

**Софийски университет „Св. Климент Охридски”**

**Химически факултет  
Катедра Обща и неорганична химия**

---

**Йоана Цветанова Захариева**

**СИНТЕЗ И ИМОБИЛИЗИРАНЕ  
НА НЯКОИ ОПТИЧНО-АКТИВНИ КОМПЛЕКСИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**на дисертация, представена за получаване на  
образователната и научна степен „доктор”**

**Специалност 01.05.02. Неорганична химия**

**Научни ръководители: проф. дхн Д. Тодоровски**

**доц. д-р М. Миланова**

**София  
2011**

Дисертационният труд съдържа 114 страници, 56 фигури и 18 таблици. Цитирани са 178 литературни източника.

Трудът е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на Катедра Обща и неорганична химия при Химическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски“.

Защитата ще се поведе на .....2011 г. от .... ч. в Заседателната зала (№ ) на Химическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски“, бул. Дж. Баучер 1. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в Деканата на Химическия факултет (стая ).

## Съдържание

<b>Увод.Цели и задачи на дисертационният труд</b>	4
<b>I.Синтез на комплекси на европий с <math>\beta</math>-дикетони</b>	7
I.1. Влияние на условията на синтез по конвенционални методи върху качествата на европиеви $\beta$ -дикетонати	7
I.2. Механохимичен синтез на комплекси на европий с $\beta$ -дикетони	14
I.3. Кратки изводи	21
<b>II.Синтез и свойства на композити, съдържащи оптично активен комплекс</b>	23
II.1. Композити на основата на $\text{SiO}_2$	23
II.2. Композити на основата на поли(метилметакрилат)	27
II.3. Композити на основата на хибридна матрица „ $\text{SiO}_2$ -полиестер”	34
II.4. Кратки изводи	43
<b>Заклучение</b>	44

## УВОД. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯТ ТРУД.

Специфичните оптични свойства на някои комплекси на лантаноидите, в които органичните лиганди играят роля на енергийно-абсорбираща „антена” (тесни и интензивни емисионни ивици, слабо влияещи се от обкръжението на йона, сравнително дълго време на живот на възбуденото състояние) определят възможността за разнообразните им приложения. Комплексите с  $\beta$ -дикетони (предмет на настоящата работа) могат да се използват като активен компонент на органични светодиоди, в някои биомедицински изследвания, имат потенциално приложение в устройствата за оптичен запис на информацията. Производството на фотонни устройства на основата на полимерни материали, дотирани с редкоземни елементи, привличат особено внимание поради възможността да станат алтернатива на конвенционалните материали, базирани на неорганични полупроводници. Интерес представляват хелатите на  $\text{Eu}^{3+}$ , чиято емисионна ивица при 612 nm е удобна за използване в полимерните оптични системи за комуникация.

Приложението на комплексите изисква тяхното вграждане в подходящи матрици. Последните трябва да осигурят равномерно разпределение на оптически активния комплекс, доброто му захващане и в същото време да не причинят отрицателна промяна на оптичните му свойства. В повечето случаи получените композити се използват под формата на тънки филми, имащи значителни предимства в сравнение с прахообразните луминофори.

**Предмет на изследване в настоящата работа** са проблеми, свързани с приложението на оптически активни комплекси (предимно дикетонати на  $\text{Eu}(\text{III})$  и  $\text{Ru}(\text{II})$ ) като активни елементи на сензори за температура и кислород.

Сега развиващите се оптични кислородни сензори (основаващи се на гасенето на луминесценцията на флуорофора в резултат на взаимодействието му с  $\text{O}_2$ ) избягват редица недостатъци на широко използваните електрохимични устройства. Оптичните методи за измерване на температурата, даващи възможност за дистанционното ѝ определяне, са основани на зависимостта на луминесценцията на определени материали от температурата.

Очевидно приложението на оптически-активни комплекси е свързано с три основни групи проблеми: (i) синтез на комплексите, (ii) синтез на имобилизационни матрици и вграждане на комплексите в тях, (iii) отлагане на филми.

Флуоресценцията на комплексите, използвани при кислородните сензори следва да бъде чувствителна спрямо присъствието на кислород. Обратно, използваните за измерване на температурата трябва да са нечувствителни спрямо него. Три(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) рутениев(II) дихлорид ( $\text{Ru}(\text{dpp})$ ) е, за сега, най-често използван като хромофор в кислородните сензори поради чувствителността на неговата червена емисия от концентрацията на кислорода в обкръжаващата го среда. Литературни данни за кислородна чувствителност на флуоресценцията на лантаноидните дикетонати има само за комплекса на  $\text{Eu}^{3+}$  с теноилтрифлуороацетон. Комплексите на  $\text{Eu}^{3+}$  с дибензоилметан (HDBM) и смесено-лигандните му комплекси с участие на втори лиганд (1,10-фенантролин, **phen**; 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, **dpp**) не проявяват чувствителност към кислорода и са перспективни за използване като температурни сензори и в други фотонни устройства.

Химичната и термична нестабилност на дибензоилметататите създава усложнения при техния синтез. Предложени са няколко метода за синтез на комплексите, но характеристиките на получените продукти и влиянието върху тях на някои условия на синтеза не са добре проучени. Внасянето на втори лиганд в състава

на комплекса в повечето случаи повишава стабилността и флуоресцентния му интензитет.

Механоактивацията е добре известен самостоятелен метод или допълнителна процедура към конвенционални методи за химичен синтез. Изследванията върху нейното приложение за получаване на лантаноидни комплекси, обаче, са много ограничени.

Чувствителността на кислородния сензор е пропорционална на пропускливостта на имобилизационната матрица спрямо кислорода. Матрицата следва да отговаря на две противоположни изисквания – да осигурява достатъчно здраво захващане на оптически активния компонент и в същото време да дава възможност на определяемия компонент да дифундира в нея и да достигне до флуорофора, за да взаимодейства с него. Обратно, проникваемостта на матриците, използвани при температурните сензори следва да бъде минимална, за да изолира хромофора от влиянието на средата. Очевидно качествата на матрицата са от критично значение за чувствителността на сензора, границата на откриване, стабилността на калибровката, средата, в която може да се използва и продължителността на експлоатацията му.

Основната част от досегашните изследвания в тази насока са в областта на матриците на основата на неорганични ( $\text{SiO}_2$ , получен чрез хидролиза на алкоксосилани) и органични полимери. Неорганично-органичните хибриди са перспективни материали за задоволяване на изискванията към имобилизационните матрици. Може да се очаква, че материалът, получен при едновременна хидролиза на тетраетоксисилан (TEOS), естерификация на получения продукт с лимонена киселина (CA) и естерификацията на последната с етиленгликол (EG) ще води до формирането на структура, значително по-усложнена в сравнение със сравнително подредената, получавана при хидролизата на чист TEOS. Така получената структурна мрежа (или мрежи) вероятно ще осигури подходящи места за свързване на багрилото и равномерното му разпределение (много важно за качествата на сензора) и в същото време ще създаде микропореста структура, позволяваща проникването на анализа. В литературата няма изследвания върху подобен тип матрица.

Изказаните по-горе съображения определиха целите и задачите на настоящата дисертационна работа:

**I. Установяване на влиянието на условията на синтез на европиеви дибензоилметанати върху състава, кристалната структура и спектралните им характеристики.**

I.1. Влияние на условията на синтез на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$ ,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$  върху състава, кристалната структура, ИЧ, ЯМР и флуоресцентни спектри и термохимичното поведение на комплексите.

I.2. Изследване на възможностите за механохимичен синтез на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$ .

**II. Вграждане на оптически активни комплекси в полимерни и хибридни имобилизационни матрици; изследване на морфологията и флуоресцентните свойства на получените композити и отложени тънки филми.**

II.1. Получаване, термично разпадане и оптични свойства на композит  $\text{Eu}(\text{DBM})_3/\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp} - \text{SiO}_2$ .

II.2. Влияние на състава и метода на получаване на хибридни материали TEOS – CA - EG върху молекулната структура, морфологията, термичното поведение, флуоресцентните свойства и отклика спрямо кислород на филми от получената матрица с вграден комплекс на Ru(II).

Ш.3. Влияние на методите на получаване на матрици на основата на поли(метилметакрилат) и на нанасяне на филми върху морфологията, флуоресцентните свойства и отклика спрямо кислород на филми с вградени европиеви  $\beta$ -дикетонати.

# I. СИНТЕЗ НА КОМПЛЕКСИ НА ЕВРОПИЙ С $\beta$ -ДИКЕТОНИ

## I.1. Влияние на условията на синтез по конвенционални методи върху качествата на европиеви $\beta$ -дикетонати

Досегашните изследвания върху синтеза на комплекси на европия с  $\beta$ -дикетони изявиха важността на няколко параметъра, съществени за качествата на крайните продукти: тип на изходните материали, рН на реакционната среда, температура, при която се извършва синтезът, образуване на странични продукти, необходимост и методика на прекристализация и на сушене на крайния продукт, влияние на присъствието на вода в състава на комплекса върху неговите свойства. Установеното положително влияние на координирането на втори лиганд върху стабилността и емисионния интензитет на комплексите обуслови повишен интерес към комплексите от типа  $\text{Ln}(\text{DBM})_3\cdot\text{Q}$  (Q е 1,10-фенантролин (**phen**) или 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (**dpp**)).

Нашите изследвания бяха съсредоточени върху няколко, сравнително утвърдени, синтетични метода за получаване на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ : (i) на Wang et al. [1], (ii) на Khomenko и Kuznetsova [2], (iii) на Melby et al. [3], и за получаване на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$ : (iv) на Meng et al. [4]. Принципно методите се състоят във взаимодействие на  $\text{EuCl}_3$  и HDBM в среда от етанол с добавено фиксирано количество NaOH и разбъркване при определена температура (от стайна до 80 °C според различните автори). Значителни различия съществуват в предложените условия на прекристализация и сушене на получените продукти. Методът [4] приложихме за синтез и на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$ .

*I.1.1. Влияние на рН на реакционната среда и температурата на синтез върху състава на комплекса.*

Стойността на рН при синтеза на комплексите трябва да бъде достатъчно висока (над 6), за да бъде стабилен комплексът, тъй като в кисела среда той се разрушава. В същото време, средата не трябва да е с основен характер, за да се избегне образуване на съответни хидроксиди. За да се отстранят все пак евентуално получени такива, суровият продукт трябва да се прекристализира.

Резултатите (Таблица 1, проба 5) показват, че достигане до стойност на рН=7 и нагряване на реакционната смес при 80 °C води до образуване на утайка със състав  $\text{Eu}(\text{DBM})_2\cdot\text{OH}$ . Съставът на остатъка, получен след разтваряне на първоначалния продукт в етанол (проба 5a, Таблица 1) е близо до този на горепосочения продукт.

Комплексът, получен по метода на Wang, е термично нестабилен при нагряване в етанол и прекристализацията, извършена из този разтворител, няма положителен ефект (проба 5b, Таблица 1). Резултатите от ИЧ-анализа не показват наличие на значително количество вода, но широката ивица около 3440  $\text{cm}^{-1}$  е доказателство за присъствие на OH-групи.

Образуваният се комплекс не е термично устойчив и в процеса на прекристализирането му се превръща в съединение (проба 5b, Таблица 1), чиито елементарен състав е най-близо до този на  $\text{Eu}(\text{Benz})_3$  (**Benz** = депротонирана бензоена киселина).

[1] Wang, F., X. Fan, M. Wang, X. Zhang, *J. Luminescence* **114** (2005) 281.

[2] Khomenko, V.S., V.V. Kuznetsova, *Dokl. AN BSSR* **7** (1963) 610.

[3] Melby, L. R., N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5117.

[4] Meng, Q.G., L.S. Fu, S.B. Wang, H. J. Zhang, H. R. Li, X. H. Chuai, Y. H. Li, S.Y. Zhang, *Thin Solid Films* **388** (2001) 87.

**Таблица 1. Съдържание на Н, С и N (%) в HDBM в някои комплекси**

№	Проба	H	C	N	Eu
1*	HDBM	5,39 ± 0,03	80,33 ± 0,08		
2*	Eu(DBM) <sub>3</sub>	4,02 ± 0,02	65,80 ± 0,07		
2a*	Eu(DBM) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	4,17 ± 0,02	64,38 ± 0,06		18,1±0,1
2b*	Eu(DBM) <sub>2</sub> ·OH	3,74 ± 0,02	58,56 ± 0,06		
3*	Eu(Benz) <sub>3</sub>	2,93 ± 0,02	48,94 ± 0,05		
3a*	Eu(Benz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,47 ± 0,02	45,75 ± 0,05		
4*	Eu(DBM) <sub>3</sub> ·dpp	4,28 ± 0,02	71,83 ± 0,07	2,42 ± 0,02	13,2±0,1
4a*	Eu(DBM) <sub>3</sub> ·phen	3,90 ± 0,02	68,49 ± 0,07	2,80 ± 0,03	15,2±0,1
5	Продукт, получен чрез метода на Wang	3,90 ± 0,02	56,86 ± 0,06		
5 <sup>a</sup>	Остатък след разтваряне на проба № 5 в етанол	4,16 ± 0,02	58,91 ± 0,06		
5b	Продукт, получен чрез прекристализиране на проба № 5	4,21 ± 0,02	50,62 ± 0,05		
6	Продукт, получен по метода на Melby	3,86 ± 0,02	65,21 ± 0,07		18,2±0,1
6a	Продукт, получен чрез прекристализиране на проба № 6	4,44 ± 0,02	65,19 ± 0,07		
7	Продукт, получен чрез метода на Meng	4,23 ± 0,02	68,44 ± 0,07	2,38 ± 0,02	15,2±0,1
7a	Остатък след разтваряне на проба № 7 в етанол	3,19 ± 0,02	37,17 ± 0,04	1,45 ± 0,01	
7b	Продукт, получен чрез прекристализиране на проба № 7	4,61 ± 0,02	71,74 ± 0,07	2,47 ± 0,02	
7c	Продукт, получен чрез метода на Meng, но phen е заменен с dpp	4,24 ± 0,02	68,38 ± 0,07	2,80 ± 0,03	13,2±0,1

\* Теоретично изчислено

\*\* Benz = депротонирана бензоена киселина

Значителните промени при прекристализация из етанол се потвърждават и от извършения рентгено-дифрактометричен анализ – първоначалният продукт има кристална структура (Фиг. 1.1), която се трансформира в аморфна (Фиг. 1.2).

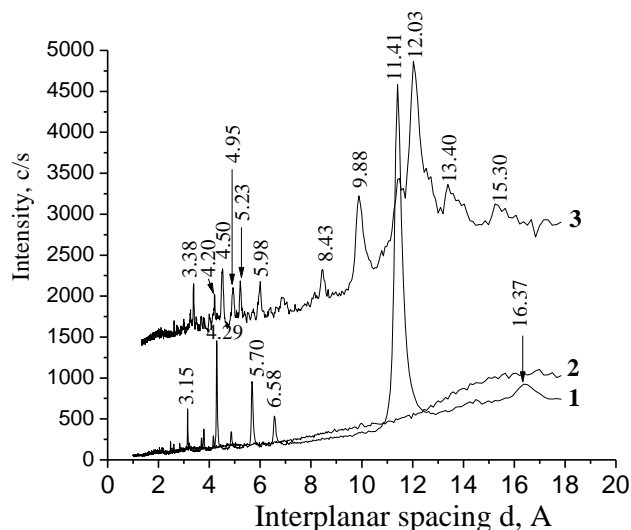
Резултатите за проби **6** и **6a** (Таблица 1) доказват, че стойност на pH = 6,5 е оптимална за синтезирането на комплекса Eu(DBM)<sub>3</sub>. Когато средата е с тази киселинност, прекристализирането на първоначалния продукт е възможно, но на практика не е необходимо.

Опитите показват, че стойност на pH = 6 и стайна температура е ниска за успешното синтезиране на Eu(DBM)<sub>3</sub>·dpp (проба **7**, Таблица 1). Съставът на остатъка след разтваряне в етанол показва наличие на значителна част Eu(OH)<sub>3</sub>. Резултатите от термогравиметричния анализ подкрепят това твърдение. Обаче, комплексът е достатъчно стабилен и прекристализирането му води до положителни резултати (проба **7b**, Таблица 1). При същите условия е синтезиран и комплекс със състав Eu(DBM)<sub>3</sub>·phen (проба **7c**, Таблица 1).

### 1.1.2. ИЧ и ЯМР спектрални данни.

ИЧ-спектрите на получените комплекси са интерпретирани съгласно и сравнени с литературни данни в [6] (Таблица 2). Вижда се, че комплексообразуването води до преместване на ивиците на HDBM към по-малките дължини на вълните: ивиците при 1541 cm<sup>-1</sup> и 1600 cm<sup>-1</sup> дължащи се на ν<sub>as</sub>(C=C) и ν<sub>as</sub>(C=O) в молекулата на HDBM се появяват при 1521-1528 cm<sup>-1</sup> и 1593 cm<sup>-1</sup> в молекулата на комплекса; ивиците на трептенията ν(C=C) + δ(CH) и π(CH) се преместват съответно от 1228 cm<sup>-1</sup> и 924/758 cm<sup>-1</sup> при 1225 cm<sup>-1</sup> и 940/750 cm<sup>-1</sup>.





**Фиг. 1.** Рентгенови дифрактограми на проби **5** (1), **5b** (2), **6** (3). Означенията на пробите са дадени в Таблица 1.

Ивицата с много малък интензитет около  $2600\text{ cm}^{-1}$ , дължаща се на връзката  $\text{OH}\dots\text{O}$  в енолната форма на лиганда изчезва при образуването на комплекса. Присъствието в спектъра на комплекса на ивици при  $519\text{ cm}^{-1}$  (липсващ в спектъра на лиганда) и при  $420\text{--}430\text{ cm}^{-1}$  (приписван на връзка  $\text{Ln}\text{--}\text{O}$ ) в спектрите на крайните продукти е доказателство за комплексообразване.

Директно доказателство за образуването на комплексите  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$  дава анализът на ЯМР спектрите [5]. Сравнението на интензитетите на отместванията за различните Н-атоми с този за отместването за  $\text{CH}$  - групата при 2,30 ppm дава възможност да се изчисли броят на Н-атоми в комплекса. Сравнението за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$  е показано в Таблица 3 и потвърждава стехиометрията му съгласно посочената формула.

