

02

## Спектрально-люминесцентные свойства соединений европия (III) с двумя различными $\beta$ -дикетонами

© И.В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,

690022 Владивосток, Россия

e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 12.07.2017 г.

Получены люминесцирующие комплексные разнолигандные соединения европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами. Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III). Совместное присутствие в координационной сфере европия(III) двух различных  $\beta$ -дикетонов приводит к расширению спектрального диапазона поглощения и росту интенсивности люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45648.217-17

В связи с разработкой функциональных оптических полимерных материалов для нужд оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики актуальным является поиск новых люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов [1–6].

Перспективным классом комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) являются интенсивно люминесцирующие  $\beta$ -дикетонаты лантаноидов. Сведения о синтезе и изучении физико-химических свойств соединений лантаноидов с двумя различными  $\beta$ -дикетонами в координационной сфере ограничены [7–9]. Синтезировать данные комплексные соединения сложно, из реакционной смеси кристаллизуется осадок, содержащий несколько соединений. С целью изучения условий существования, состава и строения комплексных соединений европия с двумя различными  $\beta$ -дикетонами проведено исследование ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) систем  $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3 \cdot \text{phen} - \text{CdCl}_2 - (\beta\text{-dic})^*$  [10,11]. Полученный в данных работах ряд взаимного замещения  $\beta$ -дикетонов позволяет решить вопрос о путях синтеза разнолигандных соединений РЗЭ и предсказать направление реакций внутрисферного замещения в системах, содержащих несколько различных  $\beta$ -дикетонов, а данные о количественном соотношении между конкурирующими лигандами помогают установить оптимальные условия получения соединений заданного состава необходимой чистоты. В работах [10,11] установлено, что  $\beta$ -дикетоны с высокими акцепторными свойствами заместителей  $\beta$ -дикетонов обладают большей конкурентной способностью. Процесс вытеснения  $\beta$ -дикетонов из координационной сферы европия в исследуемых *трис*-комплексах происходит через ступенчатое замещение последних с образованием комплексов  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_{3-n}(\beta\text{-dic})_n^*] \text{phen}$ , где  $n = 1-3$ .

В настоящем сообщении представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами состава  $\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\beta\text{-dic})_2^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\beta\text{-dic} \neq \beta\text{-dic}^*$ . В качестве лигандов выбраны  $\beta$ -дикетоны, обладающие различными электронодонорными свой-

ствами: ацетилацетон (Hacac), бензоилацетон (Hbzac), дибензоилметан (Hdbm), трифторацетилацетон (Htfac), теноилтрифторацетон (Htta), бензоилтрифторацетон (Hbtfac), гексафторацетилацетон (Hhfac).

### Экспериментальная часть

Для синтеза комплексных соединений состава  $\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\beta\text{-dic})_2^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  использовали следующие препараты марки „с“: шестиводный хлорид европия(III),  $\beta$ -дикетоны. Ацетилацетон дополнительно очищали перегонкой. Комплексные соединения европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами состава  $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_{3-n}(\beta\text{-dic})_n^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1, 2$ ,  $\beta\text{-dic} = \text{hfac}, \text{tfac}, \text{tta}, \text{dbm}, \text{bzac}, \text{acac}$  синтезированы при смешивании бензольного раствора  $\beta$ -дикетонов и водного раствора хлорида европия в мольном отношении  $\text{Eu}:\beta\text{-dic}:\beta\text{-dic}^* = 1:(1-2):(1-2)$ . 10%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  поддерживали pH раствора, равным 6.5–7.0. Выпавшие осадки отфильтровали, промывали водно-бензольной смесью, сушили на воздухе. Выход составил 85–87%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, нерастворимые в воде, растворимые в большинстве неполярных и полярных растворителей.

Низкотемпературные спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Возбуждение осуществляли ртутной лампой ДРШ-250. Ошибка измерений не превышала  $\pm 2-3 \text{ cm}^{-1}$ . Шкала длин волн спектрометра СДЛ-1 выверялась по линиям гелий-неонового источника и дублета ртути 576 и 579 nm. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре RF-2550 Shimadzu, а спектры возбуждения люминесценции — на приборе RF-5301 Shimadzu. Элементным анализом установлено содержание C и H в синтезированных комплексных соединениях европия(III), содержание воды — титрованием по Фишеру (табл. 1).

