

## Флуоресцентные свойства и электронная структура комплексных соединений неодима(III) с карбоновыми кислотами

© И.В. Калиновская, Ю.М. Николенко

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,

690022 Владивосток, Россия

e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

Методами люминесцентной и рентгеноэлектронной спектроскопии изучены разнолигандные комплексные соединения неодима(III) с карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами, люминесцирующие в ближней инфракрасной области. Обнаружено, что при координации нейтральных лигандов посредством донорного атома азота наблюдается тенденция к увеличению электронной плотности на ионе неодима(III).

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46548.121-18

Комплексные разнолигандные соединения неодима(III) с карбоновыми кислотами, имеющие люминесценцию в ближней ИК области, представляют интерес в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в излучение ближнего инфракрасного диапазона. Эта способность комплексных соединений неодима(III) изучалась при решении ряда биомедицинских задач [1–3], использовании люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе [4]. Актуально также использование таких преобразователей для увеличения чувствительности кремниевых приемников, собственная чувствительность которых максимальна в ближнем ИК диапазоне [4,5]. Люминесцентные свойства комплексных соединений изучены в основном в растворах [6,7]. Известны работы по исследованию ИК люминесценции иона неодима(III) в комплексах с  $\beta$ -дикетонами [7–9], порфиринами [10]. В качестве  $\beta$ -дикетонов были использованы длинноцепочечные производные ацетилацетона, содержащие во фторированном радикале остатки перфторэнантовой и перфторпеларгоновой кислот [7]. Полученные нами ранее разнолигандные соединения неодима(III) с карбоновыми кислотами обладают люминесценцией в ближней ИК области [9]. Значительный вклад в изучение деталей электронного строения комплексов вносит метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Работ по изучению методом РЭС комплексных соединений редкоземельных элементов недостаточно [11–14].

Цель настоящей работы — изучение электронного строения и флуоресцентных характеристик ряда разнолигандных соединений неодима(III) с трифторуксусной, толуиловой (MBA), хинальдиновой (Quin), коричной (Cin) кислотами и нейтральными лигандами — 1,10-фенантролином (phen), дифенилгуанидином (dphg), 2,2-дипиридиллом (dipy), трифенилфосфиноксидом (trpo), сопоставление спектрально-люминесцентных характеристик соединений с зарядовым состоянием иона неодима(III).

## Экспериментальная часть

Для синтеза комплексных соединений использовали следующие препараты марки „ч“: шестиводный хлорид неодима(III), карбоновые кислоты, нейтральные лиганды. Синтез разнолигандных комплексных соединений неодима(III) с карбоновыми кислотами осуществлялся по методикам [9]. Синтезированные соединения перекристаллизовывали из этилового спирта. Чистоту полученных соединений контролировали методом химического элементного анализа, рентгенофазового анализа, УФ и ИК спектроскопии. Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-62 в интервале 840–1100 nm. Люминесценцию возбуждали ксеноновой лампой ДКсШ-130 в интервале 500–600 nm с использованием светофильтров СЗС-23, СЗС-26 и ЖС-18. Образцы снимались при комнатной температуре в кюветах из пирекса. Концентрация этанольных растворов комплексных соединений равна  $10^{-5}$  mol/l. Спектры поглощения полученных разнолигандных соединений регистрировали на спектрофотометре СФ-256 УВИ.

Рентгеноэлектронные спектры  $1s$ -электронов углерода, кислорода, азота и  $3d$ -электронов неодима измерены при комнатной температуре на электронном спектрометре ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, Россия) с использованием  $AlK\alpha$ -излучения (1489.6 eV). Вакуум в камере анализатора энергий поддерживался на уровне  $6 \cdot 10^{-8}$  mm Hg. Шкала энергии прибора была откалибрована с использованием справочных данных для энергии связи ( $E_c$ )  $Au4f_{7/2}$  и  $Cu2p_{3/2}$ , равных 84.0 и 932.7 eV соответственно [15]. Спектры толуилатов, хинальдинатов и циннаматы калибровались по  $E_c$   $C1s$ -электронов бензольных колец толуиловой, хинальдиновой и коричной кислот (284.9 eV) [16]. Точность определения  $E_c$  составляла 0.1 eV. Компьютерная аппроксимация спектров проводилась с помощью свободно распространяемой программы XPSPeak41.

