

02

Люминесцентные свойства соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения

© И.В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия
e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 18.12.2017 г.

В окончательной редакции 22.03.2018 г.

Синтезированы новые люминесцирующие комплексные разнолигандные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения. Изучено строение, термические и спектрально-люминесцентные свойства комплексных разнолигандных соединений европия(III). Показано, что хинальдинат-ион координируется к иону европия(III) бидентатно. Обнаружено, что передача энергии возбуждения на ион европия(III) осуществляется с уровней хинальдиновой кислоты и фосфорсодержащего нейтрального лиганда.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46355.295-17

Значительный научный и практический интерес представляют фотоустойчивые интенсивно люминесцирующие комплексные соединения редкоземельных элементов с карбоксилсодержащими лигандами. Данные комплексные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами успешно используются для получения функциональных оптических материалов для нужд оптоэлектроники и сенсорики [1–6].

Комплексные соединения редкоземельных элементов с обычными карбоновыми кислотами имеют небольшой квантовый выход люминесценции [7,8].

Представителем группы разнолигандных комплексных соединений редкоземельных элементов, имеющих высокий квантовый выход, являются комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой [9]. Хинальдиновая кислота (2-хинолинкарбоновая) имеет сходную структуру с пиридинкарбоновыми кислотами, но более развитую систему сопряженных связей [10].

Наличие двух функциональных групп у хинальдиновой кислоты и возможные различные способы координации карбоксильной группы могут приводить к появлению нескольких рядов разнолигандных хинальдинатов редкоземельных элементов с интересными люминесцентными свойствами. Так, нами были синтезированы комплексные хинальдинаты европия(III) островного, димерного и полимерного строения [11,12]. Получить разнолигандные комплексные соединения европия с хинальдиновой кислотой и другими лигандами сложно: из реакционной среды, как правило, кристаллизуется осадок, содержащий несколько комплексных соединений редкоземельных элементов [9].

В продолжение данных исследований в настоящем сообщении представлены результаты изучения термических и спектрально-люминесцентных разнолигандных комплексных соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и фосфорсодержащими ней-

тральными лигандами димерного строения состава $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4 2\text{H}_2\text{OD}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Quin — анион хинальдиновой кислоты, D — трифенилфосфиноксид (tppo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) или гексаэтилфосфотриамид (Et_6pa).

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений состава $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4 2\text{H}_2\text{OD}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали следующие реактивы марки „ч“: шестиводный нитрат европия(III), хинальдиновую кислоту, фосфорсодержащие лиганды (трифенилфосфиноксид, гексаметилфосфотриамид, гексаэтилфосфотриамид). Хинальдиновую кислоту перекристаллизовывали из 96% этанола. Разнолигандные комплексные соединения с хинальдиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения получали по следующей методике: к водному раствору нитрата европия(III) приливали этанольный раствор хинальдиновой кислоты и фосфорсодержащего нейтрального лиганда в мольном отношении 1:2:1. 10%-м раствором аммиака доводили pH до 5.5–6.0 и оставляли стоять до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной смесью, сушили на воздухе.

Синтезированные комплексные соединения европия(III) представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета, растворимые в полярных растворителях. Термограммы соединений получены на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей. Скорость нагрева 5 grad/min (в качестве эталона использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре RF-2550 Shimadzu, а спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции — на приборе RF-5301 Shimadzu.

Таблица 1. Данные химического элементного анализа для хинальдиноватов европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения

Соединение	Найдено, %					Вычислено, %				
	C	H	N	H ₂ O	Eu	C	H	N	H ₂ O	Eu
[Eu ₂ (Quin) ₄ 2H ₂ O2tpo] ₂ (NO ₃) ₂ H ₂ O	52.9	3.3	4.8	3.5	17.9	52.8	3.5	4.9	3.1	17.6
[Eu ₂ (Quin) ₄ 2H ₂ O2hmpa] ₂ (NO ₃) ₂ H ₂ O	41.1	4.1	9.0	3.4	20.1	40.8	4.3	8.6	3.5	19.9
[Eu ₂ (Quin) ₄ 2H ₂ O2Et ₆ pa] ₂ (NO ₃) ₂ H ₂ O	45.6	5.5	6.4	2.9	18.1	45.3	5.3	6.6	3.2	17.9

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).

По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений европия(III) отвечает формуле [Eu₂(Quin)₄2H₂OD]₂(NO₃)₂H₂O, где D — фосфорсодержащий нейтральный лиганд (tpo, hmpa, Et₆pa).

