

02

Спектрально-люминесцентные свойства разнолигандных комплексных соединений европия(III) с *o*-метоксибензойной 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 26.12.2019 г.

В окончательной редакции 26.12.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2020 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III) с *o*-метоксибензойной кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного строения состава $\text{Eu}(\text{MOBA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{MOBA})_3 \cdot L$, где MOBA — *o*-метоксибензойная кислота, *L* — *hmpa* (гексаметилфосфотриамид), *tppo* (трифенилфосфиноксид), *Et₆pa* (гексаэтилфосфотриамид). Установлено, что передача энергии возбуждения к иону европия осуществляется как с уровней *o*-метоксибензойной кислоты, так и с уровней фосфорсодержащих нейтральных лигандов. Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и штарковской структуры электронных переходов $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 0-2$) в спектрах люминесценции разнолигандных комплексных *o*-метоксибензоатов европия(III). Наибольшей интенсивностью люминесценции обладает метоксибензоат европия(III) с трифенилфосфиноксидом.

Ключевые слова: люминесценция, соединения европия, *o*-метоксибензойная кислота, спектры возбуждения люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2020.06.49397.352-19

Фотоустойчивые координационные соединения редкоземельных элементов с карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами и светотрансформирующие полимерные материалы на их основе могут быть использованы в различных устройствах молекулярной электроники, в оптоэлектронике, органических светоизлучающих диодах и лазерах [1–7]. К достоинствам люминесцирующих ароматических карбоксилатов лантаноидов относятся высокая химическая и термическая стабильность, стабильность при облучении светом, а также возможность изменения их состава, строения и физико-химических свойств варьированием координации лигандов. Перспективными являются разнолигандные комплексные соединения европия(III) с *o*-метоксибензойной кислотой. Так, разнометальный *o*-метоксибензоат тербий-иттрий с 1,10-фенантролином был успешно использован в качестве компонентов, образующих светоизлучающие слои в электролюминесцентных устройствах [8]. Оптимизация спектроскопических характеристик соединений редкоземельных элементов за счет изменения фрагментов их кристаллических структур является важным этапом в изготовлении интенсивнолюминесцентных лантаноидных материалов, которые могут быть использованы для получения оптических материалов.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства соединений европия с метоксибензойными кислотами и азотсодержащими нейтральными лигандами [9–14], ком-

плексные соединения европия с фосфорсодержащими нейтральными лигандами получены не были.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения состава, строения, термических свойств разнолигандных комплексных соединений европия(III) с *o*-метоксибензойной кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $\text{Eu}(\text{MOBA})_3 \cdot L$, где MOBA — анион *o*-метоксибензойной кислоты, *L* — гексаэтилфосфотриамид (*Et₆pa*), гексаметилфосфотриамид (*hmpa*), трифенилфосфиноксид (*tppo*).

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия с *o*-метоксибензойной кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами использовали следующие реактивы марки „ч“: шестиводный хлорид европия(III), *o*-метоксибензойную кислоту, фосфорсодержащие лиганды (гексаэтилфосфотриамид, гексаметилфосфотриамид, трифенилфосфиноксид). *o*-метоксибензойную кислоту перекристаллизовывали из 90% этанола.

o-метоксибензоаты европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами получали по следующей методике: к 1 mmol шестиводного хлорида европия(III), растворенного в минимальном количестве дистиллированной воды, приливали 3 mmol *o*-метоксибензойной кислоты и 1 mmol нейтрального фосфорсодержащего лиганда, растворенных в 15 ml 90%-этанола. 10%-