**Таблица 1.** Рентгенометрические данные соединений неодима(III) с карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами

[Nd(Cin) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>		[Nd(MBA) <sub>3</sub> 2phen] <sub>2</sub>		[Eu(MBA) <sub>3</sub> 2dipy] <sub>2</sub>	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> , Å	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
11.35	100.0	12.10	9.87	10.0	60.0
6.57	29.2	11.59	7.88	15.62	31.2
5.62	25.0	10.10	7.43	25.65	100.0
4.47	24.4	9.57	6.73	20.55	34.4
4.26	22.5	8.81	5.80	100.00	11.3
3.69	10.0	6.29	5.51	40.11	16.0
3.46	10.4	5.59	5.28	30.60	11.0
2.95	9.1	4.78	4.68	10.60	11.1
2.28	9.5	4.23	4.56	10.00	12.0
2.11	9.5	3.90	4.19	40.00	10.3
1.97	9.9	3.54	4.06	30.00	11.3
1.81	10.9	3.45	3.85	20.00	11.2
			3.51	25.00	11.2

## Результаты и их обсуждение

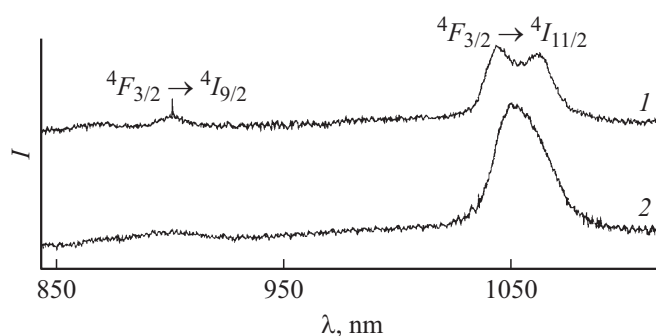
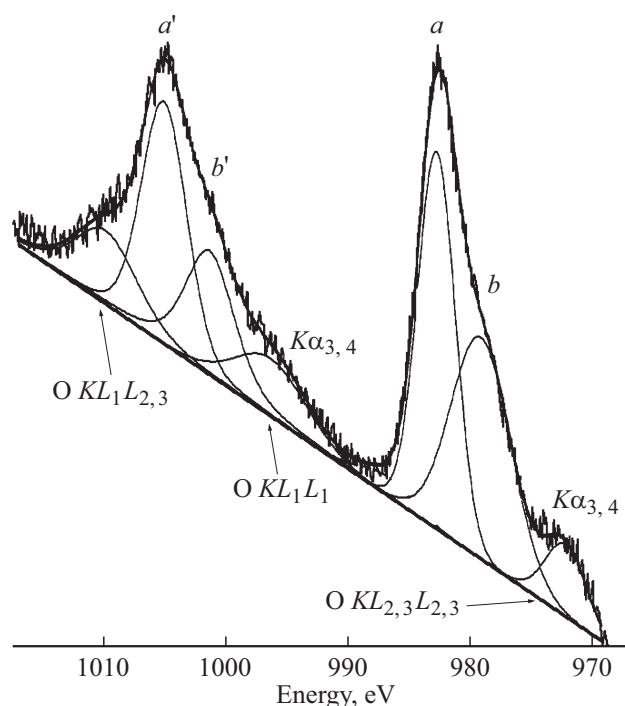
Рентгенографическое исследование синтезированных разнолигандных комплексных соединений неодима(III), выполненное по методу порошка, подтвердило их индивидуальность (табл. 1). Фазовый анализ свидетельствует об отсутствии рефлексов исходных веществ и возможных примесей. Полученные комплексные соединения неодима(III) устойчивы на воздухе.

В работе [9] нами подробно были изучены спектры поглощения полученных комплексных разнолигандных соединений неодима(III) с изучаемыми карбоновыми кислотами. Было установлено, что максимум поглощения сдвинут в более длинноволновую область в случае комплексных соединений неодима(III) с *m*-толуиловой кислотой (320 nm). Наибольшая интенсивность поглощения характерна для комплексных соединений неодима(III) с коричной кислотой.