Результаты и их обсуждение

Синтезированные разнолигандные комплексные соединения европия(III) не разлагаются при длительном хранении, устойчивы на воздухе. При нагревании все полученные комплексные соединения разлагаются. Для определения гидратного состава, получения данных о дегидратации, составе и разложении разнолигандных комплексных хинальдиноватов европия(III) проведен их термогравиметрический анализ в интервале температур 25–700°C. Характер разложения комплексных соединений европия(III) однотипен.

Разложение хинальдиноватов европия(III) димерного строения с фосфорсодержащими нейтральными лигандами происходит аналогично разложению комплексных соединений с азотсодержащими нейтральными лигандами [9]. Термолиз комплексных соединений осуществляется в три стадии. Область температур 90–130°C соответствует процессу дегидратации комплексных хинальдиноватов европия(III), протекающему в одну стадию с эндотермическим эффектом (табл. 2). Содержание воды, вычисленное по убыли веса образца, соответствует расчетному. Отщепление нейтральных лигандов протекает в одну стадию в интервале 135–270°C. На кривых TG и DTG этому процессу соответствуют эндотермический эффект с минимумами при 220–240°C. На конец отщепления нейтрального лиганда накладывается процесс разложения разнолигандных комплексных соединений европия(III), поэтому невозможно получить безводный хинальдинат европия(III). Интенсивная деградация полученных соединений, связанная с образованием оксида европия(III), наблюдается в интервале температур 400–600°C.

Наибольшей термической устойчивостью из синтезированных разнолигандных соединений обладает хи-

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа хинальдиноватов европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения

Соединения		1-я стадия	2-я стадия
[Eu ₂ (Quin) ₄ 2H ₂ O2tpo] ₂ (NO ₃) ₂ H ₂ O	T, °C	110–120	125–260
	Δm, %	3.2	32.2
[Eu ₂ (Quin) ₄ 2H ₂ O2hmpa] ₂ (NO ₃) ₂ H ₂ O	T, °C	90–120	125–270
	Δm, %	3.5	23.5
[Eu ₂ (Quin) ₄ 2H ₂ O2Et ₆ pa] ₂ (NO ₃) ₂ H ₂ O	T, °C	100–120	125–275
	Δm, %	3.2	31.0

нальдинат европия(III) с трифенилфосфиноксидом. Термическая устойчивость исследуемых комплексных соединений европия(III) ниже термической устойчивости хинальдиноватов европия(III) полимерного строения [12] и сравнима с термической устойчивостью хинальдиноватов европия(III) с азотсодержащими нейтральными лигандами димерного строения [11]. По-видимому, наличие связи иона европия(III) с двумя функциональными группами в случае комплексных соединений полимерного строения [12] существенно повышает термическую устойчивость комплексных соединений европия(III).

ИК спектры полученных хинальдиноватов европия(III) изучались нами в интервале частот 400–3200 см⁻¹.

На наличие депротонированной карбоксильной группы в комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колебания OH-группы при 990 см⁻¹ [13]. Поглощение карбонильной группы „свободной“ хинальдиновой кислоты при 1705 см⁻¹ в спектрах хинальдиноватов европия(III) отсутствует [13]. Интенсивные полосы при 800–807, 1620–1630 и 1375–1385 см⁻¹ относятся соответственно к колебаниям δ(COO⁻), γ_{as}(COO⁻), γ_s(COO⁻) бидентатно связанных карбоксильных групп, а поглощение меньшей интенсивности при 1468–1469 и 1563–1569 см⁻¹ может быть обусловлено валентными колебаниями связей C–C и C–N [14,15]. Подобные полосы поглощения найдены в ИК спектрах комплексных хинальдиноватов европия(III) островного строения. В работе [11] на основании данных ИК и рентгеноэлектронных спектров установлено, что хинальдиновая кислота в комплексных хинальдиноватах европия(III) островного строения координируется бидентатно. В ИК спектре синтезированных комплексных соединений европия интенсивно проявляются