Интензитетът на отместването при 3,96 ppm дава възможност да се оцени съдържанието на вода в получените продукти. Отместването не се проявява в пробите, изсушени под вакуум 0,7 kPa в продължение на 7 h, но е регистрирано, когато налягането е по-високо от 3 kPa и показва съдържание на 1 mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{mol}$  комплекс.

### 1.1.3. Рентгеноструктурни данни.

Сравнението на дифрактографските данни от анализа на комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , получен по метода на Melby [3] и опитни резултати за  $\text{Ln}(\text{DBM})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}$ ), съобщени в [6] (Таблица 4, фиг.1) показва, че дифрактограмите на комплексите на различни лантаноиди са подобни една на друга и значително се различават от дифрактограмите на чистия лиганд. Междуплоскостните разстояния са доста големи, както може да се очаква като се вземе пред вид размерът на лиганда. Степента на кристалност не е висока (сравнително големи FWHM и присъствие на аморфна фаза). Наличието на втори голям лиганд в  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$  е пречка за оформяне на кристален продукт и този комплекс е рентгено-аморфен.

[5] Zaharieva J., M. Milanova, N. Vasilev, B. Morgenstern, D. Todorovsky, *Bul. Chem. Com.* (2011) (accepted).

[6] Jingci, L., Y. Kelan, C. Junsheng, L. Chongshan, Q. Su, *J. Shanghai University* 3 (1999) 167.

Таблица 2. ИЧ спектри на синтезираните комплекси

Проба <sup>1</sup>	HDBM	5	5a	5b	6	8 <sup>2)</sup>	8a <sup>3)</sup>
$\nu_{as}(C-H)$		3055	3062	3062	3062	3062	
$\nu_{as}(C=O)$	1600ws	1593	1593	1593	1593	1583	1596
$\nu(C-C)$ ( $\phi$ )	1550sh, 1470vs, 1307m	1561sh, 1555sh, 1547, 1483, 1315	1561, 1483, 1315	1555, 1483, 1308	1554, 1477, 1315	1547, 1470, 1308	1548, 1476
$\nu_{as}(C=C)$	1541ws	1521	1522	1528	1521	1526	1515
$\nu_s(C=O)+$ $\delta(C-H)$	1455sh	1457	1457	1451	1454	1450	1455
$\delta(C-H)$ $\delta(C-H)+$ $\delta(C=C)$		1399, 1379	1399, 1412	1399, 1379	1399	1370	1385
$\nu_s(C=C)$	1285						1280
$\delta(C-H)+$ $\delta(C=O)$	1228s	1231	1224	1225	1231	1230, 1179	1222, 1181
$\delta(C-H)$ ( $\phi$ )	1056w	1069	1069	1069	1076	1060	
$\phi$	998w						
$\pi(C-H)$	924w, 758vs	940, 759	940, 745	940, 752	940, 752	940, 758	
$\nu(C-\phi)$	494vw	609	617	609	610	610	
$\pi(C-H)$ ( $\phi$ )	705m	719	720	720	726	716	
$\phi$	680m	694	687	694	687	681	
$\delta(-\phi)$	609w	513	525	519	519	512	
	1101vw					1121	
	1022w	1024	1024	1024	1024	1020	

<sup>1)</sup> Номерацията на пробите е дадена в Таблица 1.

<sup>2)</sup> Синтезирана чрез метод [2].

<sup>3)</sup> Остатък след разтваряне в етанол на проба №.8

Таблица 3. Отмествания и интензитет на сигналите в  $^1\text{H}$  NMR спектър на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$

Позиция на атома	Отместване, ppm	Интензитет на сигнала	Брой атоми	
			Теоретично очаквани	Експериментално намерени
1	3.26	1.84	3	
2	6.22	6.95	12	11.3
3,4	6.86	11.26	18	18.4
Общ за HDBM			33	32.6
2,9	11.34	1.00	2	1.6
3,8; 3(Ph)	8.90	3.82	6	6.2
5,6	10.13	1.05	2	1.7
2(Ph)	8.36	2.33	4	3.8
4(Ph)	8.09	1.70	2	2.8
Общ за dpp			16	16.1
Сумарно			49	48.7

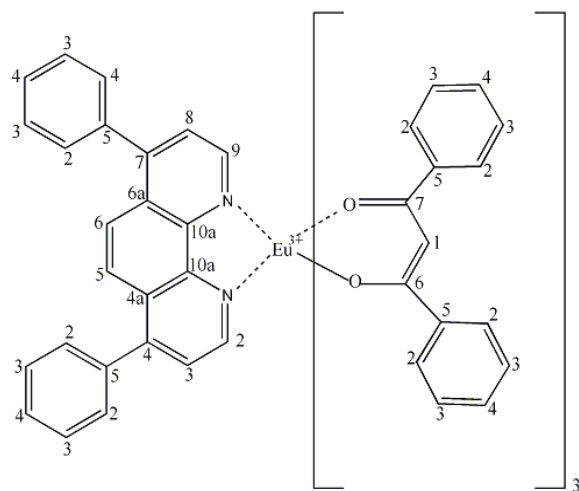
Таблица 4. Междуплоскостно разстояние ( $d$ , Å) и относителни интензитети ( $I$ , %) за дибензоилметан (HDBM) и  $\text{Ln}(\text{DBM})_3$

HDBM (JCPDS 32-1641)		$\text{La}(\text{DBM})_3$ [6] <sup>1</sup>		$\text{Tb}(\text{DBM})_3$ [6] <sup>1</sup>		$\text{Eu}(\text{DBM})_3$	
$d$	$I$	$d$	$I$	$d$	$I$	$d$	$I$
5,41	90	11,00	100	15,40	100	15,23	51
5,27	30	6,62	61	12,83	67	13,41	57
5,20	100	5,50	72	7,70	74	12,02	100
4,52	40	4,81	60	7,00	51	11,48	19
4,30	18	4,28	86	5,13	69	9,88	68
4,11	40	4,05	51	4,53	65	8,47	22
						6,90	15
3,97	25	3,67	68	3,85	73	6,01	26
3,84	10	3,50	64	3,50	75	5,21	30
3,619	65	3,35	31	3,21	61	4,93	23
3,368	14	3,21	51	3,08	75	4,52	42
3,132	25	3,08	48	2,96	43	4,20	18
		2,85	55			3,38	35
						3,26	13

<sup>1</sup> Данните са определени от публикувана в [6] дифрактограма.

### 1.1.3. Термохимично поведение на комплексите

Термогравиметричният анализ на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , получен по метода на Melby [3] показва, че загубата на маса от комплекса започва при  $\sim 240$  °C, което потвърждава отсъствието на вода и по-висока термична стабилност на синтезирания комплекс, в сравнение с литературните данни за аналогични лантаноидни комплекси. Термичното разпадане протича в четири етапа, в температурните интервали: 240-330 °C (загуба от масата,  $\Delta m/m = 20,0$  %), 330-440 °C ( $\Delta m/m = 13,3$  %), 440-540 °C ( $\Delta m/m = 40,0$  %) и над



Фиг.2. Схематична формула на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$ .

540 °C ( $\Delta m/m$  . 6.7 %). Общата загуба на маса от 80 % е много близо до очакваните 78,7 %, пресметната, ако крайният продукт при изгарянето на комплекса е  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Няма принципни различия в резултатите от термогравиметричното изследване на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$ . Неговото разрушаване започва при 260 °C (отделяне на лиганда **dpp**) и завършва при 560 °C с обща загуба на 80 % маса, което е по-малко от очакваните 84.8 %. Този резултат съвпада с намереното чрез елементарен анализ по-ниско съдържание на въглерод и водород (Проба 7, Таблица 1).

#### 1.1.4. Оптични свойства на комплексите

Позициите на максимумите в спектрите на възбуждане и на емисия на някои от синтезираните комплекси в разтвор на DMF и в твърдо състояние са показани в Таблица 5.

Няма разлика между позициите на ивиците в спектрите на възбуждане на суровия продукт, получен по метода [1] и на този, получен след прекристализацията му (Таблица 5).

Таблица 5. Максимуми (nm) в спектрите на възбуждане и емисионните спектри в разтвор на DMF и в твърдо състояние на някои от синтезираните комплекси

Проба <sup>1</sup>	Максимуми на ивици в спектри на възбуждане	Максимуми на ивици в емисионни спектри
5a <sup>2</sup>	351, 250, 202	580, 591, 612, 651, 700
5b <sup>2</sup>	353, 249, 206	573, 592, 612, 650, 700
6 <sup>2</sup>	353, 349, 249, 207	578, 588, 612, 650, 701
7b <sup>2</sup>	353, 275, 246, 215	580, 590, 597, 612, 618, 625, 651, 704
6 <sup>3</sup>	443, 418, 374, 356	566, 580, 585, 595, 612, 618, 625, 651, 700
7b <sup>3</sup>	400, 388, 361, 355	580, 585, 597, 612, 618, 625, 651, 704
7c <sup>3</sup>	415, 397, 343, 325, 300, 265	580, 585, 590, 597, 612, 618, 625, 650, 655, 695, 704

<sup>1</sup>Означенията на пробите са дадени в Таблица 1.

<sup>2</sup>Разтвор на комплекса в диметилформамид.

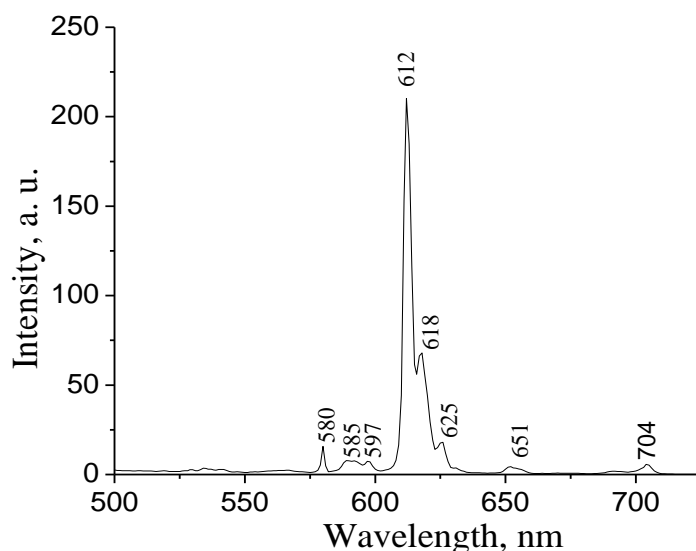
<sup>3</sup>Твърдо състояние.

Позициите на максимумите при 353 nm (приписвани на абсорбцията на енолната форма на HDBM), 249 nm и 206 nm са подобни на намерените за комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$

в разтвор и хибридни филми. Наличието на абсорбционни ивици, типични за лигандите (напр. за 1,10-фенантролин в интервала 210-300 nm с максимум около 250 nm) потвърждава координацията им с  $\text{Eu}^{3+}$ -йони. Присъствието на втори лиганд (**dpp**) в молекулата на смесено-лигандния комплекс е причина за малка промяна в позицията на максимума в спектъра на последния, предизвиквайки (подобно на добавяне на фенантролин) незначителни смущения в електронната система на HDBM.

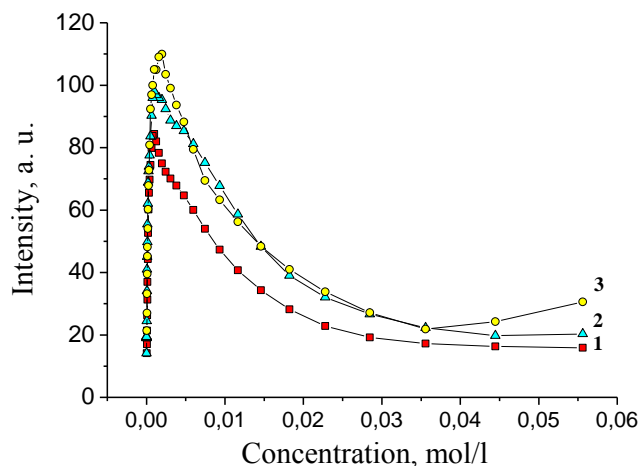
Емисионните спектри (Фиг. 3, Таблица 5) съдържат всички типични ивици за  $\text{Eu}^{3+}$ . Заедно с най-интензивния максимум при 612 nm, се наблюдават и по-малко интензивните ивици при 573 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ), 592 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), 650 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) и 700 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) nm. Заместването на **phen** с **dpp** не предизвиква никакви промени в общият вид на спектрите, снети в твърдо състояние и не потвърждава изказаното в литературата твърдение за отместване на емисионните ивици към червената област. Кривата, показваща времето на живот на възбуденото състояние в изучаваните комплекси, се описва много добре с една експонента, което е показател за наличие само на един център на емисия в анализирания съединения, т. е. за еднаква позиция на  $\text{Eu}^{3+}$ -йони. Намереното време на живот е за проба в твърдо състояние: 137  $\mu\text{s}$  за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и 363  $\mu\text{s}$  за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$ , което съвпада с данните на други автори в няколко литературни източника, но е много по-малко от съобщеното в [7] 1993  $\mu\text{s}$  за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ .

Частичната замяна на дибензоилметан с  $\text{OH}^-$  не влияе на позициите на ивиците в спектрите на възбуждане и емисия на комплексите. Интензитетите на максимумите обаче в значителна степен зависят от условията, при които е синтезиран продуктът. Проба **5a** (Таблица 1) има с  $\sim 80\%$  по-нисък интензитет на флуоресцентният пик, отколкото комплекса, в който няма  $\text{OH}^-$ -групи (проба **6**). Прекристализирането на крайния продукт води до повишаване на емисионният интензитет на ивиците.



**Фиг. 3.** Емисионен спектър на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$ , снет в твърдо състояние на пробата.

[7] Yan, B., H. J. Zhang, S.-B. Wan, J.-z. Ni, *Mater. Chem. Physics* **51** (1997) 92.



**Фиг. 4.** Зависимост на емисионния интензитет (612 nm) от концентрацията на комплекса в DMF на:  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1),  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  (2) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$  (3).

Зависимостта на емисионния интензитет от концентрацията на комплексите в DMF на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (синтезиран по [3]),  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$  е показана на фиг. 4. Самогасенето започва съответно при  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  M. Данните потвърждават най-високия емисионен интензитет на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$ .

## 1.2. Механохимичен синтез на комплекси на европий с $\beta$ -дикетони

Механичната активация се прилага както като самостоятелен метод, така и като важно допълнение към традиционните методи за синтез на редица химични съединения. Въпреки това, обаче, прилагането на този начин за получаване на лантаноидни комплекси с  $\beta$ -дикетони е малко изследвано. В поредица от работи Калиновская и сътр. [8] съобщават за успешен синтез на съединения от типа  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{D}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  или  $\text{Tb}$ ,  $\text{D} = 2,2'$ -дипиридил-1,10-фенантролин, дифенилгуанидин),  $\text{EuDik}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Dik}$  - дибензоилметан,  $n = 1$ ; бензоилацетон, бензоилтрифлуороацетон,  $n = 3$ ) и  $\text{EuDik}_3 \cdot \text{D}$  ( $\text{Dik}$  - дибензоилметан, бензоилацетон, теноилтрифлуороацетон, бензоилтрифлуороацетон;  $\text{D} = 2,2$ -дипиридил, 1,10-фенантролин, дифенилгуанидин) при времена на активация от няколко минути. Посочено е, че е синтезиран комплекс със състав  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , без да са приведени данни за характеристиките на крайният продукт.

Нашите изследвания в тази насока бяха извършени с друг тип мелница и трибореактори и при значително по-дълги времена на механоактивация. Общо 5 g смес от изходните материали (лиганди и комплексобразовател в нужното молно съотношение) и 0,02 g NaOH бяха подложени на механоактивация в продължение на 3-30 min при  $800 \text{ min}^{-1}$  в планетарна мелница Pulverisette 7 в трибореактори  $\text{ZrO}_2$  с обем 45 ml, като 2/3 от него бяха заети от топчета с диаметър 5 и 10 mm, направени от същия материал. След края на процеса сместа се разбъркваше 6 h на електромагнитна бъркалка в смес вода/етанол (обемно отношение 1), за да се отстранят нереагиралите изходни материали [8]. Неразтворилата се утайка беше филтрувана и сушена при  $40^\circ \text{C}$ . Процедурата бе приложена както за получаване на монолиганден комплекс  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , така и за смесено-лигандни комплекси ( $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  и  $\text{Eu}(\text{tta})_3.\text{phen}$ ;  $\text{tta}$  - теноилтрифлуороацетон).

[8] Kalinovskaya, I. V., V. G. Kuryavyj, V. E. Karasev, *Zh. Phis. Khimii* **81** (2007) 1911.

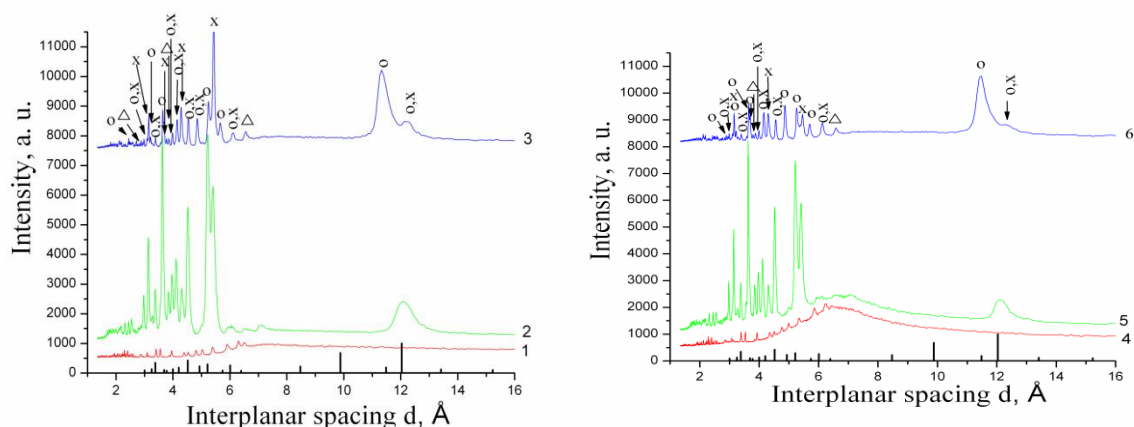
Добивът на продукта  $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{phen}$ , получен чрез механохимична активация е  $\sim 75\%$ , много близо до този, получен от нас из разтвор ( $\sim 78\%$ ), или цитиран в литературата ( $80\%$ ).

