

02

Спектрально-люминесцентные свойства разнолигандных комплексных соединений европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой

© И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная

¹ Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия² Тихоокеанский государственный медицинский университет, 690002 Владивосток, Россия

e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

В окончательной редакции 15.04.2019 г.

Принята к публикации 04.06.2019 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p* — MBA анион *n*-метилбензойной кислоты, *D* — 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpo) (*x* = 0), гексаметилфосфотриамид (hmpa) (*x* = 1), бензотриазол (bt) (*x* = 2). Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и штарковской структуры электронных переходов $^5D_0 - ^7F_j$ (*j* = 0–2) в низкотемпературных спектрах люминесценции комплексных *n*-метилбензоатов европия(III). Установлено, что передача энергии возбуждения к иону европия осуществляется как с уровней *n*-метилбензойной кислоты, так и с уровней нейтральных лигандов.

Ключевые слова: люминесценция, комплексные соединения, *n*-метилбензойная кислота, европий.

DOI: 10.21883/OS.2019.11.48512.71-19

Разработка интенсивных люминесцентных и фотостабильных функциональных материалов на основе редкоземельных комплексных соединений для оптоэлектроники, аналитической химии, сельского хозяйства и медицины является актуальной задачей [1–4]. Изучение фотофизических свойств координационных соединений лантаноидов необходимо для целенаправленного синтеза новых люминесцирующих соединений редкоземельных элементов. Интенсивные люминесцентные, триболюминесцентные, сенсорные и фотохимические свойства комплексов лантаноидов позволяют использовать их в качестве легирующих примесей для функциональных оптических материалов (светопреобразующих материалов).

Одним из перспективных классов люминесцирующих фотостойчивых комплексных соединений редкоземельных элементов являются комплексные соединения с карбоксилсодержащими лигандами типа кислот [5–7]. Органические карбоновые кислоты используют как распространенные мостиковые лиганды в комплексных соединениях *f*-элементов и подобно другим мостиковым лигандам в целом определяют физико-химические свойства данных комплексных соединений. Большое разнообразие состава и строения карбоксилатов лантаноидов, многообразие их физико-химических свойств позволяют считать комплексы с карбоновыми кислотами удобными модельными объектами для изучения связи между физико-химическими свойствами и строением соединений. Данные комплексные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами успешно используются для

получения функциональных оптических материалов для нужд оптоэлектроники, сенсорики, медицины [8–15].

Метилбензойные кислоты — мостиковые лиганды в комплексных соединениях — во многом определяют физико-химические свойства этих соединений [16–20]. Сведения о синтезе и физико-химических свойствах разнолигандных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с *n*-метилбензойной кислотой ограничены [18,19]. Описанные в литературе разнолигандные комплексные соединения РЗЭ являются димерами, в которых реализуется как бидентатная, так и мостиковая координация кислотных остатков [16,18,19]. В то время как гидрат толуилата европия(III) представлен бесконечной полимерной цепочкой состава $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ [20].

В настоящей работе представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA — анион *n*-метилбензойной кислоты, *D* — 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpo), диметилформамид (dmf) (*x* = 0), гексаметилфосфотриамид (hmpa) (*x* = 1), бензотриазол (bt) (*x* = 2).

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия(III) состава $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и

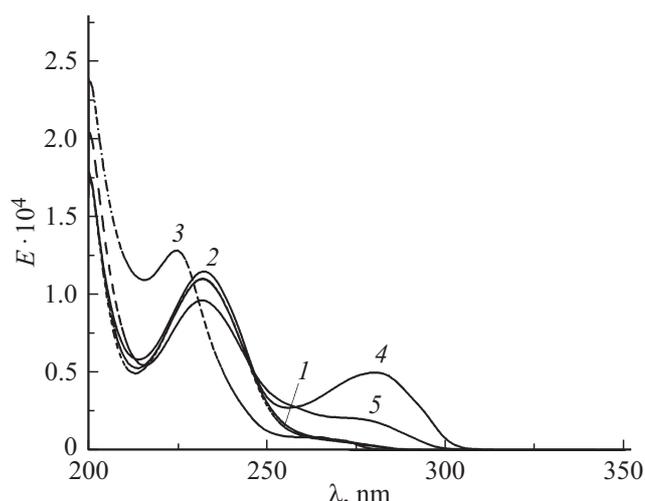


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М-растворов (C_2H_5OH): 1 — p-MBA, 2 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$, 3 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 4 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$, 5 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot bt]_2 \cdot 2H_2O$.

