

02

Люминесцентные свойства соединений европия(III) с хинолиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами

© И.В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия

e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

В окончательной редакции 15.11.2018 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Получены люминесцирующие комплексные разнолигандные соединения европия(III) с хинолиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения состава $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{D} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где QA — хинолиновая кислота, D — hmpa (гексаметилфосфотриамид), tppo (трифенилфосфиноксид), Et₆pa (гексаэтилфосфотриамид). Изучены термические и спектрально-люминесцентные свойства полученных комплексных разнолигандных соединений европия(III). Показано, что при термоллизе отрыв молекулы воды и нейтрального лиганда происходит в две стадии с эндотермическими эффектами, комплексные соединения устойчивы до 320°C. На основании данных ИК спектроскопии установлено, что в хинолинатах европия(III) хинолиновая кислота координируется к иону европия(III) двумя карбоксилат-ионами. Низкая интенсивность люминесценции разнолигандных хинолинатов европия(III) объясняется неэффективным переносом энергии электронного возбуждения от хинолиновой кислоты и фосфорсодержащих нейтральных лигандов к иону европия.

Ключевые слова: люминесценция, соединения европия, хинолиновая кислота, спектры возбуждения люминесценции

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48034.332-18

Введение

В связи с разработкой функциональных оптических полимерных материалов для нужд оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики актуальным является поиск новых люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов [1–6]. Известно, что соединения европия(III) с обычными моно- и дикарбоновыми кислотами имеют небольшой квантовый выход люминесценции [7,8]. Наиболее высок квантовый выход люминесценции у комплексных соединений редкоземельных элементов с пиридинкарбоновыми кислотами, проявляющими наибольшую дентатность вследствие наличия атома азота в качестве заместителя. Представителем этой группы соединений являются комплексные соединения с хинолиновой кислотой (2,3-пиридиндикарбоновой кислотой) [9]. Известно, что в комплексных соединениях с дикарбоновыми кислотами в зависимости от pH среды ион металла способен образовывать связь с одним или двумя карбоксилат-ионами, а также с атомом азота гетероцикла [7]. Двухосновные карбоновые кислоты имеют дополнительные координационные возможности для комплексообразования, которые могут существенно расширить вариацию физико-химических свойств образованных комплексных соединений. Ранее в [9] были описаны свойства гидратов хинолинатов европия состава $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а также разнолигандные комплексные соединения европия с хинолиновой кислотой и азотсодержащими нейтральными лигандами [10].

В настоящем сообщении представлены результаты изучения термических и спектрально-люминесцентных свойств разнолигандных комплексных соединений европия(III) с хинолиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{D} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где QA — анион хинолиновой кислоты, D — гексаэтилфосфотриамид (Et₆pa), гексаметилфосфотриамид (hmpa), трифенилфосфиноксид (tppo).

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия с хинолиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами использовали следующие реактивы марки „ч“: шестиводный нитрат европия(III), хинолиновую кислоту, фосфорсодержащие лиганды (гексаэтилфосфотриамид, гексаметилфосфотриамид, трифенилфосфиноксид). Хинолиновую кислоту перекристаллизовывали из 96% этанола.

Хинолинаты европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами получали по следующей методике: к 1 mmol шестиводного нитрата европия(III), растворенного в минимальном количестве дистиллированной воды, приливали 3 mmol хинолиновой кислоты и 1 mmol нейтрального лиганда, растворенных в 20–25 ml 96%-этанола. 10%-раствором аммиака доводили pH до 5.5–6.0 и оставляли стоять до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной

Таблица 1. Результаты химического элементного анализа хинолинов европия(III)

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %					$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
	C	H	N	Eu	H ₂ O	C	H	N	Eu	H ₂ O	
Eu ₂ (QA) ₃ · 3H ₂ O	29.6	2.8	4.9	35.5	6.3	29.4	2.4	4.6	35.1	6.0	319–322
Eu ₂ (QA) ₃ · hmpa · 2H ₂ O	32.1	2.1	8.5	30.3	3.5	31.8	2.0	8.2	29.9	3.3	318–320
Eu ₂ (QA) ₃ · Et ₆ pa · 2H ₂ O	36.6	4.0	4.1	28.0	3.6	36.1	3.9	3.8	27.7	3.3	322–323
Eu ₂ (QA) ₃ · tppo · 2H ₂ O	42.3	3.2	4.0	27.7	3.5	42.0	2.8	3.8	27.3	3.2	325–326

смесью, сушили на воздухе. Полученные комплексные соединения европия(III) представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета, нерастворимые в большинстве неполярных растворителей.