### 1.2.1. Рентгено-дифрактометричен анализ

Промените на  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и HDBM в резултат на механоактивация се съобщават за пръв път в настоящата дисертационна работа. Рентгеновите дифрактограми на изходните материали след активиране в продължение на 3 и 30 min са показани на фиг. 5. Редом с частичната аморфизация, механоактивирането причинява намаление на междуплоскостните разстояния в сравнение с неактивираните изходни материали средно с  $1,3\%$  за  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и с  $0,7\%$  за HDBM след 30 min активиране.

Данните от фиг. 5 показват механохимичното получаване на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  от смес  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – HDBM в необходимото съотношение. Относителният интензитет на рефlekса при  $3,63 \text{ \AA}$  в дифрактограмата на HDBM (един от най-интензивните в дифрактограмата на механоактивираният HDBM) намалява съответно до  $31\%$  и до  $14\%$  след 3 и 30 min активация на реакционната смес. Относителните интензитети на рефlekсите за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  около  $11,4$ ;  $5,70$ ;  $4,85$  и  $3,64 \text{ \AA}$ , които на практика могат да бъдат разглеждани като свободни от влиянието на реагентите, нарастват с нарастване на времето на активация съответно от  $60$ ,  $21$ ,  $24$ ,  $31\%$  (3 min) до  $100$ ,  $30$ ,  $57$ ,  $42\%$  (30 min). Въпреки това данните показват, че полученият и пречистен по предложената процедура  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  съдържа нереагирани лиганд и хлорид. Това се потвърждава и от данните за елементния състав на механоактивираните продукти (Таблица 6).

При обсъждането на фазовата нехомогенност на получения по механохимичен път продукт трябва да се вземе предвид не само непълното взаимодействие между реагентите,



**Фиг. 5.** Рентгенови дифрактограми на  $\text{EuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1, 4), HDBM (2, 5) и  $\text{EuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  – HDBM смес (3, 6) след 3 (1-3) и 30 (4-6) min механоактивация: o -  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , x – HDBM, Δ -  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Позициите на рефlekсите на получения из разтвор комплекс са показани на абцисата.

но и възможността за частично разрушаване на получения комплекс поради термичната му нестабилност. Добре известното локално увеличение на температурата по време на високоенергетичното механично третиране може да доведе до разпадане на образуваният се комплекс, като този процес достига до някакъв вид механохимично равновесие, както и до частично разрушаване на получения комплекс поради термичната му нестабилност. Това явление е наблюдавано при някои оксиди на лантаноидите.

**Таблица 6. Съдържание на H, C и N (%) в HDBM и някои синтезирани комплекси на Eu(III)**

Проба	H	C	N
HDBM	5,39±0,03	80,33±0,08	
Eu(DBM) <sub>3</sub> *	4,02±0,02	65,80±0,07	
Eu(DBM) <sub>3</sub> , механо-активиран, 3 min	4,89±0,02	75,48±0,08	
Eu(DBM) <sub>3</sub> , механо-активиран, 30 min	5,04±0,03	67,52±0,07	
Eu(DBM) <sub>3</sub> .phen*	3,90±0,02	68,49±0,07	2,80±0,03
Eu(DBM) <sub>3</sub> .phen, механоактивиран, 30 min	4,77±0,02	73,02±0,07	1,68±0,02

\* Теоретично изчислено

На фиг. 6. са сравнени резултатите от дифрактометричния анализ на механоактивирана смес EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O-HDBM-phen и смесено-лиганден комплекс Eu(DBM)<sub>3</sub>.phen, получен из разтвор. Въпреки приликите между дифрактограмите, присъствието на нереагирани HDBM и phen е причина за някои значителни отмествания на характерните за комплекса рефлексии. Данните от елементния анализ (Таблица 6) водят до предполагаема формула на активираната смес Eu(DBM)<sub>3</sub>.phen.nH<sub>2</sub>O + 3(HDBM+phen).

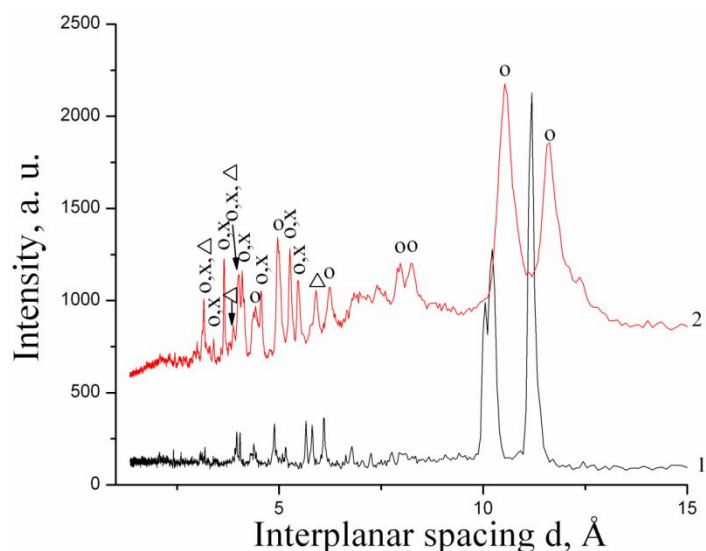
Присъствието на вода се доказва от снетите ИЧ спектри и термогравиметричния анализ.

Размерът на кристалитите на изследваните продукти е изчислен по формулата на Scherer и е показан в Таблица 7. Вижда се, че ефектът на механохимичното активиране е различен за различните проби.

### 1.2.2. ИЧ спектрален анализ

На фиг. 9 са представени ИЧ спектри на механоактивираните изходни материали и на сместа EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O – HDBM. Аналогично на изложеното в раздел 1.1.2., спектрите дават доказателства за протеклото комплексобразуване. Неговото развитие с увеличаване на времето за активация може да бъде проследено по промяната на ивицата при 1541 cm<sup>-1</sup> и намаляването на относителният интензитет и „червеното” отместване на ивицата при 758 cm<sup>-1</sup>, които са характерни съответно за комплекса и свободните лиганди. ИЧ спектърът не дава убедително доказателство за присъствието на вода в изследваната смес (липсва ивицата около 1630 cm<sup>-1</sup>), но потвърждава фазовата нехомогенност на продукта на механоактивация.

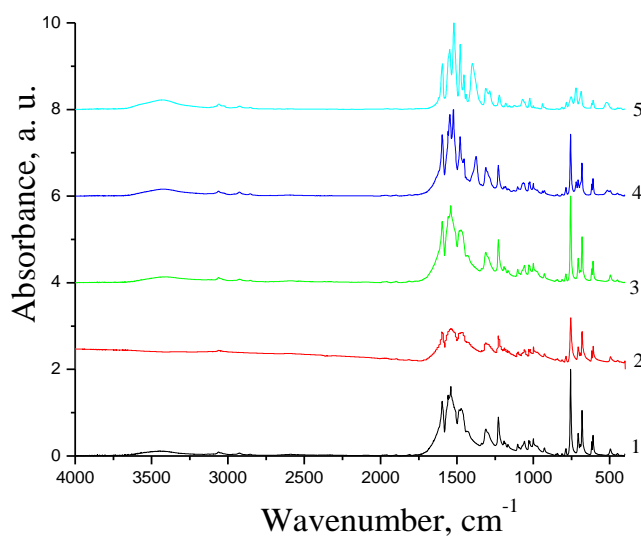




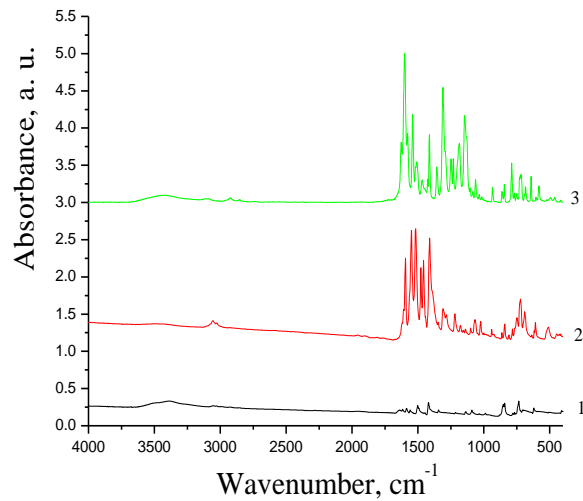
**Фиг. 8.** Рентгенова дифрактограми на получени по конвенционален метод  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  (1) и смес  $\text{EuCl}_3.\text{H}_2\text{O} - \text{HDBM phen}$  (2) след 30 min механоактивация: o -  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$ , x - HDBM,  $\Delta$  - phen.

**Таблица 7.** Размер на кристалитите на изходните материали и получените чрез механохимична активация комплекси.

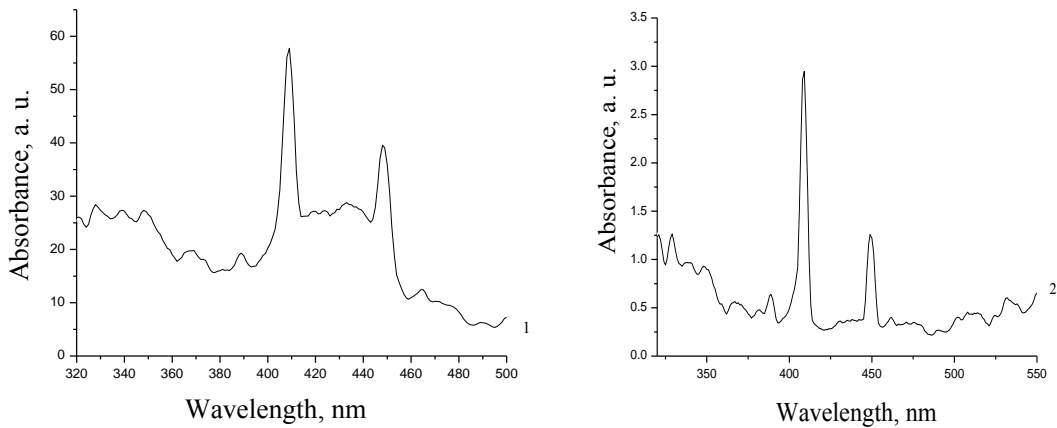
Проба	Размер на кристалити (nm)			
	Неактивирани продукти	Време на активация, min		
		3	10	30
$\text{EuCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$	290	91	43	97
HDBM	60	43	45	63
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$	76	103		97
$\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$	132			72



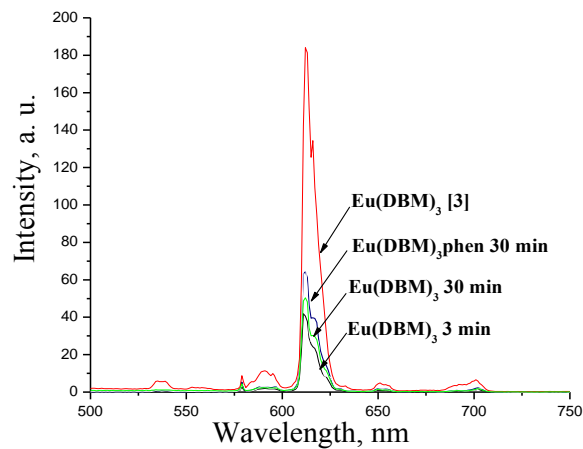
**Фиг. 9.** ИЧ спектри на изходен HDBM (1), механоактивиран HDBM (30 min, 2), смес  $\text{EuCl}_3.6\text{H}_2\text{O} - \text{HDBM}$  (3 min, 3; 30 min, 4) и получен из разтвор  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (5).



**Фиг. 10.** ИЧ спектри на изходен 1,10-фенантролин (1),  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.phen}$ , получен из разтвор (2) и 30 min-механоактивирана смес  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{HDBM-phen}$  (3).



**Фиг. 11.** Спектри на възбуждане на механоактивирани проби  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1, 3 min активирани) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.phen}$  (2, 30 min активирани).

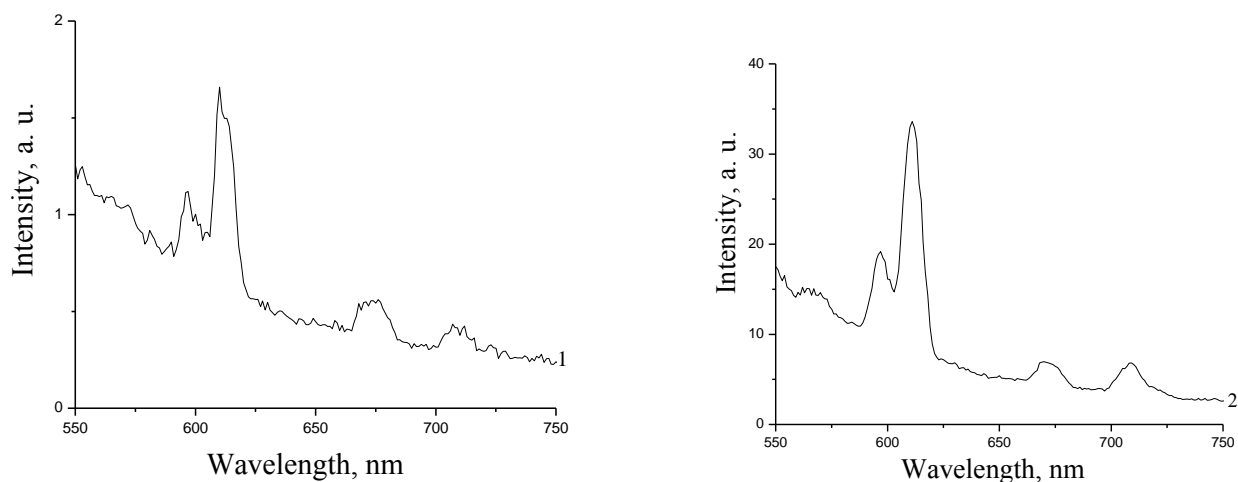


**Фиг.12.** Емисионни спектри, снети в разтвор на диметилформамид, на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , синтезиран из разтвор и чрез механоактивация; време на активация 3 min, 30 min и на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.phen}$ , време на активация 30 min; възбуждане при 415 nm.

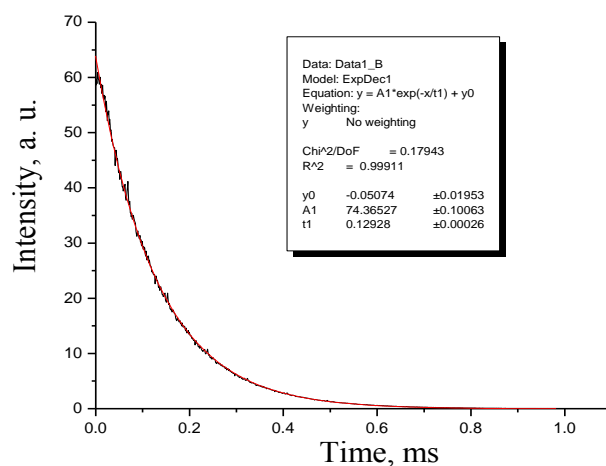
**Таблица 8. Максимуми (nm) в спектрите на възбуждане и емисия на някои от получените комплекси ( в твърдо състояние) и време на живот на възбуденото състояние ( $\mu\text{s}$ ).**

Проба	Възбуждане	Емисия	Време на живот
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$ получен из разтвор [3]	356, 374, 443, 418	566, 580, 585, 595, 612, 618, 625, 651, 700	137
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$ механосинтезиран (3 min)	329, 339, 348, 388, 408, 450	566, 572, 596, 605, 610, 612, 673, 708	133
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$ механосинтезиран (30 min)	408, 415, 450	570, 580, 589, 596, 610, 612, 670, 708	106
$\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$ получен из разтвор [3]	265, 300, 325, 343, 397, 415	580, 585, 590, 597, 612, 618, 625, 650, 655, 695, 704	363
$\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$ механосинтезиран (30 min)	329, 389, 408, 415, 450	595, 611, 615, 670, 708	442

състояние се описват с една експонента (фиг. 14). Това е показател за наличие само на един емисионен център в изследваните проби, т. е. лигандите са в подредено обкръжение около  $\text{Eu}^{3+}$ -йон. Броят на линиите, обусловени от електронен преход  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  могат да се използват като индикатор за броя на кристалографски нееквивалентните места на  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\beta$ -дикетонатите. Наличието на един пик в емисионният спектър е доказателство за това, че  $\text{Eu}^{3+}$  съществуват само в един



**Фиг. 13. Емисионни спектри на механоактивирани продукти, съдържащи  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  (2); възбуждане при 415 nm.**



**Фиг. 14.** *Време на живот на възбуденото състояние на механосинтезиран  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$  (прахова проба).*

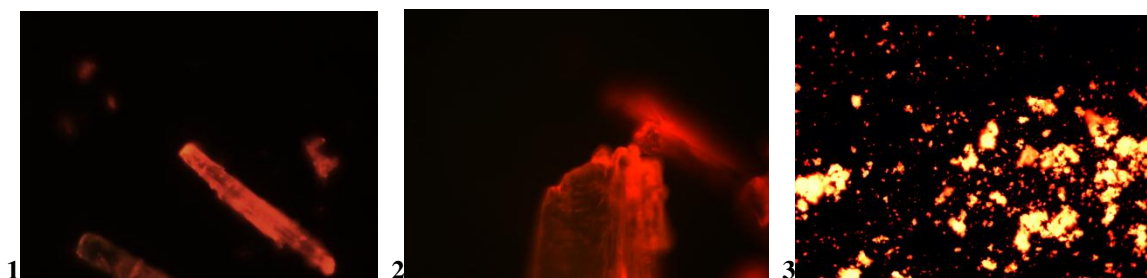
тип координационен полиедър. Допълнителни доказателства в това отношение са разцепването на ивицата при 612 nm, както и факта, че ивиците, дължащи се на прехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  не са по-широки в сравнение с тези на получените из разтвор комплекси.

Времената на живот (в твърдо състояние) на комплексите, получени по конвенционален метод и механосинтезираните проби са много близки, а за механосинтезирания  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$  е дори по-дълго (Таблица 11).

#### 1.2.4. Морфология

Флуоресцентната микроскопия (фиг.15.) даде информация относно морфологията на механосинтезираните комплекси. При време на активиране 3 min на сместа, съдържащ  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , се получават типичните за комплекса кристали с форма на призма. При по-продължително време на активация се получават агломерати. Безформените (при даденото увеличение) кристали от  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$  показват силна флуоресценция.