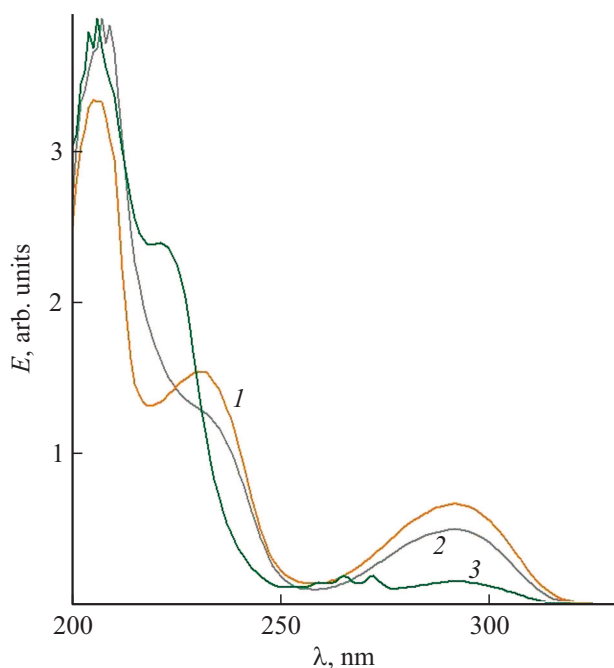


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М-растворов (C_2H_5OH) *p*-МОВА (1), $Eu(MOBA)_3 \cdot hmpa$ (2), $Eu(MOBA)_3 \cdot tppo$ (3).

раствором аммиака доводили pH до 5.5–6.0 и оставляли стоять до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной смесью, сушили на воздухе. Полученные комплексные соединения европия(III) представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета, не растворимые в большинстве неполярных растворителях.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на приборе RF–5301 Shimadzu.

Электронные спектры поглощения — на спектрометре RF–2550 Shimadzu. Концентрация соединения в 96%-этанолу равна 10^{-4} mol/l.

Результаты и их обсуждение

Полученные нами электронные спектры поглощения синтезированных координационных соединений европия(III) с *o*-метоксибензойной кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, комплексообразование приводит к изменению положения полосы, соответствующей $\pi\pi^*$ -переходу *o*-метоксибензойной кислоты ($\lambda_{\max} = 225–235$ nm). Для полученных разнолигандных *o*-метоксибензоатов европия(III) характерен более сложный вид электронных спектров поглощения, чем для *o*-метоксибензойной кислоты. В электронных спектрах поглощения (ЭСП) синтезированных разнолигандных *o*-метоксибензоатов с фосфорсодержащими нейтральными лигандами наблюдаются дополнительные полосы

поглощения, характерные для координированных фосфорсодержащих нейтральных молекул лигандов. Так, в спектре $Eu(MOBA)_3 \cdot tppo$ отчетливо проявляется три полосы поглощения *tppo* с $\lambda_{\max} = 240–276$ nm. Также в ЭСП данного комплексного соединения полоса поглощения *o*-метоксибензойной кислоты с $\lambda_{\max} = 290$ nm изменилась, сдвинута в более длинноволновую область по сравнению с ее положением в спектре „свободной“ *o*-метоксибензойной кислоты на 4–5 nm, которая обязана синглетному ($S\pi\pi^*$)-переходу [15,16]. В спектрах поглощения соединений $Eu(MOBA)_3 \cdot hmpa$, $Eu(MOBA)_3 \cdot Et_6pa$ полосы поглощения нейтральных лигандов (гексаметилфосфотриамида и гексаэтилфосфотриамида), *o*-метоксибензойной кислоты накладываются в области 220–235 nm.

Спектры возбуждения люминесценции разнолигандных координационных соединений европия(III) с *o*-метоксибензойной кислотой с фосфорсодержащими нейтральными лигандами состоят из широкой высокочастотной полосы, обусловленной полосами поглощения координируемых лигандов и узких линий *f–f*-переходов ионов европия(III) (рис. 2). В спектрах возбуждения люминесценции полученных нами разнолигандных *o*-метоксибензоатов присутствуют полосы $\pi\pi^*$ -переходов *o*-метоксибензойной кислоты и соответствующего фосфорсодержащего нейтрального лиганда, что приводит к передачи энергии как с триплетных уровней *o*-метоксибензойной кислоты, так и с уровней нейтрального фосфорсодержащего лиганда на европий.