Элементным анализом установлено содержание C и H в синтезированных комплексных соединениях европия(III), содержание азота определяли методом Дюма, содержание воды — титрованием по Фишеру (табл. 1). Термограммы соединений получены на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей. Скорость нагрева 5 deg/min (в качестве эталона использовали α -Al₂O₃). Низкотемпературные спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Возбуждение осуществляли ртутной лампой ДРШ-250. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре RF-2550 Shimadzu, а спектры возбуждения люминесценции — на приборе RF-5301 Shimadzu.

По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений европия(III) отвечает формуле Eu₂(QA)₃D₂H₂O, где D — фосфорсодержащий нейтральный лиганд (Et₆pa, hmpa, tppo).

Результаты и их обсуждение

Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) не разлагаются при длительном хранении. Для определения гидратного состава, получения данных о дегидратации, составе и разложении разнолигандных комплексных хинолинов европия(III) проведен их термогравиметрический анализ в интервале температур 25–700 °C. Термическое разложение исследуемых разнолигандных комплексных соединений европия протекает сложно и сопровождается рядом эндо- и экзотермических эффектов. Характер разложения полученных комплексных соединений европия(III) однотипен. Аналогично хинолинатам европия(III) с азотсодержащими нейтральными лигандами хинолинов европия(III) являются термически устойчивыми (до 320 °C) и очень трудно растворимыми в большинстве полярных и неполярных растворителей.

Разложение хинолинов европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами происходит в три стадии. Область температур 90–130 °C соответствует дегидратации комплексных хинолинов европия(III), протекающей в одну стадию с эндотермическим эф-

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа комплексных соединений европия с хинолиновой кислотой и нейтральными лигандами

Соединения		1-я стадия	2-я стадия
Eu ₂ (QA) ₃ · hmpa · 2H ₂ O	$T, ^\circ\text{C}$	90–110	210–300
	$\Delta m, \%$	4.30	17.7
Eu ₂ (QA) ₃ · tppo · 2H ₂ O	$T, ^\circ\text{C}$	100–120	260–330
	$\Delta m, \%$	4.40	25.00

фектом (табл. 2). Содержание воды, вычисленное по убыли веса образца, соответствует расчетному. Отщепление нейтральных лигандов протекает в одну стадию в интервале 160–310 °C. На кривых TG и DTG этому процессу соответствуют эндотермический эффект с минимумами при 250–270 °C. У данных комплексных соединений европия(III) на заключительный этап отщепления нейтрального лиганда накладывается экзотермический процесс разложения органической части комплекса, сопровождаемый потерей массы и происходящий при 270–700 °C. Поэтому невозможно получить безводное комплексное соединение Eu(QA)₃. Интенсивная деструкция хинолинов, связанная с образованием оксида европия(III), наблюдается в интервале температур 380–600 °C. Конечным продуктом разложения комплексных соединений является оксид европия(III). Наибольшей термической устойчивостью из синтезированных разнолигандных соединений обладает хинолинат европия(III) с трифенилфосфиноксидом.

Изучены ИК спектры синтезированных разнолигандных хинолинов европия. Отнесение важнейших колебаний проведено на основании сравнительного анализа литературных данных [11,12], ИК спектров исходных веществ. Инфракрасные спектры полученных хинолинов европия(III) изучались в интервале частот 400–3200 см⁻¹. Существенное отличие ИК спектров полученных комплексных соединений от спектров исходных соединений и нейтральных лигандов подтверждает получение новых индивидуальных комплексных соединений.

В ИК спектрах разнолигандных комплексных хинолинов европия(III) полосы поглощения при 1320 и 1000 см⁻¹, связанные с деформационными колебаниями ОН-группы свободной хинолиновой кислоты, не

Таблица 3. Волновые числа ν (cm^{-1}), относительные интенсивности люминесценции (I) и расщепления ΔF (cm^{-1}) ${}^5D_0-{}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 4$) в спектрах люминесценции (77 К)

Переход	$\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{hmpa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{trpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	ν	I	ΔF	ν	I	ΔF	ν	I	ΔF
${}^5D_0-{}^7F_0$	17263	7.5		17242	8.0		17250	5.3	–
${}^5D_0-{}^7F_1$	16935	19.8	95	16940	36.0	219	16944	35.6	2050
	16886	25.8		16767	14.3		16972	15.1	
	16840	20.4		16721	12.7		16739	13.3	
${}^5D_0-{}^7F_2$	16283	82.0	319	16318	50.0	126	16321	46.4	184
	16271	85.5		16227	80.0		16308	37.5	
	16223	100.0		16229	100.7		16230	100.0	
	15964	3.7		16192	20.6		16159	28.0	
${}^5D_0-{}^7F_4$	15389	1.1		14220	17.3		14329	16.7	–
	14569	7.5		14152	18.9		14241	28.5	
	14359	11.8		14007	24.6		14020	69.2	