**Таблица 1.** Данные химического элементного анализа для комплексных соединений европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %				$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$
	C	H	Eu	H <sub>2</sub> O	C	H	Eu	H <sub>2</sub> O	
Eu(acac)(hfac) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	25.5	2.1	22.1	5.5	25.7	1.9	21.7	5.1	190–192
Eu(acac)(tfac) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30.4	3.1	25.7	6.1	30.4	3.2	25.6	6.1	130–132
Eu(acac)(tta) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	34.3	3.0	20.0	5.3	34.6	2.6	20.4	4.9	148–152
Eu(hfac) <sub>2</sub> (tta) · 2H <sub>2</sub> O	30.4	1.8	18.6	4.4	30.1	1.6	18.2	4.4	168–170
Eu(tfac)(hfac) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	23.6	1.6	20.3	5.2	23.8	1.3	20.1	4.8	162–164
Eu(acac)(bzac) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	48.9	4.7	23.5	5.9	49.3	4.8	25.0	5.9	153–155
Eu(bzac)(tfac) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	36.9	3.6	23.5	5.8	36.6	3.2	23.2	5.5	160–163
Eu(bzac)(hfac) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	31.8	2.2	20.2	4.8	31.5	2.0	19.9	4.7	173–175
Eu(bzac)(tta) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	39.6	3.0	19.5	5.7	39.4	2.7	19.2	5.5	166–169
Eu(acac)(dbm) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	57.6	5.1	20.3	5.2	57.3	4.5	20.7	4.9	120–124

По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений европия(III) отвечает формуле  $\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\beta\text{-dic})_2^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

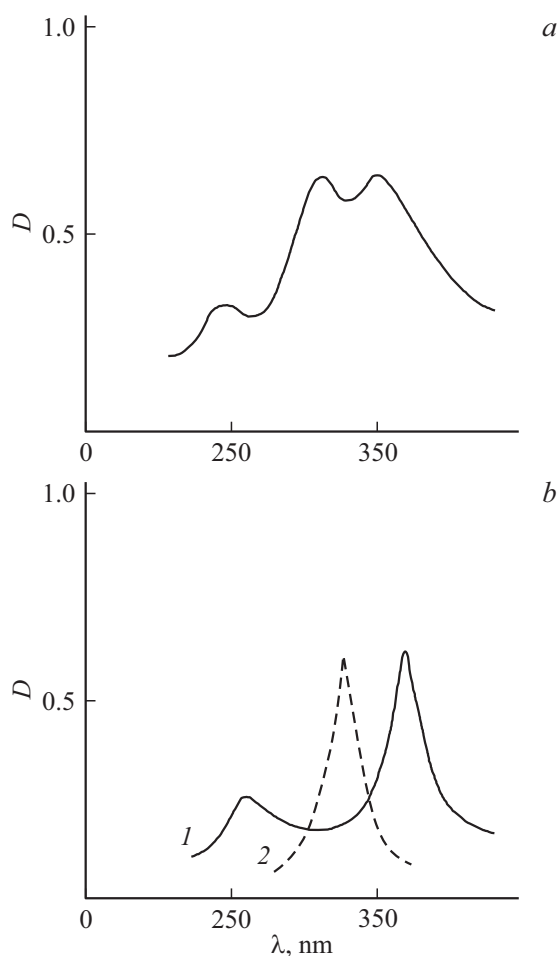
## Результаты и их обсуждение

Используя данные ЯМР(<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F) по взаимному замещению  $\beta$ -дикетонов, создавая определенные значения pH раствора, были синтезированы комплексные соединения с двумя различными  $\beta$ -дикетонами состава  $\text{Eu}(\beta\text{-dic})(\beta\text{-dic})_2^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [9–11].

Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) устойчивы на воздухе, не разлагаются при длительном хранении.

ИК спектры каждого синтезированного нами комплексного соединения представляют набор частот, характерных для двух различных  $\beta$ -дикетонов [12]. Однако интерпретация ИК спектров полученных комплексов затруднена из-за наложения полос колебаний отдельных групп  $\beta$ -дикетонов, координируемых ионом европия(III). Данные ИК спектроскопического исследования „свободных“  $\beta$ -дикетонов в енольной форме приведены в [12]. Отсутствие в ИК спектрах исследуемых комплексных соединений полос поглощения, характерных для группы C=O „свободных“  $\beta$ -дикетонов, и появление двух интенсивных полос поглощения в области более низких частот 1957–1651  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о бидентатной координации двух различных  $\beta$ -дикетонов кислородными атомами карбонильных групп к центральному атому европия. Бидентатный способ координации  $\beta$ -дикетонов к иону европия подтверждают и данные ЯМР(<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F). Из анализа температурной зависимости спектров ЯМР(<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F) изучаемых систем следует, что исходные и образующиеся в процессе замещения комплексные соединения европия(III) имеют одинаковый способ координации лигандов. В полученных гидратах *трис*- $\beta$ -дикетонатах три бидентатных  $\beta$ -дикетона атомами кислорода координируются к иону европия(III) [10,11].