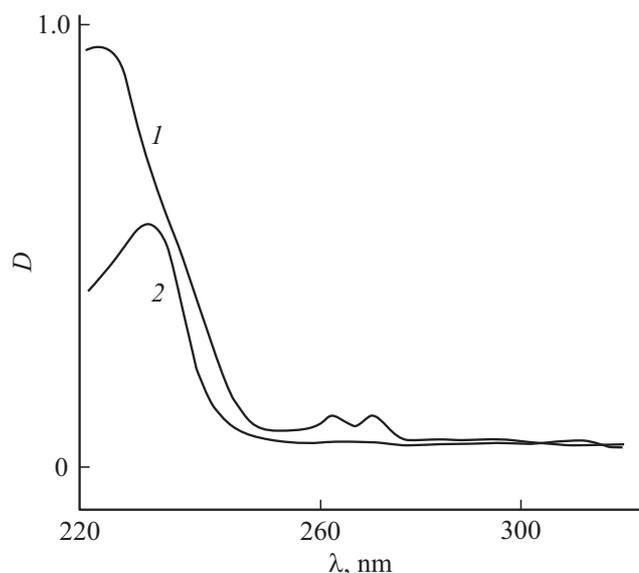


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1 — $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{tppo}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — HQuin .

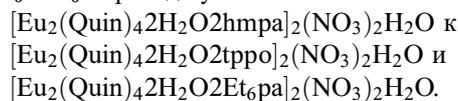
симметричные колебания карбоксильной группы кислоты в областях $1375\text{--}1385$, $680\text{--}690\text{ cm}^{-1}$. Проявление этих колебаний также свидетельствует о существовании бидентатной координации карбоксильной группы [15]. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ больше 200 cm^{-1} , что указывает на ионный характер связи $\text{Eu}\text{--}\text{O}$ карбоксильной группы хинальдиновой кислоты [11]. Значение $\Delta\nu > 100\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о бидентатной координации группы COO^- ионом европия(III) [13]. Частоты $\nu(\text{Eu}\text{--}\text{N})$, $\nu(\text{Eu}\text{--}\text{O})$ лежат в синтезированных комплексах ниже 400 cm^{-1} [10]. В спектре исследуемых комплексных соединений наблюдаются полосы поглощения при $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ в области валентных колебаний воды [14].

Электронный спектр поглощения хинальдината европия(III) с трифенилфосфиноксидом димерного строения представлен на рис. 1. При аддуктообразовании в спектрах поглощения хинальдиновой кислоты добавились полосы поглощения, соответствующие $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам аддуктообразующих агентов (нейтральных молекул) — tppo , hmpa , Et_6pa . Следует отметить, что, так же как и для хинальдиновой кислоты, положение и форма полос поглощения нейтральных фосфорсодержащих молекул практически не меняется при комплексообразовании. Максимум широкой полосы с $\lambda_{\text{max}} = 290\text{ nm}$ в UV-спектрах разнолигандных хинальдинатов европия(III) несколько сдвинут в более длинноволновую область по отношению к максимуму данной полосы в спектре „свободной“ хинальдиновой кислоты. В спектрах поглощения разнолигандных соединений проявляются полосы поглощения нейтральных фосфорсодержащих лигандов с $\lambda_{\text{max}} = 266, 278\text{ nm}$ (рис. 1).

Спектры возбуждения люминесценции полученных комплексных соединений европия(III) совпадают со спектрами возбуждения гидрата европия(III) с хиналь-

диновой кислотой и нитратом европия(III) с трифенилфосфиноксидом, что свидетельствует об эффективном внутримолекулярном переносе энергии с уровней хинальдиновой кислоты и фосфорсодержащих нейтральных лигандов на ион европия(III). Также в спектре возбуждения люминесценции комплексного соединения проявляются полосы, обусловленные внутриконтинуальными $f\text{--}f$ -переходами в ионе европия(III).

Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) (аналогично разнолигандным комплексным соединениям европия(III) с хинальдиновой кислотой островного строения [12]) уже при комнатной температуре обладают интенсивной люминесценцией красного цвета с максимумом люминесценции при 612 nm (рис. 2). В спектрах люминесценции синтезированных хинальдинатов европия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами наиболее интенсивны полосы, относящиеся к электродипольному $^5D_0\text{--}^7F_2$ -переходу. Интенсивность полос, соответствующих триплетному магнитодипольному $^5D_0\text{--}^7F_1$ -переходу, в 3–4 раза ниже интенсивности полос электродипольного $^5D_0\text{--}^7F_2$ -перехода. Как и для большинства комплексных соединений европия(III), интенсивность линии запрещенного $^5D_0\text{--}^7F_0$ -перехода незначительна. Причем относительная интенсивность линии электродипольного $^5D_0\text{--}^7F_0$ -перехода увеличивается от