Фиг.16. показва снимки от направеното чрез сканираща електронна микроскопия изследване на изходните  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , **HDBM** и **phen**; на комплексите  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$  (получени из разтвор) и на механосинтезираните продукти, съдържащи съответно  $\text{EuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  - HDBM и  $\text{EuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  - HDBM – phen при различни времена на активация.



**Фиг.15.** *Флуоресцентно-микроскопски снимки (x640) на механоактивираните смеси  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -HDBM, време на активация 3 min (1), 30 min (2);  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -HDBM-phen, време на активация 30 min (3).*

Продължилата 3 min механоактивация води до силно диспергиране на лиганда. Първоначалният размер на частиците HDBM е около 40-60  $\mu\text{m}$ , а в края на обработката-2-8  $\mu\text{m}$ . Овални, 5-20  $\mu\text{m}$  агрегати се формират след време на активация 10 min, вероятно защото по време на синтеза температурата значително се повишава, а лигандът има точка на топене 76-78  $^{\circ}\text{C}$  и пробата се “спича”. Това “спичане” продължава с увеличаване времето на активиране и води до по-големи размери на частиците (5-50  $\mu\text{m}$ ) в края на 30 – минутната активация.

Размерът на добре оформените кристали  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  намалява от 10-100  $\mu\text{m}$  до 1-20  $\mu\text{m}$  след 3 min активация и 1-5  $\mu\text{m}$  след 10 min. В края на 30-минутното активиране повечето от тях образуват агломерати и се забелязва увеличаване на размера им до 5-20  $\mu\text{m}$ .

Частици с различни форми и размери се наблюдават в механосинтезираният продукт  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -HDBM: безформени частици с големина от 200 nm до няколко микрометра, призматични кристали с дължина 1-10  $\mu\text{m}$  и ширина 1  $\mu\text{m}$ , и специфични оформени игли (0.2 x няколко десетки микрометра) или тесни и дълги листа (приблизително 10 x няколко десетки микрометра) и тръбички с диаметър  $\sim 10 \mu\text{m}$ .

Най-малко два типа кристали се наблюдават в механоактивираният продукт  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -HDBM-phen: с форма на тесни и дълги листа, подобни, но не същите, като описаните по-горе за несъдържащата фенантролин смес и призматични с дължина 1 - 50  $\mu\text{m}$ .

### I. 3. Кратки изводи

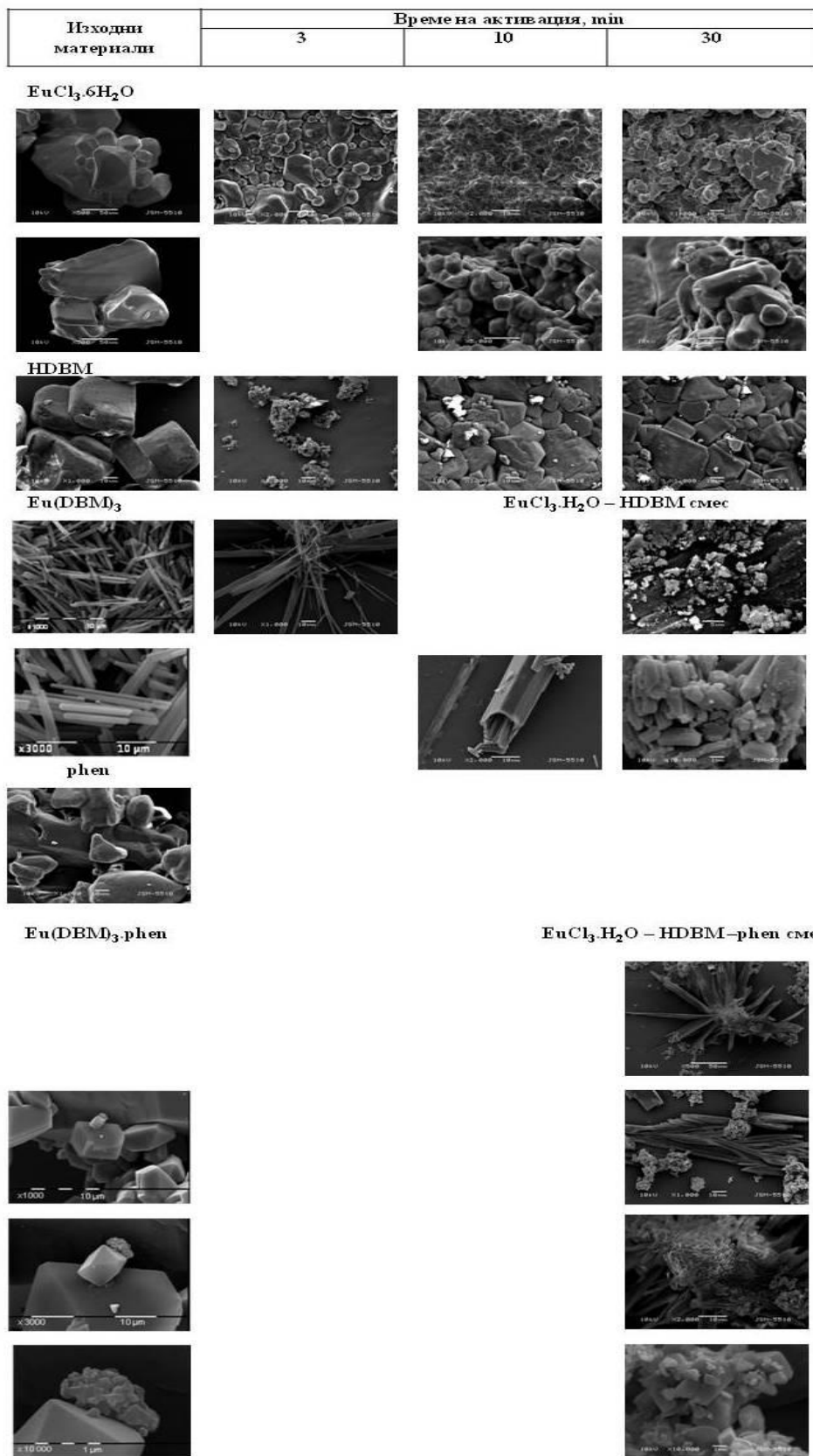
1. Настоящото изследване показва, че метода на Melby и сътр. [3] е най-подходящ за получаване на комплекс със състав  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ . Стойността на pH на реакционната среда трябва да бъде около 6,5 и температурата не трябва да надвишава 60  $^{\circ}\text{C}$ . Прекристализирането на получения продукт не е задължително. Безводен комплекс може да се получи след сушене на продукта при 110  $^{\circ}\text{C}$  и налягане под 300 Pa. Смесено-лигандните комплекси  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{dpp}$  могат да се получат при следване на синтетичната процедура, описана в [4], но прекристализацията е задължително условие за получаване на стехиометричен продукт.

Комплексите  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{dpp}$  са термично стабилни до 260-275  $^{\circ}\text{C}$ .

2. Спектрите на възбуждане и емисия потвърждават координирането на лигандите около  $\text{Eu}^{3+}$ -йон. Добавянето на втори лиганд причинява незначителни промени в електронната система на DBM.

3. Частичната замяна на лигандите DBM с OH<sup>-</sup> във вътрешната координационна сфера води до значително намаление на флуоресцентният интензитет, без да оказва влияние на позицията на ивиците в спектрите на комплексите.

4. Резултатите, свързани с механохимичният синтез на европий (III) дикетонати потвърждават и разширяват данните на Калиновская и сътр. [8] за синтез на лантаноидни  $\beta$ -дикетонати. Предложената процедура води до получаване на смес от съответните комплекси (чието съдържание в крайния продукт се увеличава с увеличаване на времето за активация) и нереагирани изходни съединения. Полученият продукт има добри флуоресцентни свойства. Необходими са обаче допълнителни усилия за подобряване на процедурата, свързана с пречистването на крайните продукти.



**Фиг.16.** SEM снимки на изходните  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , HDBM, phen, получените из разтвор  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$  и механообработените  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , HDBM, крайните продукти  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – HDBM и  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – HDBM – phen.

## II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НА КОМПОЗИТИ, СЪДЪРЖАЩИ ОПТИЧНО АКТИВЕН КОМПЛЕКС

Независимо от използваният метод на синтез, приложението на оптично активните комплекси е свързано с вграждането им в подходящи матрици. Широко разпространени такива са мембрани от органични полимери и матрици на основата на  $\text{SiO}_2$ . Със своята микропореста структура, матрицата трябва да отговаря на няколко противоречиви изисквания: добре да захваща оптически активните молекули, т.е. да притежава активни центрове, гарантиращи добро свързване на вграждания компонент; да осигурява достатъчен и бърз достъп на кислород до него или, обратно, да го изолира от околната среда; да притежава добри механични свойства; да е стабилна в обкръжаващата среда; да "отсява" нежелани влияния; да функционира като бариера за разтворителя по време на измерванията в разтвор; да има добра адхезия към подложката, на която е нанесена; биологичната съвместимост представлява значителен интерес при физиологични изследвания.

### II.1. Композити на основата на $\text{SiO}_2$

#### II.1.1. Синтез на матрици и отлагане на филми

Към разтвор на съответния комплекс на европий ( $2,5 \text{ g/dm}^3$ ) в етанол-DMF (обемно съотношение 14) при интензивно разбъркване на електромагнитна бъркалка се добавя на капки TEOS до достигане на желаното молно съотношение етанол/TEOS. След това, отново на капки и при разбъркване, се прибавя вода (pH=8, постигнато чрез добавяне на  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Експериментите са направени при молно съотношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}=16:1:4$ ;  $8:1:4$ ;  $4:1:4$ . При някои от опитите е извършена обработка на зола в ултразвукова вана (при охлаждане с лед) за 30 min. След 2 h разбъркване при стайна температура, зольт старее в сушилня при температура  $50-70^\circ\text{C}$  за различно време (от 3h до 4 седмици).

Чрез метода на потапяне и изтегляне са получени филми с дебелина около 300 nm. Използваната скорост при потапяне и изтегляне е  $0.2 \text{ mm/s}$ . Мембрани (дебелина 1-2 mm) са отляти върху материал от Teflon®.

Няма съществени различия в свойствата на композитите в зависимост от метода на получаване на вградените в тях комплекси. Комплексът  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , синтезиран чрез метода на Melby показва малко по-висока термична стабилност.

Проведените експерименти показаха, че влияние върху свойствата на композитите оказват следните фактори:

- *Метод за получаване на зола.* Приготвени са изходни разтвори с различни молни съотношения на компонентите, като при всички е използвана вода с pH = 8. При съотношение  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:4:4$  алкалната хидролиза е много бърза. Увеличаването на количеството етанол до отношение 1:8:4 води до по-бавна, но видима хидролиза непосредствено след добавянето на водата. Бистър зол е получен при молно съотношение 1:16:4.

Тъй като комплексът има само частична разтворимост в етанол, използването на DMF (или подобен) разтворител е на практика неизбежно. Обаче количеството му трябва да бъде ограничено до обемно отношение етанол/DMF = 14. При по-високо съдържание на диметилформаид в този разтвор (напр. обемно отношение етанол/диметилформаид  $6\div 7$ ) след ~6 седмици в композита се появява опалесценция и се наблюдава промяна на неговите флуоресцентни свойства. Ефектът вероятно се

дължи на нарушена координация между  $\text{Eu}^{3+}$  и органичните лиганди, дължаща се на ясно изразените донорни свойства на този разтворител.

Независимо от позитивния ефект на ултразвуковата обработка (ултразвуков генератор Technopan UD-20, 320 W, 15 min, ледена баня) за равномерното разпределение на комплекса в матрицата, в изследваната от нас система след нея се наблюдава намаляване на интензитета на флуоресцентния сигнал, вероятно свързано с разрушаване на комплекса. Поради тази причина тя не се препоръчва.

- *Влияние на рН.* Чрез добавяне на вода с  $\text{pH}=8$ , при молно отношение  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:16:4$ , в крайния зол се постига  $\text{pH}=6,5$ . Тази стойност гарантира стабилността на комплекса. Добавянето на дестилирана вода (а не такава с  $\text{pH}=8$ ) води до  $\text{pH}$  на зола  $\sim 5$  и съдейки по фотолуминесцентните свойства, до разрушаване на комплекса.

- *Влияние на температурата.* Резултатите от изследванията потвърждават термичната нестабилност на комплексите, изискваща прецизни условия на синтез на композитите. Температурата, при която золът старее и се сушат филмите или мембраните, не трябва да бъде по-висока от  $40\text{ }^\circ\text{C}$  за тънки филми и  $50\text{ }^\circ\text{C}$  за мембрани. Повишаването ѝ над тези стойности води до разрушаване на комплекса и изгубване на флуоресцентните свойства. Изчезване на фотолуминесценцията се наблюдава, когато золът старее при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  за  $\sim 3\text{ h}$  или  $\sim 24\text{ h}$  при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Намаляване на флуоресцентния сигнал на отложени филми или приготвени мембрани не се наблюдава при стареене на зол при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  за  $\sim 5\text{ h}$ .

Сушенето на филми и мембрани при стайна температура не гарантира окончателно втвърдяване и след  $\sim 4$  седмици флуоресцентният сигнал изчезва. Оптимални условия за сушене са  $72\text{ h}$  при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  за филми и  $90\text{ h}$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  за мембрани.

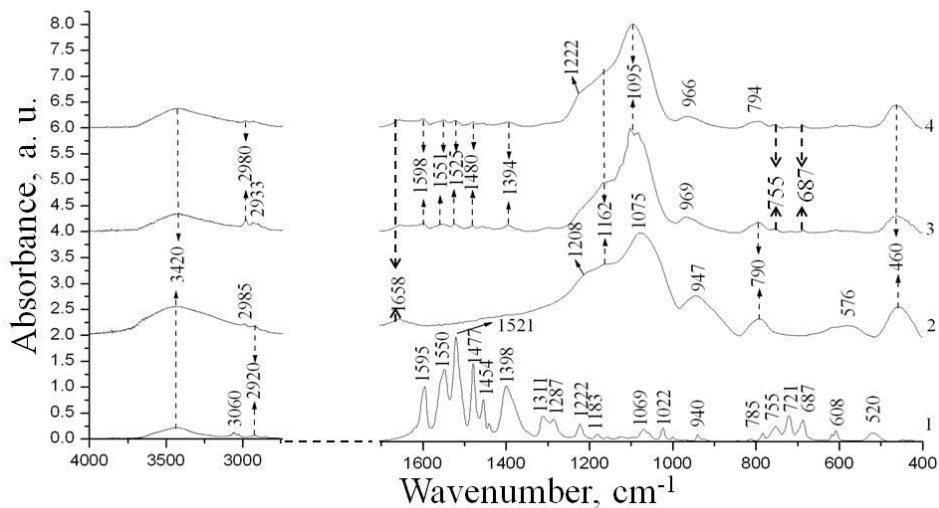
Смесено-лигандният комплекс е малко по-стабилен, неговата флуоресценция се запазва (но все пак намалява) при нагряване  $24\text{ h}$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

- *Присъствие на други йони в системата.* Присъствие на други йони (идващи от използването на  $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$  за достигане на необходимата стойност на  $\text{pH}$  за алкална хидролиза) е причина за драстично намаление на времето на живот на възбуденото състояние до  $31\text{ }\mu\text{s}$  за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ - и до  $19\text{ }\mu\text{s}$  за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.dpp}$ -съдържащи композити, сравнени със  $137\text{ }\mu\text{s}$  и  $324\text{ }\mu\text{s}$  за съответните невградени комплекси.

## II. 1. 2. Свойства на композитите

**ИЧ спектрални данни.** ИЧ спектрите на композитите заедно с тези на комплекса и на свободната от комплекс матрица са показани на фиг. 17 и позициите на ивиците са съпоставени в Таблица 9. Спектрите на композитите съдържат главно характеристични ивици за матрицата без комплекс. Абсорбционната ивица около  $3400\text{ cm}^{-1}$ , свързана главно с наличие на хидроксилни групи, се е запазила в силициевата матрица. Ивиците около  $1088\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$  и  $793\text{ cm}^{-1}$  са типични за връзките  $\text{Si-O-Si}$  (съответно асиметрични трептения, вибрационни и равнинни трептения). Ивицата при  $965\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  може да се свърже с връзката  $\text{Si-OH}$ . Ниско интензивната ивица при  $1660\text{ cm}^{-1}$  в спектъра на матрицата без комплекс, показва наличие на вода (конкретната проба не е достатъчно изсъхнала). Макар и ниско интензивни, характеристичните за комплексите ивици за първи път са регистрирани в тази проба – досега в литературата няма ИЧ спектрални данни за съдържанието на оптически активни комплекси в подобен тип матрици. Причина за това може да бъде както ниската концентрация на комплекса, така и обкръжението на лигандите в матричната мрежа, което възпрепятства вибрациите на комплекса. Данните в Таблица 9 показват, че спектрите на композитите са съвкупност от спектрите на матрицата и съответния комплекс, без значителни отмествания в позициите на ивиците.





Фиг. 17. ИЧ спектри на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1), матрица без комплекс (2) и на композити, съдържащи  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (3) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$  (4).

Таблица 9. Ивици ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИЧ-спектри на изследваните комплекси\*

$\text{Eu}(\text{DBM})_3$	Матрица	Композит с вграден $\text{Eu}(\text{DBM})_3$	Композит с вграден $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$	$\text{Eu}(\text{DBM})_3$	Матрица	Композит с вграден $\text{Eu}(\text{DBM})_3$	Композит с вграден $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$
3420	3420	3420	3420	1022			
3060							
	2985vw	2980vw	2980vw				
2920vw	2920vw		2933vw				
	1658vw	1658vw	1658vw			969	966
1595		1598 vw	1598vw	940	947		
1550		1551vw	1551vw	785vw	790	790	794
1521		1525vw	1525vw	755		755	755
1477		1480vw	1480vw	721			
1454							
1398		1394vw	1394vw	687		687	687
1311		1311vw	1311vw	608		608vww	608vww
1287			1226		576		576vww
1222	1208		1222				
1183vw	1162	1162	1162				
	1159	1167	1160	520			
1069	1075	1095	1095		460	460	460

\* vw – много слаб.