УФ спектроскопическое исследование также подтверждает образование комплексных соединений европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами в координационной сфере. Электронные спектры поглощения исследуемых комплексных соединений представлены на



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения растворов в этаноле ( $10^{-4}$  М): (а)  $\text{Eu}(\text{acac})(\text{bzac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (б)  $\text{Hbzac}$  (1),  $\text{Nacac}$  (2).

**Таблица 2.** Интенсивность люминесценции разнолигандных соединений европия с  $\beta$ -дикетонами, где  $I$  — интегральная интенсивность электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$

Соединение	$I$
Eu(tta)(hfac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.5
Eu(tfac)(hfac) $_2$ · 2H $_2$ O	1.0
Eu(hfac) $_3$ · 2H $_2$ O	0.4
Eu(tfac) $_3$ · 2H $_2$ O	0.3
Eu(bfac)(hfac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.8
Eu(acac)(hfac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.6
Eu(acac)(tta) $_2$ · 2H $_2$ O	0.6
Eu(acac)(tfac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.5
Eu(bzac)(hfac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.5
Eu(bzac)(tfac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.45
Eu(bzac)(dbm) $_2$ · 2H $_2$ O	0.45
Eu(acac)(bzac) $_2$ · 2H $_2$ O	0.45
Eu(acac)(dbm) $_2$ · 2H $_2$ O	0.4
Eu(acac) $_3$ · 3H $_2$ O	0.25
Eu(dbm) $_3$ · 2H $_2$ O	0.28

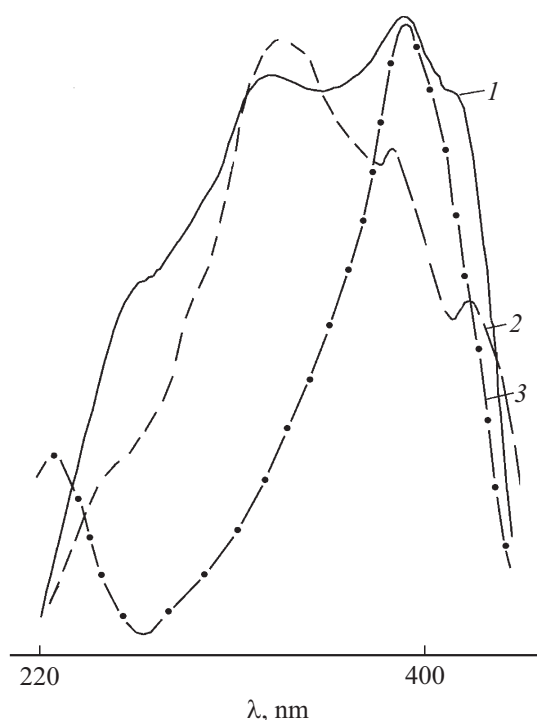
рис. 1. Для сравнения представлены и электронные спектры поглощения соответствующих  $\beta$ -дикетонов, входящих в состав координационной сферы европия(III). Проведенный анализ электронных спектров поглощения показывает, что комплексообразование практически не оказывает влияния на положение и форму полос, соответствующих  $\pi-\pi^*$ -переходам координируемых  $\beta$ -дикетонов. Для синтезированных соединений европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для „обычных“ *трис*- $\beta$ -дикетонатов европия, а именно наличие трех-четырех полос примерно равной интенсивности в области 200–360 nm, соответствующих  $\pi-\pi^*$ -переходам двух различных  $\beta$ -дикетонов. В видимой области спектра (450–520 nm) присутствуют малоинтенсивные полосы поглощения, соответствующие  $f-f$ -переходам РЗЭ.

В спектрах возбуждения люминесценции (рис. 2) присутствуют полосы  $\pi-\pi$ -переходов двух различных  $\beta$ -дикетонов, что приводит к эффективной передаче энергии с их триплетных уровней на ион европия и росту интенсивности люминесценции (табл. 2).

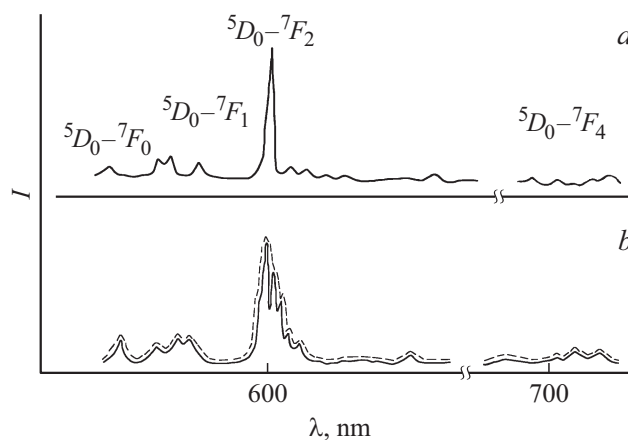
Интенсивность люминесценции полученных соединений с двумя различными  $\beta$ -дикетонами выше обычных *трис*-комплексов с однотипными  $\beta$ -дикетонами на 15–25%. В табл. 2 приведены данные интегральной интенсивности линий электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ ).