$[Eu(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$ использовали следующие препараты марки „ч“: шестиводный нитрат европия(III), *n*-метилбензойную кислоту, азотсодержащие нейтральные лиганды (*dipy*, *phen*, *bt*, *dmf*) и фосфорсодержащие нейтральные лиганды (*tppo*, *hmpa*).

Синтез разнолигандных соединений осуществляли по следующей методике: к 3 мМ NaOH, растворенного в минимальном количестве воды, добавляли 3 мМ *n*-метилбензойной кислоты. Затем к смеси добавляли 1 мМ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, растворенного в 10–15 мл H_2O и 2 мМ нейтрального лиганда в 15–20 мл 96%-этилового спирта. pH реакционной смеси доводили до 6–7 10%-раствором аммиака и оставляли стоять до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход составил 75–83%.

Низкотемпературные спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Возбуждение осуществляли ртутной лампой ДРШ-250. Ошибка измерений волновых чисел полос переходов $^5D_0-^7F_j$ ($j = 0-4$) не превышает $\pm 2-3 \text{ cm}^{-1}$ (число определений не меньше 5). Шкала длин волн спектрометра СДЛ-1 выверялась по линиям гелий-неонового источника и дублета ртути 576 и 579 nm.

Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на приборе RF-5301 Shimadzu.

Электронные спектры поглощения — на спектрометре RF-2550 Shimadzu. Концентрация соединения в 96%-этаноле равна 10^{-4} М/л.

Результаты и их обсуждение

Электронные спектры поглощения полученных соединений европия с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и

фосфорсодержащими нейтральными лигандами приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, комплексообразование приводит к изменению положения полосы, соответствующей переходу $\pi-\pi^*$ *n*-метилбензойной кислоты ($\lambda_{\max} = 225-235 \text{ nm}$). Для полученных разнолигандных метилбензоатов европия(III) характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для *n*-метилбензойной кислоты. В электронных спектрах поглощения (ЭСП) $[Eu(p-MBA)_3 \cdot bta]_2 \cdot 2H_2O$, $[Eu(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$ и $[Eu(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$ наблюдаются дополнительные полосы поглощения, характерные для координированных нейтральных молекул лигандов. Так, в спектре $[Eu(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$ проявляется полоса поглощения *dipy* с $\lambda_{\max} = 260-300 \text{ nm}$. В ЭСП $[Eu(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$ полоса поглощения *p-MBA* с $\lambda_{\max} = 215-250 \text{ nm}$ сдвинута в более коротковолновую область по сравнению с ее положением в спектре „свободной“ *n*-метилбензойной кислоты, которая обязана синглетному ($S\pi\pi^*$)-переходу [8].

Полученные нами разнолигандные *n*-метилбензоаты европия(III) люминесцируют (в твердом состоянии) как при комнатной температуре, так и при 77 К (рис. 2). Общий характер спектров люминесценции по ряду полученных *n*-метилбензоатов европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами сохраняется. В спектрах люминесценции комплексных соединений

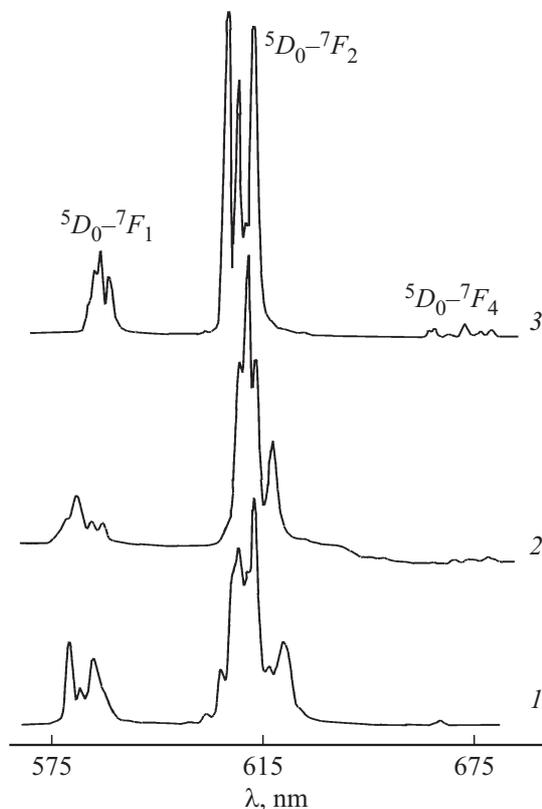


Рис. 2. Спектры люминесценции при 293 К: 1 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$, 2 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot phen]_2$, 3 — $[Eu(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$.

