растворов и разбавленных растворов с возможным комплексом тербия получены с помощью люминесцентного спектрометра Cary Eclipse (производитель – Agilent Technologies). В спектре поглощения таниновой кислоты наблюдается две основные полосы с максимумами при 214 и 276 нм, соответствующим  $\pi-\pi^*$  и  $n-\pi^*$  переходам электронов в молекуле таниновой кислоты. Наиболее эффективное поглощение наблюдается для растворов с pH 2,5, после чего с увеличением pH оптическая плотность растворов существенно уменьшается. В щелочной среде (pH 8,03 и выше) таниновая кислота не поглощает в УФ-области спектра.

Спектры испускания растворов содержат полосу с максимумами 440 нм, при этом величина оптического поглощения этих полос также различается, поэтому при построении графика зависимости интенсивности от pH для данных длин волн можно сделать вывод, что в растворах с pH 4,08 и 8,03 происходят значительные изменения в структуре, но так как наибольшая интенсивность по сравнению с соседними растворами наблюдается для раствора с pH 8,03, то для последующего синтеза был выбран данный раствор.

Был проведен гидротермальный синтез в течении 3 часов при температуре 200°C.

Полученный раствор был разбавлен и проанализирован с помощью метода динамического рассеяния света. Спектры динамического рассеяния света для полученных наночастиц были получены на спектрометре Zetasizer Nano S (производитель – Malvern Instruments, Швейцария).

В растворе наблюдается два типа углеродных точек. Диаметр первых варьируется в интервале от 30-80 нм (средний размер - 60 нм), а вторых - от 100-400 нм (средний размер - 215 нм). Менее крупные наночастицы дают 22% вклад в интенсивность рассеивания, а более крупные – 78%, однако точно определить их абсолютное содержание в растворе нельзя, так как маленькие точки соответственно дают меньшую интенсивность сигнала.

Был определен поверхностный заряд (дзета-потенциала) для полученных точек. Значение дзета-потенциала варьируется в интервале от -50 до -10 мВ, среднее значение -32,3 мВ. Отрицательный поверхностный заряд свидетельствует о наличии большого числа гидроксильных и, возможно, карбоксильных групп на поверхности полученных наночастиц, что будет способствовать их координации с ионом Tb<sup>3+</sup>.

Из спектральных данных следует отметить, что в спектре испускания при увеличении длины волны источника возбуждения наблюдается гипохромный сдвиг максимума полосы испускания, но полос характерной люминесценции Tb<sup>3+</sup> не наблюдается. Однако в режиме замедленной люминесценции в спектре проявляются характеристические полосы иона тербия (480, 545, 580, 620 нм) и органического лиганда (360-450 нм) при  $\lambda_{\text{возб}} = 250$  нм, причем интенсивность люминесценции после гидротермальной обработки увеличивается в несколько раз, что говорит о том, что тербий лучше связывается с углеродными точками, чем с молекулой таниновой кислоты.

## Заключение

1. Получены спектры испускания растворов, содержащих таниновую кислоту и хлорид тербия в соотношении 1:1. Установлено, что связывание органического лиганда с ионом тербия происходит частично.
2. Наиболее эффективное связывание тербия происходит в растворах с рН 4,08 и 8,03. Термическую обработку проводили для раствора с рН 8,03.
3. В результате термической обработки образуются два типа наночастиц с размерами 30-80 нм и 100-400 нм, поверхностный заряд которых отрицательный, что должно способствовать их связыванию с  $Tb^{3+}$ .
4. Увеличение интенсивности полос характеристической люминесценции  $Tb^{3+}$  в 2 раза позволяет предположить о более эффективном связывании  $Tb^{3+}$  с углеродными точками по сравнению с молекулой таниновой кислоты.



## Список используемых источников

1. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1194-1214.
2. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н. П. Кузьмина [и др.] // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 80-96.
3. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S. V. Eliseeva [et al.] // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. No. 1. Pp. 189–227.
4. Каткова, М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. / М. А. Каткова // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193–1215.
5. Kido, J. Organo Lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. / J. Kido // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. No.6. Pp. 2357– 2368. doi: 10.1021/cr010448y
6. Plasmonics route to nanoscale optical devices / S. A. Maier [et al.] // Advanced Materials. 2001. Vol. 13. No. 19. Pp. 1501–1505.
7. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems / P. K. Jain [et al.] // Plasmonics. 2007. Vol. 2. No. 3. Pp. 107–118.
8. Understanding the SERS effects of single silver nanoparticles and their dimers, one at a time / M. Rycenga [et al.] // The journal of physical chemistry letters. 2010. Vol. 1. No. Pp. 696–703.
9. Biological applications of localised surface plasmonic phenomena / D. Stuart [et al.] // Nanobiotechnology, IEE Proceedings. 2005. No. 152. Pp. 13–32.
10. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) / Михайлов И.Е [и др.] // Вестник Южного научного центра. 2010. Т. 6. № 4. С. 32–45.
11. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials/ L. Armelao [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. 2010. No. 254. Pp.487–505. doi:10.1016/j.ccr.2009.07.025.

12. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids / O. Kulakovich [et al.] // Nano Letters. 2002. Vol. 2. No. 12. Pp. 1449–1452.
13. Spectral control of plasmonic emission enhancement from quantum dots near single silver nanoprisms / K. Munechika [et al.] // Nano letters. 2010. Vol. 10, Pp. 2598–2603.
14. Photoluminescence plasmonic enhancement in InAs quantum dots coupled to gold nanoparticles / J. Wu [et al.] // Materials Letters. 2011. Vol. 65. No. 23. Pp. 3605–3608.
15. Химическая энциклопедия/ Н. С. Зефирова[и др.] // М.: БРЭ. 1995. Т. 4 С. 641.
16. Нейланд, О. Я. Органическая химия / О.Я.Нейланд // М.: Высшая школа. 1990. С. 751.
17. Antimicrobial spray nanocoating of supramolecular Fe(III)-tannic acid metal-organic coordination complex: applications to shoe insoles and fruits / Ji Park [et al.] // Cho SciRep. 2017. Vol. 7. Pp. 6980 – 6984.
18. Size variation of gold nanoparticles synthesized using tannic acid in response to higher chloroauric acid concentrations/ T. Ahmad [et al.] // World Journal of Nano Science and Engineering. 2013. Vol. 3. No. 3. Pp. 62–68
19. Tannic acid coated gold nanorods demonstrate a distinctive form of endosomal uptake and unique distribution within cells/ E. A. Untener [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. Vol. 5. No. 17. Pp.8366–8373.
20. Synthesis of monodispersed palladium nanoparticles using tannic acid and its optical non-linearity / M.M.Kumari [et al.] // Spectrochimica Acta A. 2013. Vol.103. Pp.130–133.

14.06.2018  
Алиев