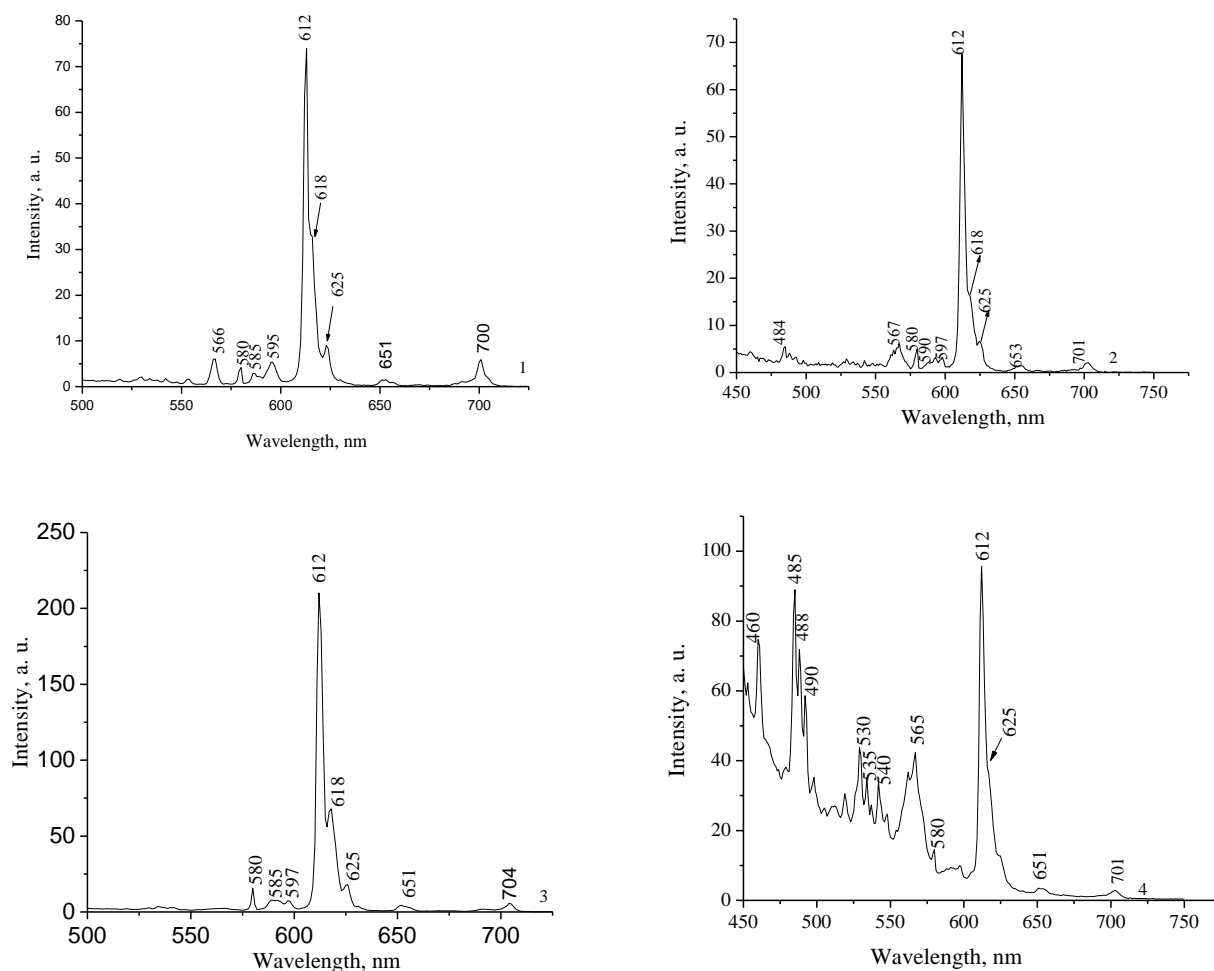
**Термично поведение.** Термичното разрушаване на композитите започва около  $260^\circ\text{C}$  и завършва при  $\sim 650^\circ\text{C}$ . Общият вид на DTA, DTG и TG кривите на композита с вграден  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$  е на практика същият, като на композита с вграден  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ . Единствената разлика е в поведението му до  $280^\circ\text{C}$ . При монолигандния комплекс загубата на маса в първият етап е свързана с ендоефект, докато при смесено-лигандният - с екзоефект. Общата загуба на маса също е около 27 %, колкото при композита с вграден  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ . Поради ниското си съдържание, вграденият комплекс не оказва влияние върху термохимичното поведение на композита. Резултатите потвърждават предположената в литературата формулна единица  $\text{Si}_4\text{O}_5\text{OH}_{5/2}$  за  $\text{SiO}_2$  –матрица без вграден комплекс, за която теоретично очакваната обща загуба на маса е 26,8 %.

**Оптични свойства.** Най-силно интензивният пик в спектъра на възбуждане на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ -композит е отместен към по-дълговълновата област в сравнение с този при

**Таблица 10. Максимуми (nm) в спектрите на възбуждане и емисия на комплексите и съответните композити, в които са вградени\***

Проба	Възбуждане	Емисия
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$ разтворен в диметилформаид)	350	484, 566, 580, 585, 595, 612, 618, 625, 651, 700
Композит с вграден $\text{Eu}(\text{DBM})_3$	372vw, 381vw, 417, 443sh	567, 580, 593, 612, 618, 625, 653, 705
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$ .dpp (твърдо състояние)	355, 362, 386, 400	580, 585, 597, 612, 618, 625, 651, 704
Композит с вграден $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ .dpp	375 vw, 401, 415sh, 443	460, 485, 488, 490, 530, 535, 540, 565, 580, 590, 595, 612, 618, 625, 651, 702

\* vw – много слаба, sh – рамо



**Фиг. 18.** Емисионни спектри на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ .dpp (3) и композити, съдържащи  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (2) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ .dpp (4).

чистия комплекс ( $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ ), като се появява в интервала 390-450 nm с максимум при 417 nm (Таблица 10).

Емисионните спектри на чистите комплекси и на композитите, съдържащи същите комплекси са показани на фиг. 18 и са сравнени в Таблица 10. Спектрите показват типичната емисия на  $\text{Eu}^{3+}$ , усилена от лигандите, т.е. съставът на матрицата не пречи на осъществяване на пренос на заряд между лигандите и  $\text{Eu}^{3+}$ -йони при вграждане на предварително синтезиран комплекс и крайните продукти притежават фотолуминесцентни свойства. Появата на ивица при 443 nm в спектъра на композита, съдържащ  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.dpp}$  може да се припише на специфично взаимодействие между неутралния лиганд с матрицата. Основните ивици, дължащи се на прехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  не са разширени в сравнение със спектъра на чистия комплекс, показвайки подредено обкръжение на  $\text{Eu}^{3+}$  в матрицата. Допълнително доказателство за това е запазването на едноекспоненциалния ход на разпадане на възбуденото състояние на  $\text{Eu}^{3+}$ , съществуващо в комплекса и потвърждаващо наличието само на един тип емисионен център както в комплекса, така и в композита.

Увеличаване на времето на живот на възбуденото състояние при двата комплекса след вграждането им в матриците (от 137 и 326  $\mu\text{s}$  за комплексите  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.dpp}$  до 506 и 527  $\mu\text{s}$  за съдържащите ги композити) се приписва на намаляване на неефективните безизлъчвателни  ${}^5\text{D}_0$  -релаксационни преходи, дължащо се според някои автори на намаляване броя на координираните към лантаноидния йон ОН-групи. Отчитайки ниското съдържание на  $\text{H}_2\text{O}$  в синтезираните от нас и използвани в изследването комплекси, по-вероятно е увеличаването на времето на живот на възбуденото състояние да се обясни с ограничаване вибрациите на лигандите, когато комплексът е вграден в омрежената структура на силициевият гел.

## II. 2. Композити на основата на поли(метилметакрилат)

### II.2.1. Синтез на матрици и отлагане на филми

Приложени са два подхода за синтез на този тип матрици: получаване на полимера чрез полимеризация на мономерния метилметакрилат (**ММА**) в присъствие на оптически активния комплекс и при използване на разтвор на готов полимер (**PMMA**), в който се внася комплекса и се отстранява разтворителя.

**Синтез чрез полимеризация на мономер.** Приложен е описан в литературата метод при използване на бензоилов пероксид като катализатор на полимеризацията (3 mg/5,3  $\text{cm}^3$  метилметакрилат). Комплексът се внася под формата на разтвор в диметилформамид (0,038  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Полимеризацията се извършва при нагриване в продължение на 30 min при 80  $^\circ\text{C}$ . След стареене (12 h) при 50  $^\circ\text{C}$  са нанесени филми чрез изтегляне и спрей-пиролиза. Съдържанието на комплекса в крайния продукт е 1 %. Мембрани (съдържащи 1,5 % комплекс) с дебелина до 2 mm са получени чрез отливане в съд от Teflon® след стареене на зола в продължение на 24 h.

**Синтез от полимер.** Към разтвор на поли(метилметакрилат) в хлороформ (0,067  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) се добавя разтвор на  $\text{Ru}(\text{dpp})$  или европиев  $\beta$ -дикетонат в същия разтворител (0,2 g /5  $\text{cm}^3$ ) и се разбъркват с помощта на електромагнитна бъркалка 30 min при стайна температура. Филмите се нанасят чрез изтегляне непосредствено след края на разбъркването. Мембрана се получава след стареене в продължение на 1 h при стайна температура. Концентрацията на комплекса в крайния продукт е 1 %.

Филмите са получени чрез метода на потапяне и изтегляне при скорост 0,4 mm/s или чрез спрей-пиролиза при използване на разтвор на ММА. Изпръскването е извършено с пулверизатор с диаметър на дюзата 0,8 mm под ъгъл 45  $^\circ$  на разстояние

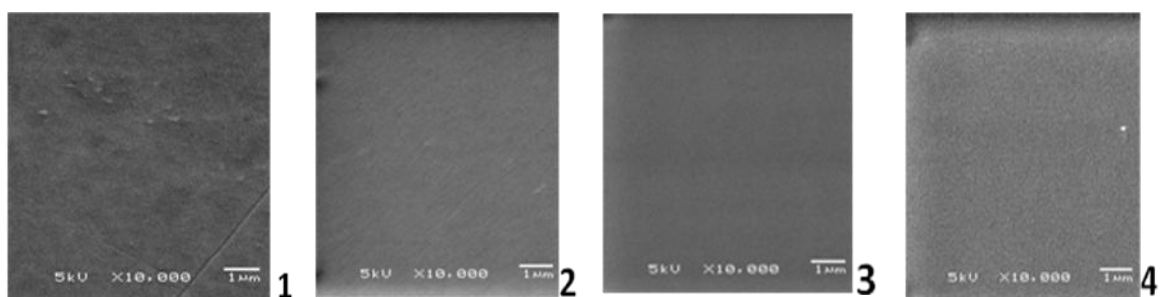
20 cm от повърхността на подложката при използване на въздух като газ-носител. Температурата на подложката е варирана в интервала 50-70 °C. Пулверизациите се провеждат в продължение на 15 s през интервали от 30 min.

Мембрани (дебелина 1-2 mm) са отляти в съд от Teflon®. Филмите и мембраната са сушени при 50 °C в продължение на 24 h.

### II.2.2. Морфология на филмите

Резултати от изследване на получените филми чрез сканираща електронна и атомно силова микроскопии са показани на фиг. 19-21, а данните за тяхната неравност и външен вид са обобщени в Таблица 11. Филмите са хомогенни, без пукнатини, с типична дебелина 200 nm. Не се наблюдава микрокристализация на или образуване на агрегати от вградения комплекс. Качественият тест за определяне на адхезия показва, че филми с дебелина над 400-500 nm нямат добра адхезия към микроскопско стъкло.

Вградени са няколко типа  $\beta$ -дикетонати на европий.



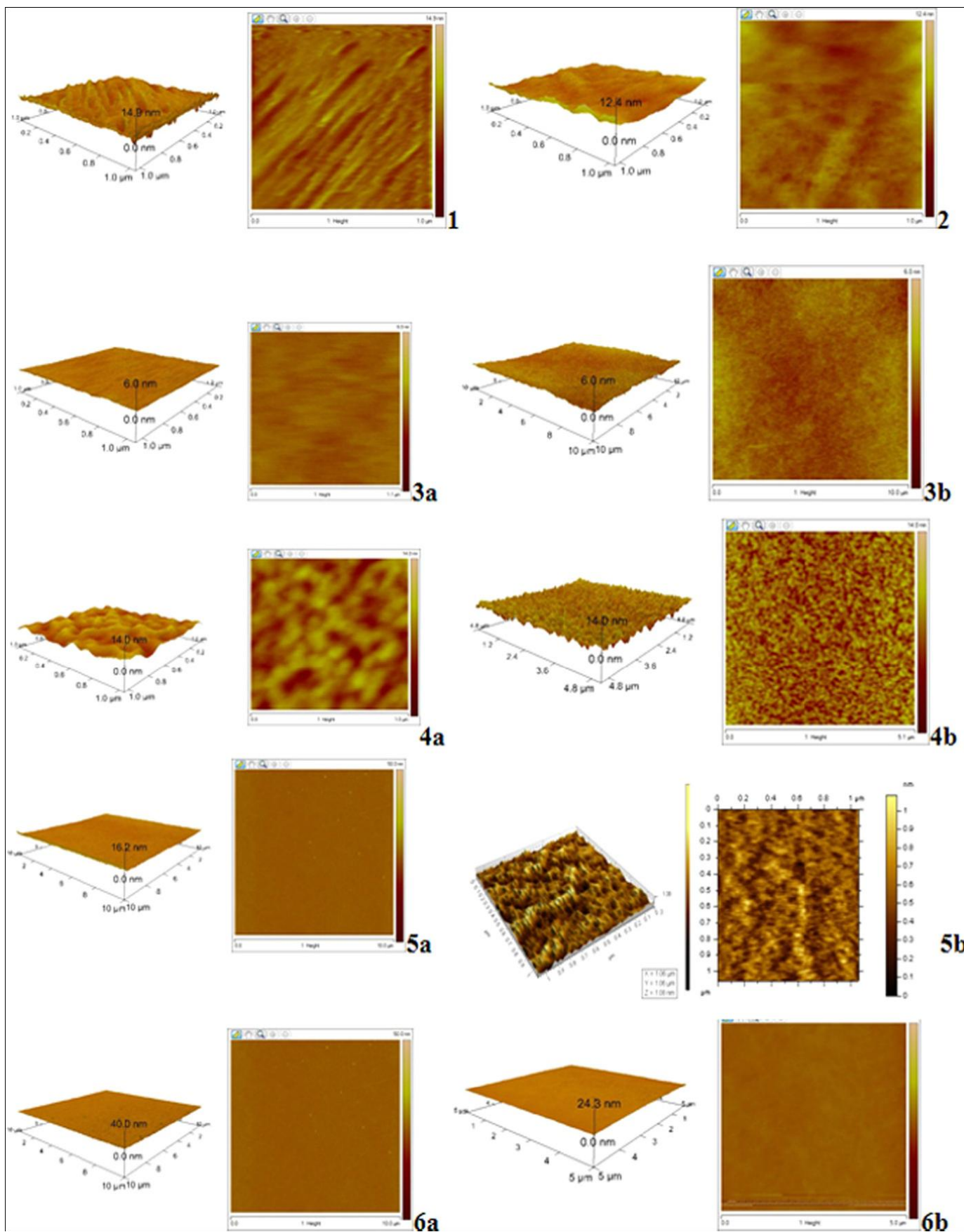
**Фиг. 19.** SEM снимки на филми, получени чрез метода на потапяне и изтегляне, с вградени комплекси:  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1,2) и  $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{.phen}$  (3, 4) в ММА (1, 3) и РММА (2, 4); правата линия на (1) е дефект на микроскопското стъкло.

Изследването изяви влиянието на следните фактори върху морфологията на получените филми:

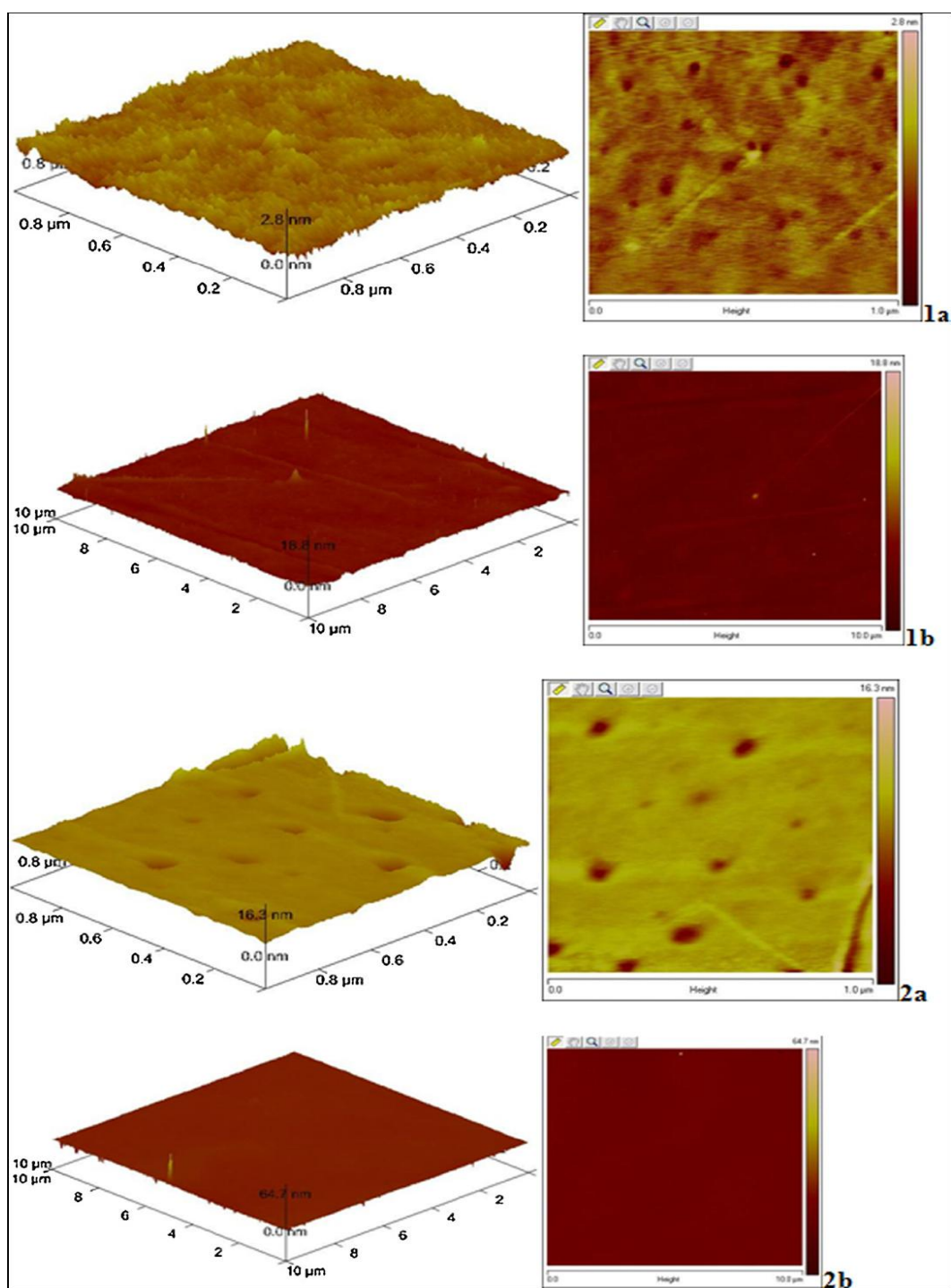
- **Химична природа на лигандите и ко-лигандите.** Филмите, съдържащи  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{.phen}$ , нанесени чрез изтегляне имат верижна структура, вероятно дължаща се на формиране на вериги от РММА. Присъствието на обемистите лиганди **dpp** нарушава тази структура. Усложняването на молекулната структура на лигандите и ко-лигандите води до увеличаване на неравността на филмите, получени от мономер.