Значение интенсивности люминесценции разнолигандных метилбензоатов европия при 293 К

Соединение	$I_{\text{отн}}$
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	1.0
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$	1.5
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{bt}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.2
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$	5.0
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$	5.7
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{dmf}]_2$	1.3
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.3
$[\text{Eu}(\text{m-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	5.7
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8.6
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{bt}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.8
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$	20
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$	17
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{dmf}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.4
$[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.4

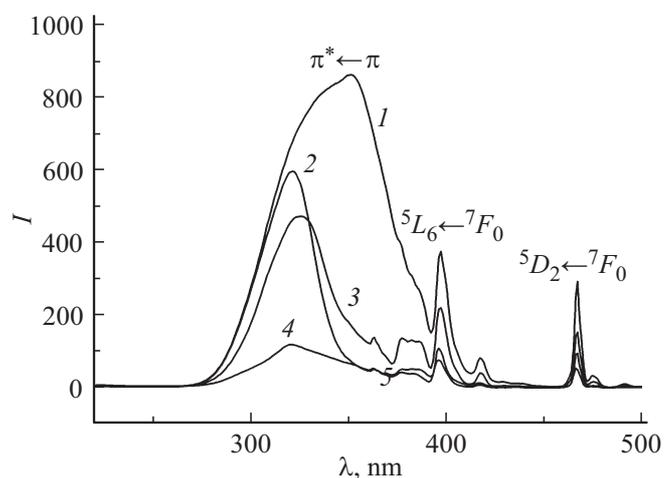


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции при 293 К, $\lambda_{\text{пер}} = 612 \text{ nm}$: 1 — $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 2 — $[\text{Eu}(\text{m-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, 3 — $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$, 4 — $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$.

наиболее интенсивные полосы относятся к электродипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Данный переход является наиболее чувствительным к замене нейтрального лиганда в разнолигандных комплексах: наблюдается перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменения в структуре расщепления штарковских компонент уровня 7F_2 . В спектрах люминесценции комплексных соединений в области электродипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ наблюдаются до 5 компонент. Интенсивность полос магнитодипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ на порядок ниже интенсивности полос электродипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Расщепление двух крайних полос магнитодипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ существенно меняется при замене нейтрального лиганда, что указывает на вхождение его в координационную сферу иона европия(III).

Для полученных нами разнолигандных комплексных соединений европия(III) были определены значения интегральных интенсивностей перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона европия(III) (таблица). Было обнаружено увеличение интенсивности люминесценции перехода европия при переходе от гидратов к комплексным соединениям с нейтральными лигандами. Для *n*-метилбензоатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом характерно максимальное значение интенсивности люминесценции, обусловленное наличием более развитой π -сопряженной системы эффективных поглотителей УФ света и отсутствием молекул воды в координационной сфере комплекса.

Нами проведено сопоставление интенсивности люминесценции *m*-метилбензоатов и *n*-метилбензоатов. Было установлено, что при введении в пара-положение по отношению к фенильному кольцу метильного заместителя в отличие от *мета*-положения интенсивность люминесценции комплексных соединений европия(III) существенно уменьшается. Так, сравнительный анализ интенсивности люминесценции разнолигандных комплексных *n*-метилбензоатов европия(III) и изученных ранее *m*-метилбензоатов [21] указывает на то, что интенсивность люминесценции *m*-метилбензоатов европия(III) существенно выше (в 2–5 раз) *n*-метилбензоатов. Это, по-видимому, можно объяснить более электронодонорными свойствами *m*-метилбензойной кислоты (метильная группа ближе расположена к карбоксильной группе кислоты).