Синтезированные новые разнолигандные *o*-метоксибензоаты европия(III) люминесцируют (в твердом состоянии и в растворе) как при комнатной температуре, так и при 77 К красным цветом (рис. 3). Общий характер спектров люминесценции в ряду полученных *o*-метоксибензоатов европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами сохраняется. В спектрах люминесценции комплексных соединений европия(III)

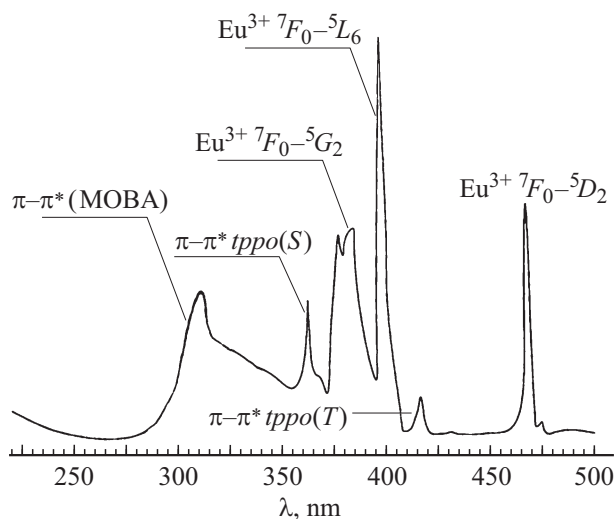


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции $Eu(MOBA)_3 \cdot tppo$ при 293 К, $\lambda_{\text{пер}} = 612$ nm.

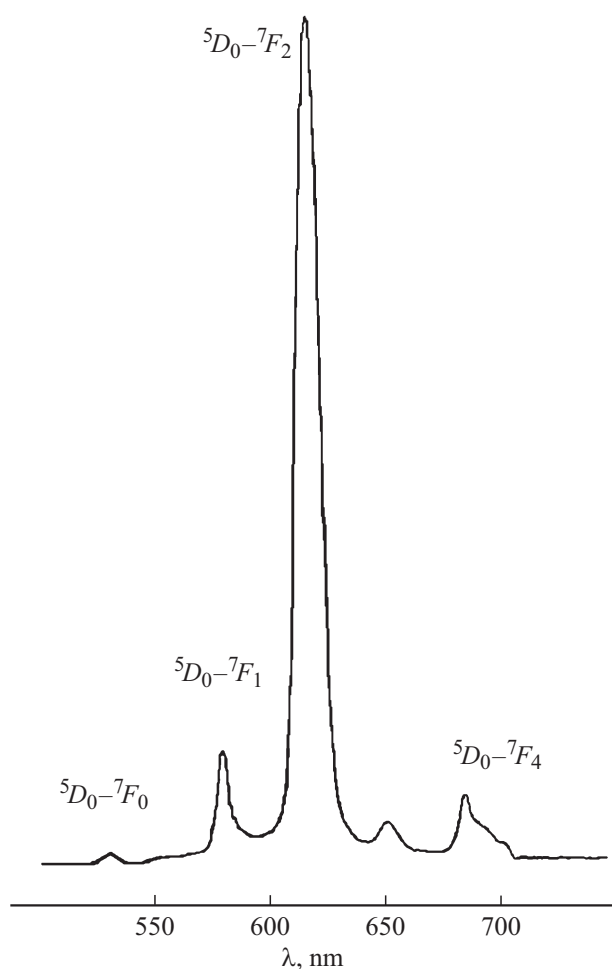


Рис. 3. Спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{MOBA})_3 \cdot tppo$ при 293 К.