На рис. 1 представлены спектры флуоресценции кристаллических разнолигандных соединений неодима(III) с коричной, *m*-толуиловой, хинальдиновой кислотами и нейтральными лигандами. Люминесценцию комплексных соединений в кристаллическом состоянии снимали при комнатной температуре.  $4f$ -люминесценция синтезированных соединений неодима(III) наблюдается в области 850–1100 nm (ближняя ИК область) с максимумом при 1060 nm (при возбуждении в диапазоне 450–600 nm) (рис. 1). Спектры флуоресценции разнолигандных соединений неодима(III) с коричной, толуиловой и хинальдиновой кислотами характеризуются двумя достаточно интенсивными полосами переходов: первая  $\lambda_{\max} = 903\text{--}907\text{ nm}$  (переход  ${}^4F_{3/2}\text{--}{}^4I_{9/2}$ ) и вторая  $\lambda_{\max} = 1060\text{--}1065\text{ nm}$  (переход  ${}^4F_{3/2}\text{--}{}^4I_{11/2}$ ). Наиболее интенсивным в полученных спектрах флуоресценции

являются полосы  ${}^4F_{3/2}\text{--}{}^4I_{11/2}$ -перехода, состоящего из 1–2 интенсивных полос.

Методом РЭС нами впервые изучено электронное строение ряда синтезированных разнолигандных карбоксилатов неодима(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Полученные данные позволили изучить изменение зарядового состояния центрального иона неодима(III) в группах комплексных карбоксилатов неодима(III). Характерный для всего ряда исследованных комплексных соединений экспериментальный спектр Nd3*d* образца [Nd(MBA)<sub>3</sub>-bipy]<sub>2</sub> представлен на рис. 2. Помимо компонент  $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$  спин-орбитального дублета основного состояния  $3d^94f^3$  в спектре наблюдаются сигналы, обусловленные моно-

**Рис. 1.** Спектры люминесценции (77 K) соединений неодима(III): 1 — [Nd(Cin)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>; 2 — [Nd(MBA)<sub>3</sub>-bipy]<sub>2</sub>.**Рис. 2.** Рентгеноэлектронные спектры Nd3*d* соединения [Nd(MBA)<sub>3</sub>-bipy]<sub>2</sub> с разделением на компоненты: *a* — Nd3*d*<sub>5/2</sub>, *b* — shake-down, *a'* — Nd3*d*<sub>3/2</sub>, *b'* — shake-down. Интервалы энергий спутников  $K\alpha_{3,4}$  и некоторых компонент оже-спектра O *KLL* совпадают.

**Таблица 2.** Относительная интенсивность  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ -перехода и энергии связи (eV)  $1s$ -,  $0s$ -,  $1s$ - и  $Nd3d$ -электронов соединений неодима(III) с карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами

Соединение	$1s$	$0s$	$1s$	$Nd3d$	$I_{rel} {}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}, \%$
[Nd(MBA) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·2dphg	284.9	532.3	400.0	983.4	19.2
	289.0			983.4	
	291.6			1005.8	
[Nd(MBA) <sub>3</sub> ·bipy] <sub>2</sub>	284.9	532.0	399.5	982.9	52.0
	288.6			1005.3	
[Nd(Cin) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	284.9	531.8		983.2	70.0
	288.9			1005.6	
	291.8				
Nd(Cin) <sub>3</sub> ·2phen·H <sub>2</sub> O	284.9	531.5	399.2	982.4	77.0
	288.7			1004.7	
[Nd(Quin) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	284.9	532.1	399.5	983.0	19.0
	286.0			1005.3	
	288.8				
Nd(Quin) <sub>3</sub> ·tppo	284.9	531.7	399.3	982.7	17.0
	288.7			1005.2	

хроматичностью источника рентгеновского излучения (присутствие в спектре возбуждающего излучения компоненты  $CuK\alpha_{3,4}$ ). Соответствующие интервалы энергии обозначены „ $K\alpha_{3,4}$ “ (рис. 2). Также на энергетический спектр  $3d$ -электронов неодима накладываются эмиссионные  $KLL$  оже-линии кислорода [17] карбоксильных групп лигандов (рис. 2). Кроме этого, регистрируются сигналы спутников *shake-down*. Присутствие последних характерно для некоторых редкоземельных металлов и связано с особенностями экранирования остовных дырок, возникающих в процессе фотоионизации. Изначально незанятое локализованное состояние на  $4f$ -уровне при образовании остовой дырки становится ниже по энергии, чем другие нелокализованные валентные состояния с меньшим угловым моментом ( $5d$ ,  $6s$ ). Оно может быть заполнено переносом делокализованного электрона лиганда с реализацией конечного состояния  $3d^9 4f^4$  [18,19,20]. В итоге экранирование остовой дырки улучшается, и выбитый фотоэлектрон покидает образец с большей кинетической энергией. При этом в спектре регистрируются спутниковые линии с  $E_{св}$  меньшими, чем  $E_{св}$  основных компонент  $Nd3d$  спин-орбитального дублета (рис. 2).