Спектры возбуждения люминесценции разнолигандных соединений европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой состоят из широкой высокочастотной полосы, обусловленной полосами поглощения лигандов и узких линий переходов *f–f* ионов Eu^{3+} . В спектрах возбуждения разнолигандных соединений европия присутствуют полосы переходов $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ *n*-метилбензойной кислоты и соответствующего азот- или фосфорсодержащего нейтрального лиганда (рис. 3), что приводит к эффективной передаче энергии как с триплетных уровней кислоты, так и с уровней нейтрального лиганда на европий. Как видно из спектров возбуждения люминесценции, интенсивность переходов $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ *m*-метилбензойной кислоты в $[\text{Eu}(\text{m-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ гораздо выше, чем интенсивность полос этих же переходов *n*-метилбензойной кислоты в $[\text{Eu}(\text{p-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$.

Таким образом, нами синтезированы новые люминесцирующие разнолигандные комплексные *n*-метилбензоаты европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Показано, что передача энергии возбуждения к иону европия осуществляется как с уровней *n*-метилбензойной кислоты, так и с уровней нейтральных лигандов. Сравнительный анализ интенсивности люминесценции разнолигандных комплексных *пара*-метилбензоатов европия(III) и изученных ранее *мета*-метилбензоатов указывает на то, что интенсивность люминесценции *мета*-метилбензоатов европия(III) выше люминесценции *n*-метилбензоатов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2014-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zhao L., Chen Y., Chai X., Cui G., Ren L., Yang Y., Zhang H., Deng X. // *J. Molecular Structure*. 2013. V. 1032. P. 213.
- [2] Li Y., Yan B. // *J. Solid State Chemistry*. 2008. V. 181. P. 1032.
- [3] Zhao L., Chen Y., Zhang H., Li C., Sun R., Yang Q. // *J. Molecular Structure*. 2009. V. 920. P. 441.
- [4] Chen Z.M., Wang S.P., Yang N., Zhao N., Zhang J.J., Wang R.F., Zhao B.H. // *Rus. J. Coord. Chem.* 2009. V. 35. P. 541.
- [5] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. N 5. P. 1913.
- [6] Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // *J. Rare Earths*. 2002. V. 20. P. 449.
- [7] Hasegawa Y., Nakanishi T. // *RSC. Adv.* 2015. V. 5. P. 338.
- [8] Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // *Журн. неорг. химии*. 1999. Т. 44. № 3. С. 432.
- [9] Kalinovskaya I.V. // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1173. P. 328–331. doi 10.1016/j.molstruc.2018.06.118
- [10] Kurbatov I.A., Kharchenko V.I., Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Zhikhareva P.A., Vovna V.I. // *J. Structural Chemistry*. 2018. V. 59. N 2. P. 328–334. doi 10.1134/S0022476618020105
- [11] Калиновская И.В., Николенко Ю.М. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 125. № 3. С. 344–347. doi 10.1134/S0030400X18090126
- [12] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 601. P. 293.
- [13] Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S., Wen G.H., Zhang X.X. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 1. P. 149–163.
- [14] Hui-Juan Sun, Ai-Ling Wang, Hai-Bin Chu, Young-Liang Zhao // *Luminescence*. 2015. V. 30. P. 131–136.
- [15] Блатун Л.А., Митин В.А., Терехова Р.П. и др. // *Журнал им. проф. Б.М. Костюченка*. 2014. Т. 1. С. 13–21.
- [16] Jin L.-P., Wang R.-F., Wang M.-Z. // *Chem. J. Chin. Univ.* 1993. V. 14. N 9. P. 1195.
- [17] Yang Q.Q., Zhu Z.J. // *Rare Metals*. 2000. V. 19. N 1. P. 59.
- [18] Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // *J. Rare Earths*. 2002. V. 20. N 5. P. 449.
- [19] Wang Rui-Fen, Jin Lin-Pei, Wang Ming-Zhao, Huang Shi-Hua, Chen Xue-Tai. // *Acta Chim. Sin.* 1995. V. 53. P. 39.
- [20] Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S., Wen G.H., Zhang X.X. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. V. 1. P. 149.
- [21] Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шанкин Н.П. // *Коорд. химия*. 2001. Т. 27. № 7. С. 555.