- **Метод на нанасяне на филмите.** Прилагането на спрей-пиролиза обуславя слаба тенденция към намаляване на грапавостта на филмите, получени от мономер. Това се дължи на ограничената възможност за образуване на дълги полимерни вериги при този начин на отлагане на филмите

- **Метод за получаване на матрицата.** Филмите, получени от разтвор на полимер са гладки, плътни с морфологични зърна с диаметър 20 nm. Използване на разтвор с по-висока концентрация от посочената по-горе води до увеличаване на неравността на филмите. Филмите, съдържащи  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , получени от мономер са по-неравномерни в сравнение с получените от разтвор на полимер, вероятно поради частична деструкция на по-нестабилния комплекс при полимеризацията. Такъв ефект не се наблюдава при филмите, съдържащи по-стабилните комплекси на теноилтрифлуорацетона. Обратно, тези филми, получени от мономер са с по-плътни и гладки.



**Фиг. 20.** AFM снимки на филми с вградени Eu-комплекси, получени чрез потапяне и изтегляне от разтвори на мономер:  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1),  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (спрей-пиролиза, 2),  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{-phen}$  (3),  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{-dpp}$  (4),  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-phen}$  (5),  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-dpp}$  (6).



**Фиг. 21.** AFM снимки на филми с вградени Eu-комплекси, получени чрез потапяне и изтегляне от разтвори на полимер:  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  (1),  $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{phen}$  (2).

**Таблица 14. Резултати от сканираща електронна и атомна-силова микроскопия за изясняване морфологията на филмите**

Комплекс	Матрица, на основата на	AFM		
		Сканирана област, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	Грапавина, nm	Външен вид
Eu(DBM) <sub>3</sub>	MMA	1	15	Хомогенна повърхност, верижна структура
	PMMA	1	3	Хомогенна повърхност, морфологични зърна с размер около 20 nm
		10	19	Хомогенна повърхност, плътен, на няколко места се получили остри пикове
Eu(DBM) <sub>3</sub> , спрей-пиролиза	MMA	1	12	Верижна структура
Eu(DBM) <sub>3</sub> .Phen	MMA	1	6	Хомогенна повърхност, верижна структура
		10	6	
Eu(DBM) <sub>3</sub> .dpp	MMA	1	14	Увеличава се специфичната повърхност, морфологични зърна с размер ~100 nm
		5	14	
Eu(TTA) <sub>3</sub> .Phen	MMA	2	8	Много гладък, порест ( $\phi \sim 50$ nm), колонна структура
		10	16	
	PMMA	1	16	Плътен, ясно оформени морфологични зърна и пори, 20-80 nm в диаметър
		10	64	Плътен, ясно оформени морфологични зърна
Eu(TTA) <sub>3</sub> .dpp	MMA	5	24	Плътен, ясно оформени морфологични зърна
		10	40	

### II.2.2. Флуоресцентни свойства на филмите

**Спектри на възбуждане и емисия.** Вграждането на Eu(DBM)<sub>3</sub> и производните му, както и на Eu(TTA)<sub>3</sub>.phen във филми/мембрани, получени от **MMA** или **PMMA**, води до някои промени в спектрите на възбуждане на комплексите, но не води до значителни различия в емисионните спектри, обусловени от двата типа матрици (Фиг. 22, Таблица 15). По-детайлното разглеждане на емисионните спектри разкрива някои особености в спектрите на получените из разтвор на мономер образци:

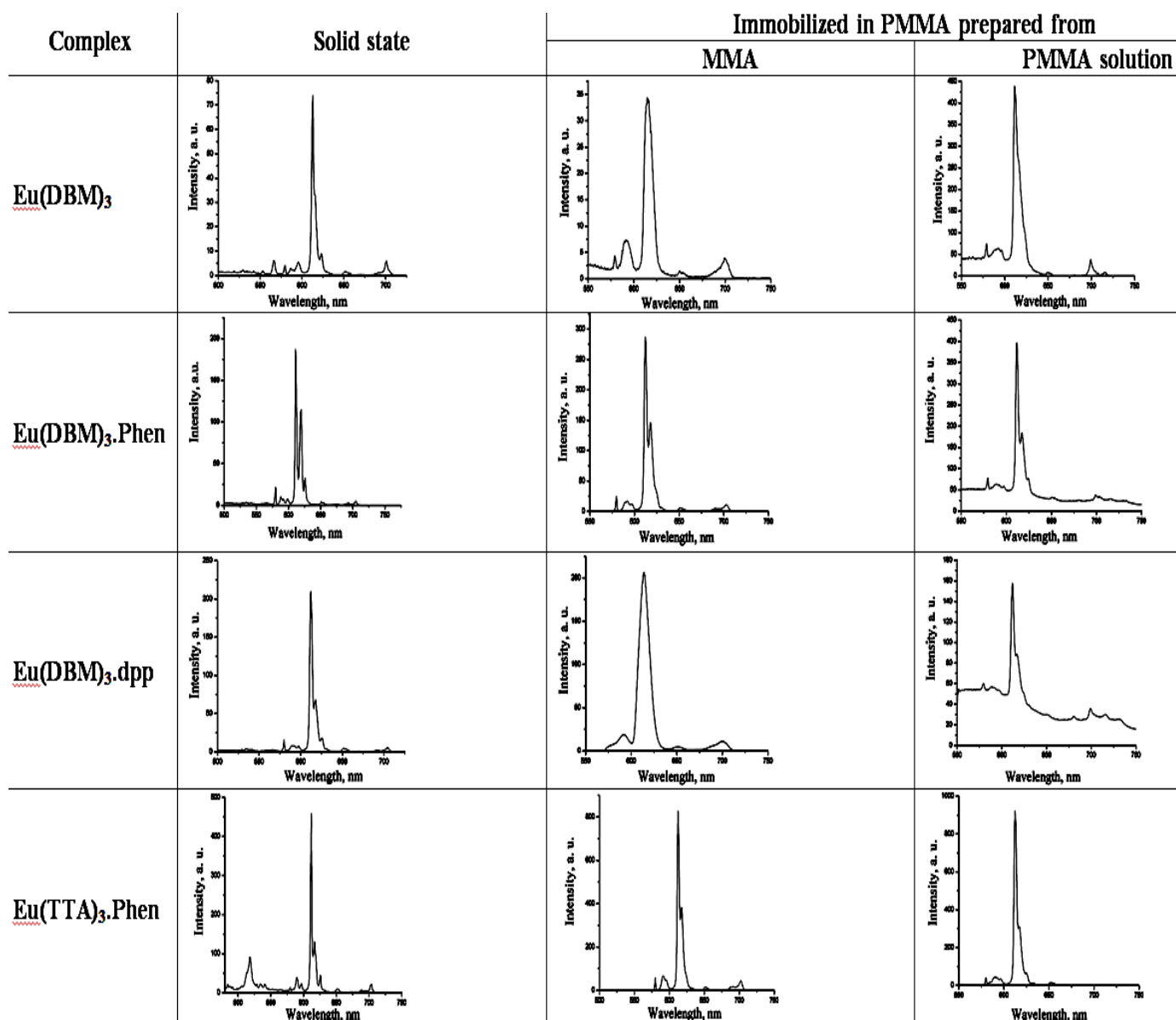
- Значителното разширяване на ивиците в емисионните спектри (особено в спектъра на Eu(DBM)<sub>3</sub>.phen) предполагат протичане на взаимодействие между комплекса и матрицата едновременно с полимеризацията на мономера. Както може да се очаква, ефектът е по-силно изразен в случая на по-малко химично и термично стабилния Eu(DBM)<sub>3</sub>.

- Емисионният интензитет на този тип филми е по-нисък, което се дължи на частично разрушаване на комплекса. Отчитайки по-ниската химична и термична стабилност на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , е разбираем значителният спад на интензитета (с коефициент 13). За по-стабилният  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  този коефициент е само 1,5, за  $\text{Eu}(\text{TТА})_3.\text{Phen}$ , намалението е с ~25 %, като интензитет на филмите с този комплекс е два пъти по-голям от този на филмите, съдържащи лиганди от **HDBM**. При количествената оценка на тези данни трябва да се отчете, че в получените от мономер филми концентрацията на комплексите е съответно 1,5 %, докато в получените от полимер - 1 %.

**Таблица 15. Максимуми (nm) в спектрите на възбуждане и емисия и време на живот на изследваните комплекси, снети на в твърдо състояние и вградени в матрици от поли(метилметакрилат).**

Комплекс	Матрица, получена от	Спектър на		Време на живот, $\mu\text{s}$
		възбуждане	емисия	
$\text{Eu}(\text{DBM})_3$	-	356, 374, 418, 443	566, 580, 585, 595, 612, 618, 625, 651, 700	137
	ММА	336, 355, 370	578, 591, 615, 650, 700	214
	PMMA	350, 355, 362, 370, 377, 380	580, 585, 595, 612, 618, 625, 650, 700	265
$\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{Phen}$	-	265, 300, 325, 343, 397, 415	580, 585, 590, 597, 612, 618, 625, 650, 655, 695, 704	363
	ММА	350, 390	580, 590, 597, 612, 618, 625, 650, 690, 702	477
	PMMA	345, 360, 377	579, 588, 597, 612, 618, 625, 651, 698, 703	530
$\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$	-	355, 361, 388, 400	580, 585, 597, 612, 618, 625, 651, 704	326
	ММА	315, 345, 365, 385, 391	580, 588, 596, 612, 618, 625, 651, 700, 703	464
	PMMA	360, 365, 370, 375, 380, 385	580, 590, 597, 612, 618, 625, 680, 700, 715	515
$\text{Eu}(\text{TТА})_3.\text{Phen}$	-	344, 377, 393	573, 592, 612, 618, 625, 650, 701	760
	ММА	275, 335, 374	579, 591, 612, 618, 652, 702	556
	PMMA	309, 340, 360	579, 591, 612, 617, 625, 652	629





Фиг. 22. Емисионни спектри на изследваните комплекси в твърдо състояние и вградени в матрици от поли(метилметакрилат).

**Време на живот на възбуденото състояние.** Времето на живот на възбуденото състояние. (Таблица 15) със задоволителна точност може да се опише чрез експоненти от първи ред, което е доказателство за наличие на един емисионен център във всички изследвани комплекси, т.е. равномерно обкръжение на  $\text{Eu}^{3+}$ -йони. Получените стойности за вградените  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$  са по-високи, отколкото тези на свободните комплекси в твърдо състояние. Подобен ефект е описан в литературата за  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{phen}$ ,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$ , вградени в зол-гел получени матрици. Най-вероятното предложено обяснение на този ефект е ограничаване на вибрациите на лиганда при вграждане на комплекса в твърдата структура на матрицата. Хомогенното разпределение на комплексът в матрицата и липсата на агрегати (тяхната отрицателна роля върху времето на живот е свързана в предишни работи с концентрационно самогасене на хромофора), видни от изследваната морфология на филмите, също имат позитивен ефект върху времето на живот на възбуденото състояние при вграждане на съответните комплекси.

**Отклик спрямо кислород.** Липсата на отклик спрямо концентрацията на кислород е важна предпоставка за приложението на изследваните филми като активни компоненти в температурните сензори. Литературните данни съдържат противоречия в това отношение. Съобщава се за нечувствителност на европиевите теноилтрифлуорацетонати спрямо кислорода. Amao et al. [9], обаче, намират зависимост на емисионния интензитет на  $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{.phen}$ , вграден в полистирен-трифлуоретилметакрилатен филм от количеството кислород в газова фаза, макар стойността на получената константа на Stern–Volmer да е много ниска. Получените от нас експериментални резултати показват, че комплексите на европий с ТТА, вградени в полиметилметакрилатна матрица нямат кислородна чувствителност.

### II. 3. Композити на основата на хибридна матрица „ $\text{SiO}_2$ – полиестер”

Изследваната от нас матрица не е описана в литературата. Поради това предпочетохме опитите с нея да се проведат с оптически активен комплекс, чито качества са добре проучени и се е утвърдил като компонент на оптични кислородни сензори.

#### II.3.1. Методи за синтез на матрицата и отлагане на филми

Синтезът на хибридната матрица е осъществен по няколко варианта на предложена от нас методика, основана на взаимодействие между **TEOS**, лимонена киселина (**CA**) и етиленгликол (**EG**) в различни молни отношения в присъствие на оптически активния комплекс в среда от етанол. Чрез вариране на отношението **TEOS**/етанол са осигурени условия, при които концентрацията на комплекса в крайния продукт да е 2 % при различни съотношения **TEOS:CA:EG** в изходния разтвор.

**А) Синтез чрез едновременна естерификация и киселинно катализирана хидролиза.** Претеглено количество **CA** се разтваря в определен обем етанол и при разбъркване се добавя **EG**. След 15 min се добавя на капки **TEOS** до достигане на желаното молно съотношение **TEOS:CA:EG:EtOH**. Добавя се **HCl** (0,1 M) до стойност на  $\text{pH} = 2$ . Добавя се разтвор на **Rudpp** (обикновено 0,014 g/ml) до достигане на крайна концентрация на комплекса в зола 2,5 g/dm<sup>3</sup> (стойността е подбрана на основата на литературни данни).

**Б) Синтез чрез едновременна естерификация и неутрална хидролиза.** Синтезът се провежда по описаната по-горе процедура без добавяне на **HCl**.

**В) Синтез чрез предварителна частична естерификация и последваща хидролиза.** Претеглено количество **CA** се разтваря в определен обем **EG** при 90 °C при разбъркване на електромагнитна бъркалка. След 5-8 min вискозитетът на разтвора значително се повишава. Добавят се на капки етанол и **TEOS**, толкова, че да се достигне желаното молно съотношение на компонентите **TEOS, CA, EG, EtOH**. Комплексът **Rudpp** се добавя последен под формата на етанолов разтвор.

**Отлагане на филми.** Филмите са нанасяни чрез методите на въртене, потапяне и изтегляне и спрей-пиролиза. Условиата на нанасяне и използваните подложки са показани в Таблица 16. Спрей-пиролизата е проведена при условията, посочени в раздел II.2.1. Интервалът между отделните пулверизации варира между 1 и 5 h в зависимост от състава на хибридният зол. Установено е, че оптималното време за изчакване е 2 h (при нанасяне на два слоя) за зол с молно съотношение на компонентите **TEOS:CA:EG = 4:1:1** и 3 h (при пет слоя) за зол със състав **TEOS:CA:EG = 1:1:2**.

Мембрани с дебелина до 1 mm са описани в предишните параграфи.

[9] Y. Amao, I. Okura, T. Miyashita. Chem. Lett. 8 (2000) 934.

### II.3.2. ИЧ и ЯМР спектрални характеристик на матрицата

Получените филми чрез метода на потапяне и изтегляне и спрей-пиролиза, както и мембрани са визуално хомогенни, без пукнатини и имат задоволителна адхезия към подложката. Нанесените чрез метода на въртене филми са неравномерни, нямат значителен отклик спрямо кислород и опитите с тях са преустановени.