В табл. 2 приведены значения  $E_{св}$   $1s$ -электронов углерода, кислорода, азота пиридинового кольца и  $3d$ -электронов неодима(III). В однотипных рядах (при координации центрального иона донорным атомом азота нейтральных лигандов)  $E_{св}$   $Nd3d$  уменьшается, свидетельствуя о допировании электронной плотности с нейтральных лигандов на ион неодима(III) (табл. 2). Этот эффект наиболее заметен в случае разнолигандных комплексов толуилатов и циннаматов неодима(III). Так, при переходе от циннамата неодима(III) полимерного

строения к разнолигандному соединению с 1,10-фенантролином уменьшение  $E_{св}$  компонент спектра  $Nd3d$  свидетельствует об увеличении электронной плотности на ионе неодима(III).

Впервые проведена оценка энергии связи  $Nd(III)$  и в хинальдинах неодима(III), имеющих различное строение (полимерное и островное). Поэтому для хинальдинов неодима(III) наблюдаемую закономерность не рассматриваем.

Нами была сопоставлена относительная интенсивность перехода  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$  спектров люминесценции с зарядовым состоянием иона неодима(III) в синтезированных разнолигандных комплексных карбоксилатов с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами (табл. 2). В комплексных толуилатах и циннаматах неодима(III) с увеличением электронной плотности на атоме неодима(III) относительная интенсивность полос перехода  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$  в спектрах люминесценции возрастает.

Таким образом, изучены флуоресцентные свойства и электронное строение ряда новых комплексных карбоксилатов неодима(III). Показано, что с увеличением электронной плотности на атоме неодима(III) относительная интенсивность полос  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ -перехода в спектрах люминесценции комплексных соединений возрастает.

## Список литературы

- [1] Werts M.H.V., Woudenberg R.H., Emmerink P.G., Gassel R.V., Hofstraat J.W., Verhoeven J.W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. N 24. P. 4542.
- [2] Smola S., Rusakova N., Korovin Yu. // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. N 5. P. 863.

- [3] Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2010. V. 55. № 3. P. 389.
- [4] Цвирко М.П., Мешкова С.Б., Венчиков В.Я., Большой Д.В. // Опт. и спектр. 1999. Т. 87. № 6. С. 950.
- [5] Коровин Ю.В., Шевчук С.В., Бачериков В.А., Русакова Н.В., Алексеева А.А., Грень А.И. // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1513.
- [6] Коровин Ю.В. // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 10. С. 101.
- [7] Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский М.О., Русакова Н.В., Большой Д.В. // ЖАХ. 1997. Т. 52. № 9. С. 939.
- [8] Mehta P.C., Tandon S.P. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 1. P. 414.
- [9] Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 8. С. 1242.
- [10] Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И., Водзинский С.В., Ишков Ю.В. // Укр. хим. журнал. 2002. Т. 69. № 6. С. 732.
- [11] Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В., Топилова З.М., Большой Д.В. // ЖНХ. 1999. Т. 44. № 10. С. 1671.
- [12] Калиновская И.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 7. С. 1778.
- [13] Короченцев В.В., Шурыгин А.В., Вовна В.И., Калиновская И.В., Мирочник А.Г. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 6. С. 1165. doi 10.1134/S0022476617060087
- [14] Короченцев В.В., Михайленко Е.В., Шурыгин А.В., Вовна В.И., Осьмушко И.С., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В. // Известия АН. 2017. № 11. С. 2081.
- [15] Seah M.P. // Surf. Interface Anal. 1989. V. 14. P. 448.
- [16] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. // Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
- [17] Talik E., Kruczek M., Sakowska H., Ujma Z., Gala M., Neumann M. // J. Alloys Compd. 2004. V. 377 (1/2). P. 259.
- [18] Cummins T.R., Egdell R.G. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 6556.
- [19] Szytula A., Penc B. // XVI National Symposium on Condensed Matter Physics. Sokobanja, 2004. P. 1.
- [20] Radutoiu N., Teodorescu C.M. // Digest J. Nanomaterials and Biostructures. 2013. V. 8. N 4. P. 1535.