проявляются, что указывает на координацию кислоты ионами европия [11,12]. У хинолиновой кислоты полосы валентных колебаний карбоксильных групп CO-OH лежат в области $1700-1800 \text{ cm}^{-1}$, причем одна полоса с двумя компонентами расщепления, максимумы которых 1725 и 1750 cm^{-1} . Расщепление полосы можно объяснить неравноценностью карбоксильных групп. Это связано, по-видимому, с тем, что одна карбоксильная группа хинолиновой кислоты находится рядом с атомом азота гетероцикла, а другая удалена от него. У разнолигандных хинолинов европия нет полос свободных карбоксильных групп, так как обе карбоксильные группы в соединениях связаны с европием. В области $1385-1390$ и $1590-1595 \text{ cm}^{-1}$ проявляются симметричные и асимметричные валентные колебания COO⁻-групп хинолинов-иона соответственно [12,13]. По ряду хинолинов европия разность частот $\Delta\nu$ равна $260-270 \text{ cm}^{-1}$, что указывает на бидентатно-циклическую координацию карбоксильных групп к ионам европия, а также на ковалентный характер связи Eu-O [11].

Инфракрасные спектры в области валентных колебаний связей C-C и C-N в разнолигандных соединениях и хинолиновой кислоте мало отличаются по числу и интенсивности полос. Этот факт, а также литературные данные [7,12] свидетельствуют о том, что атом азота в рассматриваемых соединениях не координируется к атому европия(III). В области низких частот ($465-500 \text{ cm}^{-1}$) наблюдаются полосы валентных колебаний хинолинового кольца [14].

О координации фосфорсодержащего лиганда в полученных соединениях указывает появление характеристических полос поглощения в области $1110-1195 \text{ cm}^{-1}$, отсутствующих в ИК спектрах гидратов хинолинов европия. При этом полосы поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$

в ИК спектрах полученных соединений смещены на $15-30 \text{ cm}^{-1}$ в сторону низких частот по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов, что свидетельствует о координации последних через фосфорильный кислород [15]. Присутствие молекул воды в синтезированных соединениях обуславливает появление широкой полосы в ИК спектрах в области $3400-3800 \text{ cm}^{-1}$ [16].

Синтезированные хинолиноваты европия с фосфорсодержащими нейтральными лигандами люминесцируют розовым светом уже при комнатной температуре. При 77 К спектры люминесценции имеют дискретную структуру.

Общий характер спектров люминесценции по ряду хинолиноватов сохраняется. В спектрах люминесценции комплексных соединений европия наиболее интенсивны полосы, относящиеся к электродипольному переходу ${}^5D_0-{}^7F_2$. При замене нейтрального лиганда в соединениях наблюдается заметное различие в распределении штарковских компонент ${}^5D_0-{}^7F_{0,1,2}$ и их расщеплении в поле лигандов (табл. 3).

Интенсивность полос, соответствующих магнитодипольному переходу ${}^5D_0-{}^7F_1$, в два раза ниже интенсивности электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. В спектрах люминесценции полученных комплексных соединений интенсивность полос электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_4$ сопоставима с интенсивностью полос электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$. Расщепление двух крайних полос магнитодипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ существенно меняется при замене нейтрального лиганда. Это указывает на то, что фосфорсодержащие нейтральные молекулы координируются атомом европия. При этом замена Et₆pa на hmpa, trpo не приводит к существенному росту интенсивности люминесценции. Наибольшей

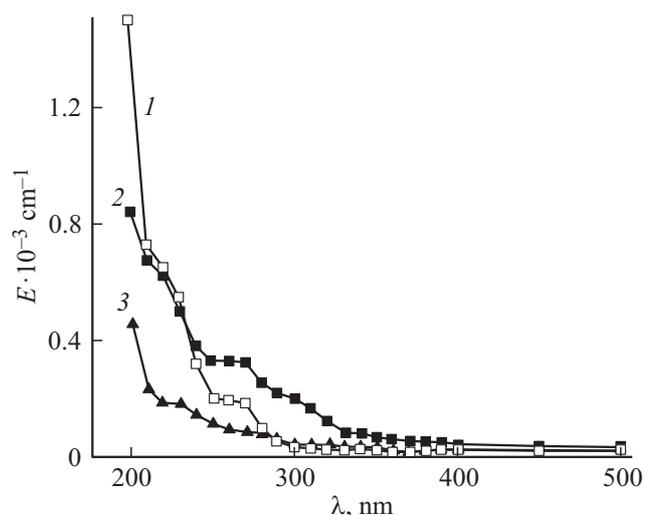


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (cm^{-1}): 1 — $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{trpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 — QA.