**ИЧ спектрални данни.** ИЧ-спектрите на матриците без вграден комплекс, синтезирани по описания в параграф II.3.1 метод, са сравнени със спектрите на матрица на основата на SiO<sub>2</sub> и на продукта на взаимодействие между СА и EG (молно отношение СА:EG = 1:2,5), сушен при 40 °С (Таблица 17). Абсорбционната ивица с максимум около 3440 cm<sup>-1</sup> се отнася към трептения на ОН-групи, които са в структурата на СА, EG и хидролизирания TEOS. Наличието на вода се потвърждава от ивицата при 1635/1643 cm<sup>-1</sup>. Протичането на естерификация се доказва от ивиците при 1730 – 1735 cm<sup>-1</sup> и 1196 – 1205 cm<sup>-1</sup>, които се появяват в резултат на взаимодействието

**Таблица 16. Условия на нанасяне на филми от хибридна матрица**

Метод на нанасяне (обороты/ скорост на изтегляне)	Подложка	Начин на приготвяне на изходния зол	Молно съотношение TEOS:СА:EG	Време на стареене на изходния зол, h	Време на изпърскване/ въртене, s	Време на ултразвукова обработка, min
Чрез въртене (2000 min <sup>-1</sup> )	Полиран кварц	§ II.3.1.Б	1:2:2	2	30	40
Спрей-пиролиза	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -керамика, полирано или матирано микроскопско стъкло	§ II.3.1.А.	1:1:2 4:1:1		2-3	40
Чрез потапяне и изтегляне (0.3-1.0 mm/s)	Полирано микроскопско стъкло	§ II.3.1.А.	4:1:1	7	-	15
			4:1:2			
		§ II.3.1.Б.	4:2:1			
			4:1:2			
			4:1:1			
			2:1:2			
§ II.3.1.В.	1:2:2					
4:1:1						
Чрез отливане	Teflon®	§ II.3.1.А.	4:1:2	5	-	15

**Таблица 17. Ивици (cm<sup>-1</sup>) в ИЧ спектрите на SiO<sub>2</sub>, хибридни матрици и системи СА-EG нагрявани при 40 °С**

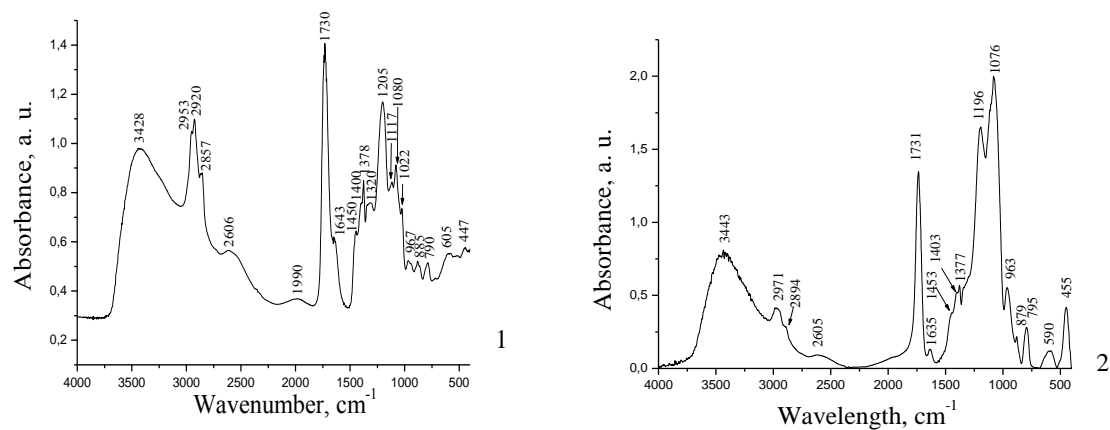
Ивица	SiO <sub>2</sub> матрица	СА-EG	Хибридна матрица	Ивица	SiO <sub>2</sub> матрица	СА-EG	Хибридна матрица
ОН	3436	3360	3443	ν (C-O) (EG)		1088	1080
	2930	2939	2920-2971	Si-O-Si	1074		1076
	2830	2878	2853-2894	C-O (EG)		1040	
ν(C=O) (естер, адукт)		1725	1730-1735	Si-OH	942		967-971
H <sub>2</sub> O	1660	1635	1635-1643			878	879-885
			1450-1465	Si-O-Si	793	786	790-795
δ(OH)		1400	1400-1405		575	588	588-605
	1375		1371-1378			527	
ν(C-O) (естер)		1195	1196-1205	Si-O-Si	455		447-455
Si-O(C)	1159						

между лимонена киселина и етиленгликол. Ивицата при  $1088\text{ cm}^{-1}$  (характеристична за симетричното трептене на връзката C-O в **EG**) се припокрива със силно интензивната ивица при  $1076\text{ cm}^{-1}$ , характерна за асиметричното трептене на връзката Si-O-Si.

В пробите с ниско съдържание на **TEOS** се проявява комплексна (сложна) ивица около  $1080\text{ cm}^{-1}$ , показваща преобладаване на ивицата, характеристична за трептенията на връзките в **EG** в тази спектрална област. Позицията на  $\nu(\text{C}=\text{O})$  предполага наслагване на ивиците за адукт **CA-EG** ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) и за естерна група ( $1747\text{ cm}^{-1}$ ).

Ивиците при  $455\text{ cm}^{-1}$ ,  $793\text{ cm}^{-1}$  и  $963\text{ cm}^{-1}$  се отнасят съответно към вибрационните и равнинни трептения на връзките Si-O-Si и към трептенията на връзката Si-OH. Абсорбционната ивица за връзката Si-O(C) при  $1150\text{ cm}^{-1}$ , която може да се дължи на наличие на нехидролизирал **TEOS** в системата, както и на протекла естерификация между SiOH и **CA**, се наблюдава само като слабо изразена асиметрия на ивицата при  $1076\text{ cm}^{-1}$  и като ниско интензивна ивица в пробите с високо молно съотношение на **CA/TEOS**, отместена към по-малките дължини на вълните ( $1117 - 1127\text{ cm}^{-1}$ ).

В спектрите на изследваните пробите с високо съдържание на **TEOS** (Фиг. 23.2) се появява ивица при  $1076\text{ cm}^{-1}$ , приписвана на  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  в тетрамери. В същото време тази ивица не се появява в пробите с високо съдържание на **CA** и **EG** (Фиг. 23.1). Ивицата при  $1088\text{ cm}^{-1}$ , дължаща се на **EG**, е отместена при  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Отношението на ивиците при  $1735\text{ cm}^{-1}$  (взето като критерий за протичане на естерификация) и тази при  $1076-1080\text{ cm}^{-1}$  (мярка за формиране на Si-O-Si мрежи и наличие на нереагирал етиленгликол) се увеличава с намаляване съдържанието на **TEOS** в хибридният гел.



Фиг. 23. ИЧ спектри на хибриден гел с молно отношение **TEOS:CA:EG** = 1:3:2 (1), 2:1: 1 (2).

**ЯМР спектрални данни.** Направеният ЯМР анализ (Фиг. 24) категорично доказва протичане на естерификация. В чистата **CA**  $^1\text{H}$  сигнал се наблюдава при 2,90 и 3,08 ppm. Отместването към по-високо честотни полета е доказателство за образуване на връзка между Si и киселината и формиране на  $\text{COOSi}$  групи вместо  $\text{COOH}$ . Естерификацията между **CA** и **EG** се доказва от отместванията при 3,8-3,9; 4,22-4,27 и

61,8-67,2 ppm за фрагментите  $-\text{OCH}_2-$  и  $-\text{CH}_2\text{OH}$  на EG. Сравняването на интензитетите на сигналите за  $\text{CH}_2$  в CA (4 протона) и този за естерната група (3,85-3,93 ppm, 2 протона) води до извода, че 2 mol EG са свързани с 1 mol CA. От количествените данни за интензитета на протонните сигнали може да се каже, че съдържанието на  $-\text{OCH}_2-$  е  $\sim 3$  пъти по-високо, отколкото това на  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Този факт предполага протичане на двойна естерификация на EG, което води до образуване на вериги.

Отместването при 62,87 ppm в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектъра (близко до цитираното по-горе 61,8 ppm) е свързано с отместване в областта 4,07-4,19 ppm в протонния спектър. Ние считаме, че тези сигнали се дължат на вериги  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , резултат на естерификация между TEOS или хидролизирал TEOS и EG.

Предполагаемата формулна единица, изграждаща матрица на основата на  $\text{SiO}_2$  бе спомената в раздел II. 1. 2. Хибридна структура ще зависи от протеклите взаимодействия TEOS-CA, CA-EG и TEOS-EG като получените естери могат да се свържат по различни начини в зависимост от молното съотношение на трите компонента в изходният зол. ИЧ спектрите не показват наличие на протонирани  $-\text{COOH}$  групи. Ако е така, то е очевидно, че когато молното отношение CA : EG  $> \frac{1}{2}$ , заедно с образуваните Si-O-Si мрежи, е възможно формиране на различни триизмерни O-Si-O-C-O- структури. Възможността за разклоняване на веригите нараства с увеличаване на разликата  $n(\text{CA}) - n(\text{EG})$  и намалява с количеството  $n(\text{TEOS})$  ( $n$  – молове). Тогава броят N за възможните разклонения ще се изчислява от уравнението  $N = 4/n(\text{TEOS})[2n(\text{CA})-n(\text{EG})]$ .

### II.3.3. Морфология на филмите

Част от резултатите от изследването чрез флуоресцентна, сканираща електронна и атомно-силова микроскопии на морфологията на отложените филми са показани на Фиг. 25. Изявява се влиянието на следните фактори: (i) състав на зола, като определящо е количеството EG (спрямо сумата TEOS + CA); (ii) метод на синтез на зола, киселинната хидролиза води до отлагане на плътен филм с верижна структура; (iii) начин на нанасяне на филма: спрей-пиролизата води до получаване на по-плътен и хомогенен филм, отколкото нанесения чрез метода на потапяне и изтегляне; (iv) скорост на изтегляне на нанесените чрез метода на потапяне и изтегляне филми: по-дебелите филми (получени при скорост на изтегляне 1 mm/s) притежават гладка повърхност, подобна на филмите, получени от зол, съдържащ само TEOS. По-тънките филми (получени при скорост на изтегляне 0,4 mm/s) имат верижна структура.

Предимство на изследваната матрица в сравнение с тази на основата на  $\text{SiO}_2$  е отсъствието на микрокристализация на вградения Ru-комплекс, дори и без прилагане на ултразвукова обработка.

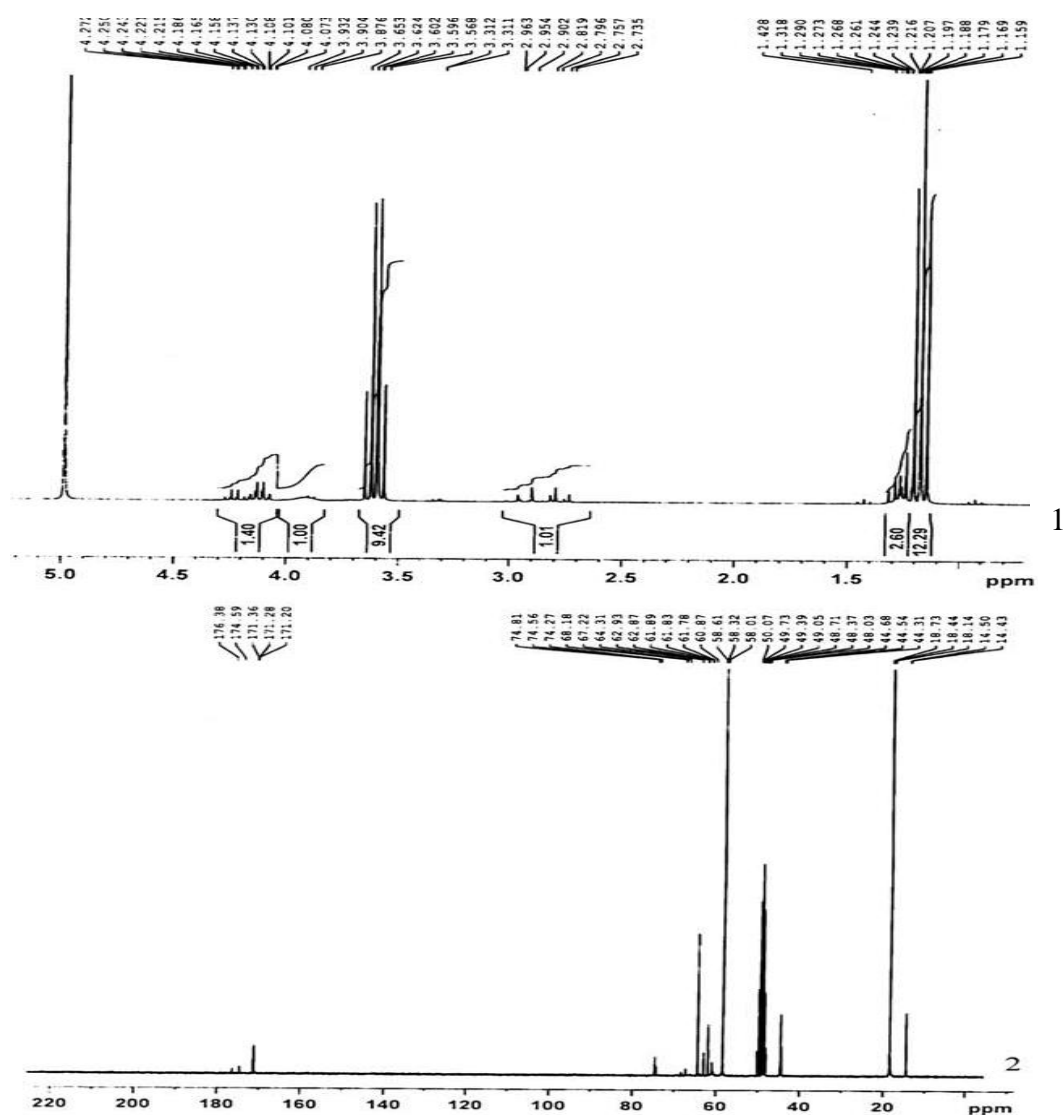
### II.3.4. Флуоресцентни свойства

Вграждането на комплексите в изследваните филми не променя техните флуоресцентни свойства. Съставът на матрицата (съотношението TEOS:CA:EG) не влияе върху позициите на максимумите в спектрите на възбуждане (максимум при 440 nm) и емисия (максимум при 610 nm). Предварителната естерификация в процеса на синтез на матрицата води до оширяване на емисионният пик, което предполага слабо взаимодействие между комплекса и матрицата. Интензитетът на емисия за различни области остава постоянен във времето; след период на стабилизиране 150 s изменението е в рамките на  $\sim 1.8\%$ .

### II.3.5. Отклик спрямо кислород

Фотолуминесцентният отклик на филмите в газова среда е измерен със специално конструирана за целта апаратура [10], позволяваща създаването на атмосфера с контролиран състав. Определянето на разтворен в течности  $O_2$  и извършено с флуоресцентен спектрометър Cary Eclipse (Varian). Обезкислородена вода е получена чрез барбутиране на много чист  $N_2$  за 90 min през предварително кипяна 20 min вода, поставена в затворен съд с хидравличен затвор, и наситена с кислород - чрез барбутиране на  $O_2$  за 50 min през леденостудена вода, поставена в същия съд. Съдържанието на  $O_2$  е следено чрез търговски достъпни оксиметри.

Типична за получените образци зависимост на Stern-Volmer е показана на фиг. 26. Влиянието на методите на получаване на зола и нанасяне на филмите върху константа на Stern-Volmer ( $K_{SV}$ ), гасенето и границата на определяне на кислород в газова фаза за някои от филмите може да се проследи от данните в Таблица 18.

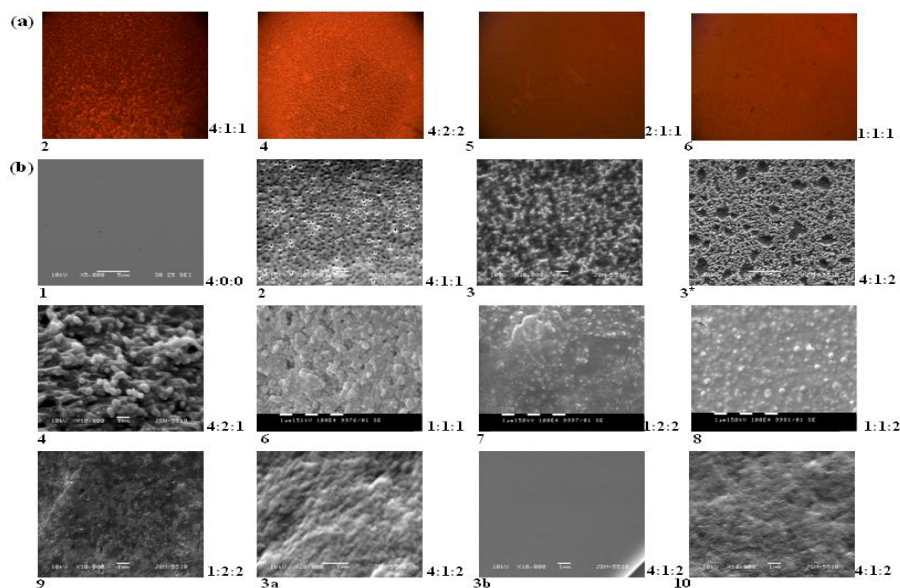


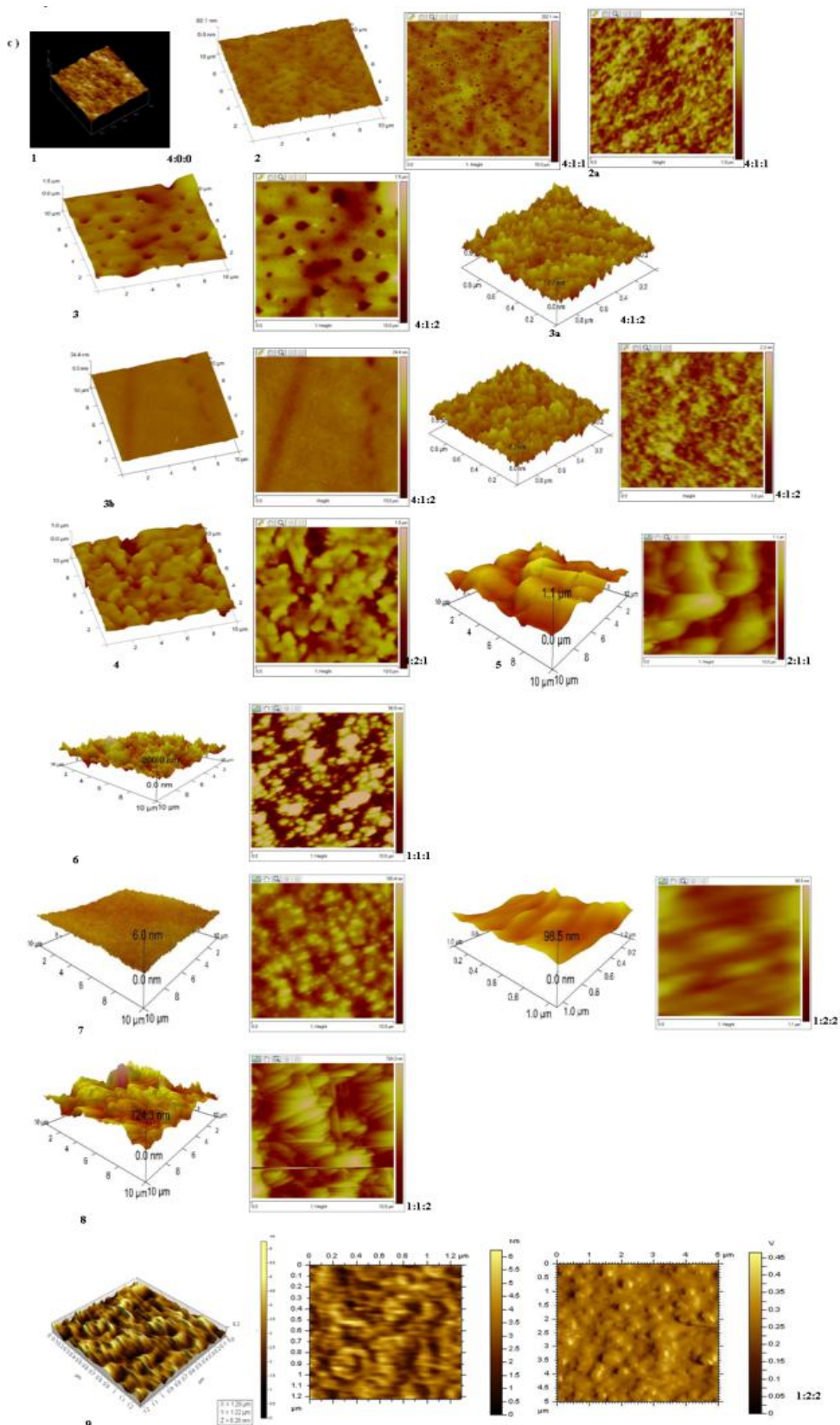
Фиг. 24.  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектри на гел с молно отношение  $TEOS : CA : EG = 4 : 1 : 2$ .