Полученные комплексные соединения европия уже при комнатной температуре обладают интенсивной люминесценцией красного цвета с максимумом при 612 nm (рис. 3). Спектры люминесценции, обусловленные электронными переходами внутри  $4f$ -оболочки  $\text{Eu}^{3+}$ , имеют дискретную структуру (рис. 3, а).

Спектры люминесценции соединений европия с двумя различными  $\beta$ -дикетонами значительно отличаются от спектров люминесценции „обычных“ *трис*- $\beta$ -дикетонатов европия, что указывает на образование индивидуальных соединений. Отличительная особенность спектров люминесценции полученных комплексов европия — довольно высокая интенсивность линии запрещенного электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$  (в спектрах люминесценции большинства *трис*- $\beta$ -дикетонатов европия интенсивность данного перехода ниже). Причем



**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции соединений европия(III): 1 — Eu(bzac)(dbm) $_2$  · 2H $_2$ O, 2 — Eu(dbm) $_3$  · H $_2$ O, 3 — Eu(bzac) $_3$  · 2H $_2$ O.



**Рис. 3.** Спектры люминесценции (77 K) соединений европия(III): (а) Eu(acac)(tfac) $_2$  · 2H $_2$ O, (б) Eu(acac)(hfac) $_2$  · 2H $_2$ O, штриховая кривая — Eu(acac)(hfac) $_2$  · 2H $_2$ O в полиметилметакрилате.

чем больше отличаются электронодонорные свойства  $\beta$ -дикетонов, входящих в состав координационной сферы европия, тем больше интенсивность электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$ . Наличие в спектрах люминесценции полученных соединений максимально возможного числа компонент штарковской структуры переходов  ${}^5D_0-{}^7F_j$  ( $j = 1-2$ ), равного  $2j + 1$ , большая интенсивность перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$  указывают на то, что симметрия центров люминесценции низкая, не выше  $C_{2v}$ .

Распределение энергии излучения по переходам и отдельным линиям внутри перехода приблизительно одинаково во всех спектрах синтезированных комплексных соединений европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами. Основная доля энергии излучения приходится на линии электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ . Причем интенсивность полос, соответствующих триплетному магнитно-дипольному переходу  ${}^5D_0-{}^7F_1$ , на порядок ниже интенсивности линий электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ . Регистрируемые в низкотемпературных спектрах величины расщеплений штарковских уровней  ${}^7F_{1,2}$  являются чувствительными индикаторами взаимодействия  $Eu^{3+}$  с координируемыми  $\beta$ -дикетонами. Наибольшее расщепление штарковских компонент термов  ${}^7F_1$  характерно для соединений с акцепторными заместителями состава  $Eu(acac)(\beta_F-dic)_2 \cdot 2H_2O$ , где  $\beta_F-dic$  — tfac, tta, hfac.

Для изготовления светопрозрачных материалов соединения, растворимые в органических растворителях и обладающие интенсивной и устойчивой во времени люминесценцией, испытаны в качестве активных добавок в полиметилметакрилатную матрицу (рис. 3, б).

Таким образом, отличительной особенностью соединений европия(III) с двумя различными  $\beta$ -дикетонами является более сложный по сравнению с „обычными“ *трис*- $\beta$ -дикетонатами европия(III) вид электронных спектров поглощения и возбуждения люминесценции. Это приводит к эффективной передаче энергии с триплетных уровней  $\beta$ -дикетонов на европий(III) и росту интенсивности люминесценции иона европия(III).

## Список литературы

- [1] Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // J. Rare Earths. 2002. V. 20. N 5. P. 449.
- [2] Zhang J., Wang R., Yang H. // Chin. J. Anal. Chem. 2003. V. 31. N 4. P. 472.
- [3] Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338.
- [4] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. N 5. P. 1913.
- [5] Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2005. V. 35. P. 107–272.
- [6] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 293.
- [7] Dutt N.K., Sur S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. N 1. P. 115.
- [8] Woo C., Wagner W.F., Sands D.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. N 1. P. 307.
- [9] Калиновская И.В., Карасев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3102.
- [10] Кавун В.Я., Карасев В.Е., Щукина И.В., Чернышов Б.Н. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 591–595.
- [11] Кавун В.Я., Калиновская И.В., Карасев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1681.
- [12] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.