наиболее интенсивные полосы относятся к электродипольному ${}^5D_0 - {}^7F_2$ -переходу. Данный переход является чувствительным к замене нейтрального лиганда в разнолигандных комплексах: наблюдается перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменения в структуре расщепления штарковских компонент 7F_2 -уровня. В спектрах люминесценции полученных новых разнолигандных комплексных соединений в области электродипольного ${}^5D_0 - {}^7F_2$ -перехода наблюдается до трех компонент. Интенсивность полос магнитодипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ практически в три-пять раз ниже интенсивности полос электродипольного ${}^5D_0 - {}^7F_2$ -перехода. Расщепление двух крайних полос магнитодипольного ${}^5D_0 - {}^7F_1$ -перехода существенно меняется при замене нейтрального фосфорсодержащего лиганда, что указывает на вхождение его в координационную сферу иона европия(III). Заметно интенсивными в спектре люминесценции являются полосы электродипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_4$. Они сопоставимы по интенсивности с интенсивностью полос магнитодипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$.

Для полученных нами разнолигандных комплексных соединений европия(III) были определены значения интегральных интенсивностей ${}^5D_0 - {}^7F_2$ -перехода иона европия(III). Было обнаружено увеличение интенсивности в спектре люминесценции европия при переходе от гидрата *o*-метоксибензоата европия(III) к комплексным соединениям с фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Для *o*-метоксибензоата европия(III) с трифенилфосфиноксидом характерно максимальное значение интенсивности люминесценции, обусловленное высокими донорными свойствами нейтрального лиганда трифенилфосфиноксида, наличием более развитой π -сопряженной системы эффективных поглотителей ультрафиолетового света и отсутствием молекул воды в координационной сфере комплексного соединения.

Сравнительный анализ интенсивности люминесценции разнолигандных комплексных *o*-метоксибензоатов европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами и изученных ранее *o*-метоксибензоатов с азотсодержащими нейтральными лигандами (нами были синтезированы и изучены люминесцентные свойства *o*-метоксибензоатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2-дипиридиллом) указывает на то, что интенсивность люминесценции соединений с фосфорсодержащими нейтральными лигандами выше на 10–20%.

Таким образом, нами синтезированы новые люминесцирующие разнолигандные комплексные *o*-метоксибензоаты европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Показано, что передача энергии возбуждения к иону европия осуществляется как с уровней *o*-метоксибензойной кислоты, так и с уровней нейтральных фосфорсодержащих лигандов. Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и штарковской структуры ${}^5D_0 - {}^7F_j$ ($j = 0-2$) электронных переходов в спектрах люминесценции комплексных *o*-метоксибензоатов европия(III).

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. N 5. P. 1913.
- [2] Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2005. V. 35. P. 107–272.
- [3] Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338.
- [4] Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // J. Rare Earths. 2002. V. 20. N 5. P. 449.

- [5] Zhang J., Wang R., Yang H., Chin. // J. Anal. Chem. 2003. V. 31. N 4. P. 472.
- [6] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 293.
- [7] Hui-Juan Sun., Ai-Ling Wang., Hai-Bin Chu., Young-Liang Zhao // Luminescence. 2015. N 30. P. 131.
- [8] Shi Y., Deng Z., Xiao J., Xu D., Chen Z., Wang R. // J. Lumin. 2007. V. 122–123. P. 272.
- [9] Wang R., Li L., Jin L., Lu S. // J. Rare Earths. 1998. V. 16. P. 445.
- [10] Li X., Bian Z., Jin L., Lu S., Huang S. // J. Mol. Struct. 2000. V. 522. P. 117.
- [11] Li X., Zou Y.-Q. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2003. V. 218. P. 445.
- [12] Gao Z.-H., Wang H., He J.-Y., Wang R.-F. // Acta Cryst. E. 65. 2009. V. 16. P. 1240.
- [13] Ma R.X., Chen Z.-M., Gao Z.-H., Wang S.-P., Wang R.-F., Zhang J.-J. // Synth. Met. 2009. V. 159. P. 1272.
- [14] Jin L., Wang R., Li L., Lu S., Huang S. // Polyhedron. 1998. V. 18. P. 487.
- [15] Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. С. 432.
- [16] Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 34. № 6. С. 1175.