Одной из причин этого может быть увеличение искажения координационного полиэдра комплексного соединения европия при аддуктообразовании. Общий характер

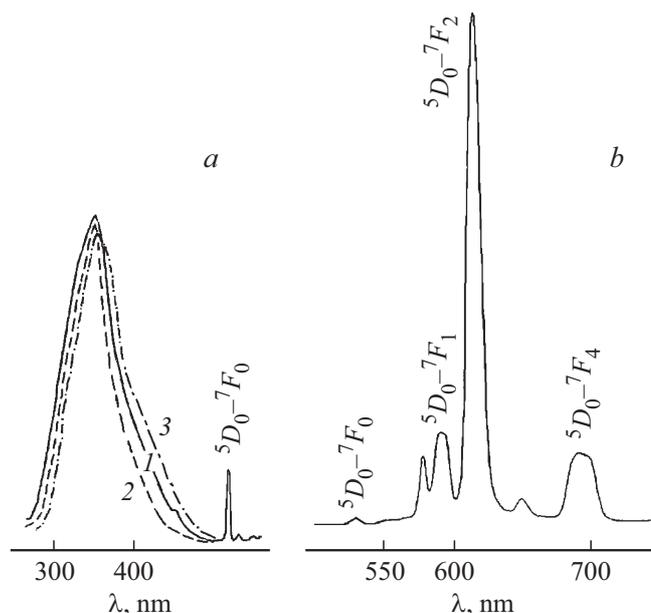


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции. а: 1 — $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{tppo}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{tppo}$, 3 — $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{рег}} = 615\text{ nm}$); б: спектр люминесценции (77 K): $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{tppo}]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$).

спектров люминесценции по исследуемому ряду соединений европия с хинальдиновой кислотой сохраняется. Однако при замене фосфорсодержащего нейтрального лиганда происходит существенное перераспределение интенсивностей отдельных линий ${}^5D_0-{}^7F_{1,2}$ -переходов. Повышение донорных свойств нейтрального лиганда в ряду $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Et}_6\text{pa}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{hmpa}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{trpo}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ оказывает влияние на величину энергетического зазора резонансного ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода (смещение 0–0-полосы в красную область), а также приводит к уменьшению величины расщепления штарковских компонент терма 7F_1 , (ΔF_1). Наибольшей интенсивностью люминесценции в данном ряду соединений обладает комплекс $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{trpo}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, синтезированы люминесцирующие комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения. Показано, что при термоллизе отрыв молекулы воды и нейтрального лиганда происходит в две стадии с эндотермическими эффектами. Обнаружено, что наибольшей термической устойчивостью в изучаемом ряду обладает хинальдинат европия(III) с 1,10-фенантролином. Установлено, что хинальдинат-ион координируется к иону европия(III) бидентатно. Повышение донорных свойств нейтрального лиганда в ряду $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Et}_6\text{pa}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{hmpa}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{trpo}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ оказывает влияние на величину энергетического зазора резонансного ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода (смещение 0–0-полосы в красную область), а также приводит к уменьшению величины расщепления штарковских компонент терма 7F_1 , (ΔF_1).

- [11] Карасев В.Е., Калиновская И.В., Мирочник А.Г., Зайцева Н.Н., Зиатдинов А.М. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 618.
- [12] Карасев В.Е., Калиновская И.В., Зайцева Н.Н., Лифар Л.И. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 910.
- [13] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- [14] Иогансен А.В., Куркчи Г.А., Деметьева Л.А. // Журн. структурной химии. 1977. Т. 18. № 4. С. 743.
- [15] Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шапкин Н.П. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 555.

Список литературы

- [1] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 293.
- [2] Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // J. Rare Earths. 2002. V. 20. N 5. P. 449.
- [3] Zhang J., Wang R., Yang H. // Chin. J. Anal. Chem. 2003. V. 31. N 4. P. 472.
- [4] Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338.
- [5] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. N 5. P. 1913.
- [6] Binnemans K. Rare-earth Beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2005. V. 35. P. 107–272.
- [7] Zolin V.F. // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. N 1–2. P. 101.
- [8] Петроченкова Н.В., Петухова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Лифар Л.И. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 790.
- [9] Seminara A., Musumeci A. // J. Inorg. Chem. 1977. V. 39. N 4. P. 599.
- [10] Zolin V., Puntus L., Kudryashova V.V., Tsaryuk V., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Szostak R. // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. P. 376.