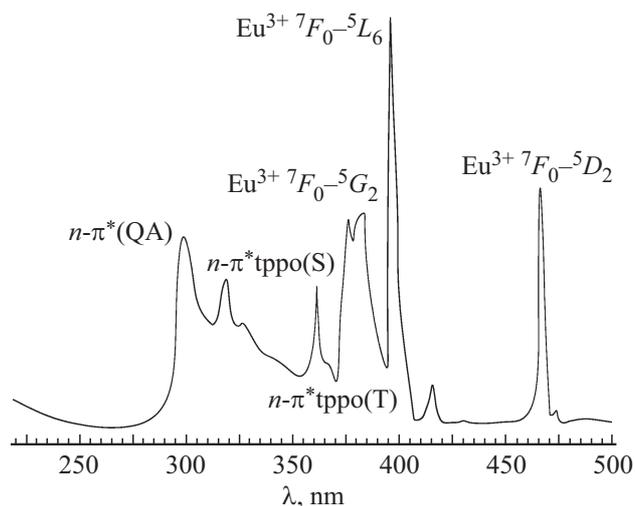


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{trpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

интенсивностью люминесценции обладает комплексное соединение с трифенилфосфиноксидом.

Анализ электронных спектров поглощения показывает (рис. 1), что комплексообразование влияет на форму полос, соответствующих $n-\pi^*$ -переходам хинолиновой кислоты. Для полученных хинолиноватов европия характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для хинолиновой кислоты. В спектрах поглощения комплексов $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{Et}_6\text{pa}2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{hmpa} 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{QA})_3 \cdot \text{trpo} 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются дополнительные полосы поглощения фосфорсодержащего нейтрального лиганда с $\lambda_{\text{max}} = 245-275 \text{ nm}$. Это также подтверждает образование индивидуальных разнолигандных комплексных соединений, вхождение нейтрального фосфорсодержащего лиганда в состав хинолиновата европия(III).

В спектрах возбуждения люминесценции полученных комплексных соединений европия(III) (рис. 2) проявляются полосы, обусловленные переходами хинолиновой кислоты, неподеленных пар электронов фосфорсодержащего лиганда и обменными процессами, напрямую связанными с переходами, затрагивающими $4f$ -электроны европия(III). Так, в спектрах возбуждения люминесценции комплексных хинолиноватов европия с фосфорсодержащими нейтральными лигандами в области $300-500 \text{ nm}$ проявляются узкие полосы, отнесенные к ${}^7F_0-{}^5D_{1,2}$, ${}^7F_0-{}^5G_2$ -переходам Eu^{3+} , а также $n-\pi^*$ -переходу фосфорсодержащего лиганда и хинолиновой кислоты. В спектрах хинолиноватов и изученных ранее циннаматов европия [17] с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами полосы $n\pi^*$ -перехода карбоновых кислот перекрываются с полосами $n\pi^*$ -переходов нейтральных лигандов (рис. 2). Это может свидетельствовать о том, что основная доля энергии, поглощаемая данными кислотами, теряется безызлучательно. Этим, по-видимому, объясняется слабая люминесценция изучаемых разнолигандных соединений европия с хинолиновой и коричной кислотами.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

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] Золн В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
- [8] Петроченкова Н.В., Петухова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Лицфар Л.И. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. N 10. С. 790.
- [9] Birnbaum E.R., Forsberg J.H., Mareus Y. Gmelin handbook of chemistry. Sc, Y, La-Lu rare earth elements coordination compounds. Part 3. Berlin, N.Y.: Springer, 1981. 324 p.
- [10] Калиновская И.В., Карасев В.Е., Ефимова Н.В., Лицфар Л.И. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 4. № 2. С. 212.
- [11] Zolin V, Puntus L, Kudryashova V.V., Tsaryuk V, Legendziewicz J, Gawryszewska P, Szostak R. // J. Alloys. Compd. 2002. V. 341. P. 376.
- [12] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
- [13] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.

- [14] Zolin V.F. // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. N 1–2. P. 101–106.
- [15] Калиновская И.В. Автореф. докт. дис. Владивосток, 2014. 47 с.
- [16] Карасев В.Е., Калиновская И.В., Зайцева Н.Н., Лифар Л.И. // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 910.
- [17] Калиновская И.В., Карасев В.Е., Задорожная А.Н., Лифар Л.И. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 551.