[10] Anastasova, S., M. Milanova, S. Rangelov, D.Todorovsky. *J. Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4909–4916.

Границата на определяне на кислорода е оценена като концентрация на кислород, предизвикваща флуоресцентен сигнал, равен на  $I_0$  (или  $I_{oxy}$ ) / [ $I_0$  (или  $I_{oxy}$ ) -  $3\sigma$ ], където  $\sigma$  е средно квадратично отклонение. Последното е определено чрез 5 последователни измервания на един и същи филм в газова смес с постоянен състав, като апаратурата се изключва и се изчаква 15 min преди включване. Получената стойност е в границите 0,2 % (0 % O<sub>2</sub>) – 1,2 % (100 % O<sub>2</sub>); използвана е стойност 1 % за изчисляване на границата на определяне в горното уравнение. Средното квадратично отклонение (изчислено при 5 паралелни измервания на разтворен във вода кислород, съдържаща 6.10<sup>-4</sup> % O<sub>2</sub>), е 0,7 %. Гасенето се определя по предложена в литературата зависимост  $Q = (I - I_{oxy})/I$ , където  $I$  – емисионен интензитет в отсъствие на O<sub>2</sub> или в напълно обезкислородена вода,  $I_{oxy}$  същото в газова среда от O<sub>2</sub> или наситена на кислород вода.

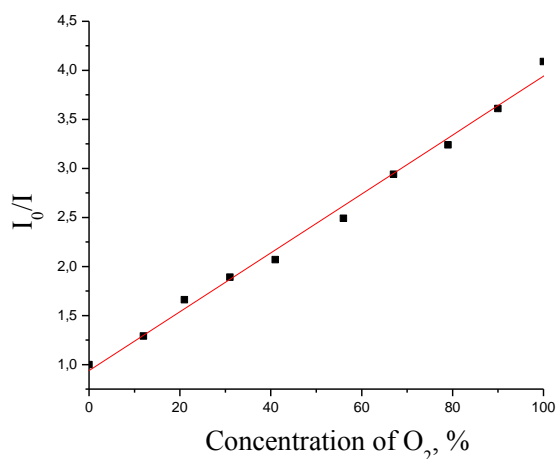
Върху отклика на филмите спрямо кислород оказват влияние няколко фактора: (i) *Молното съотношение на компонентите TEOS:CA:EG в зола.* (ii) *Методът на хидролиза:* филмите, отложени от зол, получен при неутрална хидролиза имат отклик спрямо кислород само, когато съставът му отговаря на изискването  $n(\text{TEOS}) \geq n(\text{CA} + \text{EG})$ . Киселинната хидролиза осигурява задоволителни резултати в доста по-широк интервал на вариране на съотношението на компонентите в изходния зол (експерименти **7, 9, 13**, Таблица **18**). Предварителна естерификация между **CA** и **EG** (при молно съотношение TEOS:CA:EG = 4:1:1) при условия на неутрална хидролиза няма положителен ефект върху стойността на константата на Stern-Volmer (експерименти **3, 6**, Таблица **18**). Опитите при неутрална хидролиза целяха проверка на възможността получаването на матрицата да се извърши в неутрална среда, което би дало възможност за вграждане на чувствителни към киселинността на средата комплекси. Очевидно е, че резултатите не са обнадеждаващи. (iii) *Методът на нанасяне на филмите:* нанесените чрез спрей-пиролиза филми показват тенденция към по-малка стойност на константата на Stern-Volmer (експерименти **7, 15**, молно съотношение TEOS:CA:EG = 4:1:1); (iv) *Дебелина на филмите.* По-високата скорост на изтегляне при прилагане на метода на потапяне и изтегляне води до получаване на по-дебели филми и до експоненциално намаляване на стойността на константата на Stern-Volmer (филми **9-12**, Таблица **18**; фиг. **27**). Мембрани с дебелина >1 mm, (експеримент **13**, Таблица **18**) показват по-висока чувствителност, запазвайки много добра линейност на зависимостта на Stern-Volmer.





**Фиг. 25.** Флуоресцентно-микроскопски,  $\times 160$  (a), SEM (b) и AFM (c) снимки на филми върху микроскопско стъкло, нанесени чрез: потапяне-изтегляне (1, 2, 2a, 3, 3a, 4–8), спрей-пиролиза (9) от зол, получен по метод П.3.1.Б (1–9) или П.3.1.А (2a, 3a, 3b) при скорост на изтегляне,  $\text{mm/s}$ : 0.4 (1–8, 3b) и 1 (2a, 3a). Показано е молното отношение TEOS:CA:EG.





**Фиг. 26.** Зависимост на Stern-Volmer за филм, получен чрез потапяне и изтегляне (0,4 mm/s) от зол с молно отношение TEOS:CA:EG = 4:1:1, подложен на ултразвукова обработка.

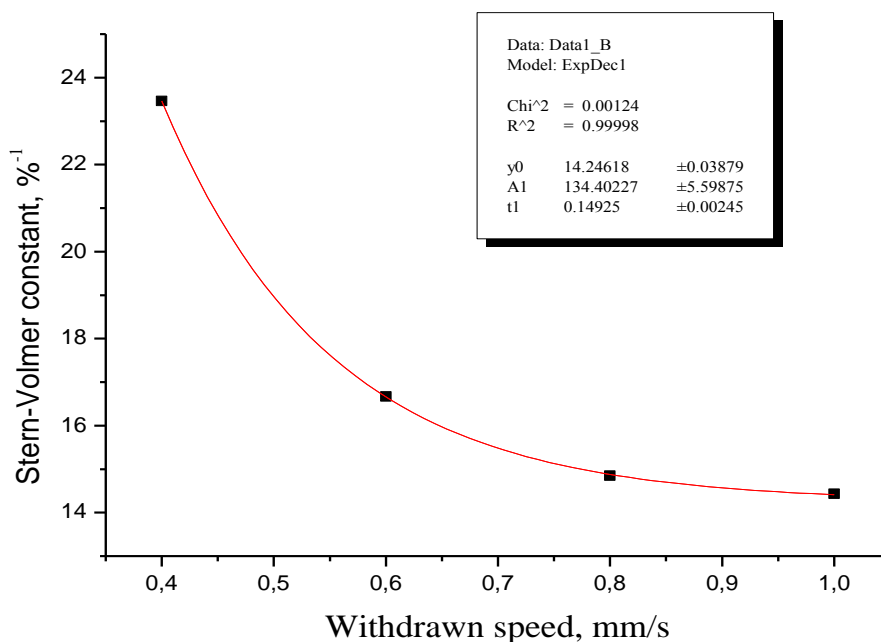
**Таблица 18.** Константа на Stern-Volmer ( $K_{SV}$ ), гасене и граница на определяне на кислород в газова фаза за някои от филмите.

№	Метод на нанасяне	Скорост на изтегляне, mm/s	Начин на приготвяне на зола <sup>1</sup>	Молно съотношение TEOS:CA:EG	$K_{SV} \cdot 10^{-3}$	Корелационен коефициент	Гасене, %	Граница на откриване, %		
1	Потапяне и изтегляне	0.4	П.3.1.Б.	4:2:1	(0,67±0,01)	0,973	7			
2				4:1:2	(1,69±0,03)	0,978	18	10		
3				4:1:1	(1,64±0,03)	0,986	15	12		
4				2:1:2	(<0.1)					
5				1:2:2	(<0.1)					
6		П.3.1.В.			(0,96±0,02)	0,997	11			
7		П.3.1.А.	0.6	4:1:1		(30,0±0,6)	0,995	76	0.5	
8						(19,8 <sup>2</sup> ±0,4)	0,982	68	0,5 <sup>2</sup>	
9						(23,5±0,5)	0,996	71	1,2	
10					0.8		(16,7±0,3)	0,998	63	1,9
11					1.0		(14,95±0,3)	0,999	60	2,0
12						(14,43±0,3)	0,999	60	2,0	
13					Отливане <sup>3</sup>	-		2:1:2	(21,7±0,4)	0,997
14		Спрей-пиролиза	-		1:1:2	(1,87±0,04)	0,999	14	8	
15					4:1:1	(15,7±0,3)	0,997	61	2,0	

<sup>1</sup>Описан в експериментална част.

<sup>2</sup> Проба вода, ppm<sup>-1</sup>

<sup>3</sup> Приблизително 1 mm дебелина.



**Фиг. 27.** Зависимост на константата на Stern-Volmer от скоростта на изтегляне при отлагане на филма.

Задоволителните резултати за чувствителността на филмите и границата на откриваемост, заедно с добрите резултати, получени при измерване на разтворен кислород, косвено предполагат образуване на дупки и пори в матрицата в предполагаемите тримерни -O-Si-O-C-O- вериги. Те са подходящи за разпределение на хромофора (без това да влияе на неговите флуоресцентни свойства) и в същото време осигуряват добра пропускливост на молекулите кислород до него. Хибридните матрици показват много добра линейност на зависимостта на Stern-Volmer.

## II. 4. Кратки изводи

1. Чувствителността на синтезираните комплекси спрямо температурата, както и взаимодействията, които протичат между тях и компонентите на матрицата при вграждането им, налагат някои ограничения в процеса на синтез на композитите, за да се запазят флуоресцентните свойства на получените образци:

- спазване на синтетичните процедури на Melby и колектив [3] и на Meng и колектив [4] са препоръчителни за получаване на съответно  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3.\text{dpp}$  комплекси.

- бистър изходен зол за синтез на композит може да се получи при молно съотношение на компонентите  $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:16:4$ ,  $\text{pH} = 6,5$  и  $2,5 \text{ g}$  комплекс/ $\text{dm}^3$  зол.

- количеството диметилформамид, използвано при синтез на композита, трябва да бъде ограничено до обемно съотношение на разтворителите етанол/DMF 14. По-голямо количество DMF води до намаляване на емисионният интензитет при продължително съхранение на пробите.

- стареенето на зола трябва да се извърши при температура  $50^\circ\text{C}$  за 5-15 h (при получаване съответно на тънки филми или мембрани). Крайното сушене трябва да бъде при  $40^\circ\text{C}$  за 72 h за филми и 90 h за мембрани. По-висока температура води до

промяна в цвета на комплекса, въпреки че неговият флуоресцентен сигнал се запазва до 110 °С.

2. Използваният за матрица полиметилметакрилат е обещаващ материал за вграждане на оптично активни комплекси. Филмите, получени при полимеризация на мономер, са хомогенни и плътни, с ясно изразена верижна структура. Тяхната морфология зависи от природата на използваните лиганди, начин на синтез на матрицата и приложения метод за нанасяне на филмите. Вграждането на комплексите в съответните матрици причинява някои промени в спектрите им на възбуждане, но в емисионните спектри не се наблюдават значителни промени. Получаване на композит от мономер води до частично разрушаване на по-малко стабилните монолигандни комплекси и като следствие от това - намаляване на емисионния интензитет. Получените резултати показват, че филмите, нанесени чрез метода на потапяне и изтегляне или чрез спрей-пиролиза из разтвор на полиметилметакрилат в хлороформ и съответния комплекс, могат да бъдат използвани като чувствителни компоненти в направата на температурни сензори.

3. Изследваната хибридна матрица е подходяща за получаване на термично стабилни, плътни и хомогенни филми с добра адхезия към използваните за подложки кварц, микроскопско стъкло и керамика. Матрицата осигурява равномерно разпределение на вградения хромофор, запазвайки неговите оптични свойства. Морфологията на филмите силно зависи от състава на зола и приложения метод на нанасяне. Филми, нанесени чрез метода на потапяне и изтегляне при скорост на изтегляне 0,4 mm/s от обработен на ултразвук зол с молно съотношение на компонентите TEOS:CA:EG = 4:1:1 и киселинно катализирана хидролиза, показват много добра линейност на зависимостта на Stern–Volmer с приемлива стойност на гасенето и достатъчно ниска граница на определяне. Тези показатели са предпоставки за използване на композита като активен компонент за направа на кислородни сензори.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Изводи

1. Проведеното изследване на влиянието на условията на синтез върху състава, кристалната структура, спектралните характеристики и флуоресцентните свойства на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и смесено-лигандни комплекси на негова основа позволява да се препоръчат методи за получаване на: (i) безводни комплекси  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  – модифициран метод на Melby et al., изпълнен при рН на реакционната среда 6,5, температура на синтеза 60 °С, сушене при 110 °С и налягане под 0,7 кПа; (ii) комплекси  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{phen}$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$  – модифициран метод на Meng et al., изпълнен при рН 6,5, температура на синтеза 50 °С, пречистване чрез прекристализация из смес етанол/ацетон (обемно съотношение 1:1) и сушене при 40 °С.

2.  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{dpp}$  със специфична морфология и добри флуоресцентни свойства могат да бъдат получени при механоактивация в планетарна мелница на смес от  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и съответните лиганди в продължение на 30 min и следващо пречистване. Реакционният продукт съдържа изходни съединения и/или продукти на разпадане на комплексите. Следващи изследвания трябва да се насочат към повишаване ефективността на процедурата за пречистването му.

3. Равномерни плътни филми със запазени флуоресцентни свойства на вградените европиеви  $\beta$ -дикетонати могат да бъдат получени по методите на потапяне и изтегляне и спрей-пиролиза от композити на основата на: (i)  $\text{SiO}_2$ , получен при алкално-катализирана хидролиза на алкоксид във водно-етанолов разтвор при 40 °С, стареене на зола (5 h, 50 °С) и сушене (72 h, 40 °С), подходящи за използване във фотонни устройства; (ii) полиметилметакрилат, получен от хлороформен разтвор на полимера, съдържащ съответния комплекс. Флуоресценцията на филмите е нечувствителна спрямо съдържанието на кислород в околната среда и те биха могли да се използват като чувствителен компонент в температурни сензори.

4. Филми, нанесени чрез метода на потапяне и изтегляне със скорост 0,4 mm/s от обработен с ултразвук зол, получен от алкоксосилан, лимонена киселина и етиленгликол (молно съотношение 4:1:1) при киселинно катализирана хидролиза са плътни и хомогенни. Те показват много добра линейност на зависимостта на Stern–Volmer и достатъчно ниска граница на определяне, представляващи предпоставка за използване на композита като активен компонент в кислородни сензори.

### Резултати с приносен характер

1. На основата на литературни данни и собствени изследвания са предложени подходи за избягване на затрудненията при синтеза, имобилизацията и отлагането на филми, съдържащи някои европиеви  $\beta$ -дикетонати, предизвикани от тяхната ограничената термична устойчивост. Предложените методи осигуряват получаването на стехиометрични, монофазни, практически безводни комплекси, както и тяхното вграждане в матрици от неорганични и органични полимери и отлагане на равномерни, плътни филми, имащи висок интензитет на флуоресценцията и задоволително време на живот на възбуденото състояние, подходящи за използване във фотонни устройства.

2. Установени са качествата на някои термично нестабилни  $\beta$ -дикетонати на европий(III), получени чрез механохимичен синтез и е показана необходимостта от усъвършенстване на процедурата за пречистване на реакционния продукт.

**3.** Изследван е нов тип имобилизационна матрица, представляваща органично-неорганичен хибрид и е предложен метод за нейното получаване чрез взаимодействие между алкоксосилан, лимонена киселина и етиленгликол.

Филмите на основата на тази матрица с вграден комплекс на Ru(II) показват много добра линейност на зависимостта на Stern–Volmer, добра чувствителност и ниска граница на определяне на кислород, създаващи възможност за използването им в кислородни сензори.

## НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

Резултатите, получени при разработването на настоящата дисертация са публикувани в:

1. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** Synthesis conditions impact on the composition, structure and fluorescence properties of the europium dibenzoylmethane complexes. *Synthesis Reactivity Inorganic, Metal-Organic, Nano-Metal Chemistry* 40 (2010) 651. (IF 0699, 2009, 5-годишен)
2. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** On the mechanochemical synthesis of some europium diketonates. - *Central Europ. J. Chem.* 9 (2011) 290-299. (IF 1,065; 2009)
3. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** Europium dibenzoylmethane complexes in SiO<sub>2</sub>-based matrix. – *J. Optoelectronics Advanced Materials* 12 (2010) 1247-1254. (IF 0,433; 2009)
4. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** SiO<sub>2</sub>/polyester hybrid for immobilization of Ru(II) complex as optical gas-phase oxygen sensor. – *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4893–4903. (IF 4,795; 2010)

и са докладвани на следните научни форуми:

1. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** Chemical and thermal stability of lanthanide - dibenzoylmethane complexes. – In: *Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries and Sixth National Conference on Chemistry, 10-14.9.2008 Sofia, Bulgaria.*
2. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** AFM-study of organic polymer and inorganic-organic nanocomposit thin films containing Ru(II)- and Eu(III)-complex – potential oxygen sensors. - In: 11<sup>th</sup> Workshop Nanoscience & Nanotechnology, 1 – 3.10. 2009, Varna.
3. **Zaharieva, J., M. Milanova, D. Todorovsky.** Possibilities for mechanochemical synthesis of europium complexes with  $\beta$ -diketones. – In: 7th Conf. On Tribology “Bultrib-09”, 30.10.2009, Sofia.
4. **M. Milanova, J. Zaharieva, S. Anastasova, D. Todorovsky.** Ru(II)-complex based optical oxygen sensors. – In: 3rd Internat. Conf. On Multi-Functional Materials and Structures, Jeonju, Korea, 14-18.9.2010, paper No: P-1176.

### Благодарност

Част от изследванията в настоящата дисертационна работа са извършени с финансовото съдействие на Фонд „Научни изследвания” (Договор ВУХ 05/2005 г.)