Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 1

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) С ХИНАЛЬДИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© И. В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, д. 159 E-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

> Поступила в Редакцию 30 марта 2023 г. После доработки 27 июня 2023 г. Принята к публикации 29 июня 2023 г.

Синтезированы разнолигандные люминесцирующие комплексы европия(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами. Полученные соединения охарактеризованы методами химического элементного, рентгенофазового, термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. Установлен состав комплексных соединений. Показано, что при термолизе комплексов отрыв молекулы азотсодержащего лиганда происходит в одну стадию с экзо- и эндотермическим эффектами, соединения являются термически устойчивыми до 260°С. Синтезированные комплексные соединения были введены в полиэтилен высокого давления. Получены люминесцирующие полимерные материалы.

Ключевые слова: *термическая устойчивость; хинальдинаты европия(III); хинальдиновая кислота* DOI: 10.31857/S0044461823010048; EDN: HUIBKL

Разработка люминесцентных и фотостабильных функциональных материалов на основе комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) для оптоэлектроники, аналитической химии, сельского хозяйства и медицины является актуальной задачей [1, 2]. Триболюминесцентные, люминесцентные, сенсорные и фотохимические свойства комплексов РЗЭ позволяют применять их в качестве добавок для светопреобразующих материалов.

Наиболее фотоустойчивыми и интенсивнолюминесцирующими являются комплексные соединения лантаноидов на основе ароматических кислот, которые имеют развитую систему сопряженных связей. Наиболее высок квантовый выход люминесценции у комплексов с кислотами, проявляющими высокую дентатность вследствие наличия в качестве заместителя атома азота. Представителями группы соединений, характеризующихся высоким квантовым выходом люминесценции, являются комплексные соединения с хинальдиновой (2–хинолинкарбоновой) кислотой [3]. 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 перспективными люминесцентными свойствами.

Сведения о координационных соединениях редкоземельных элементов с хинальдиновой кислотой ограниченны [4–6]. Попытки получить аддукты хинальдинатов лантаноидов с нейтральными лигандами долгое время были неудачными [3], в качестве конечного продукта образовывался моногидрат европия(III) с хинальдиновой кислотой островного строения. Синтезированы хинальдинаты лантаноидов островного и димерного строения [3, 4]. Получен хинальдинат европия полимерного строения, люминесцирующий ярко-оранжевым цветом [4].

Изучены структуры димера тригидрата хинальдината неодима и соединения европия с хинальдиновой кислотой островного строения [7, 8]. Следует отметить, что разнолигандные хинальдинаты европия(III) с нейтральными лигандами характеризуются интенсивной люминесценцией. Введение гетероциклического лиганда (1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила) в координационную сферу европия приводит к получению комплексных соединений, характеризующихся увеличением интенсивности люминесценции [3]. Цель работы — синтез люминесцирующих соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами состава Eu(Quin)₃D·2H₂O, где — Quin (анион хинальдиновой кислоты); D — gu (гуанидин), dmf (диметилформамид), bt (бензтриазол), и получение люминесцирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления.

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандных соединений европия(III) использовали Eu(NO₃)₃·6H₂O (ч., AO «Вектон»), хинальдиновую кислоту (ч., AO «Вектон»), гуанидин (98%, Acros Organics), бензтриазол (99% (Acros Organics), диметилформамид (96%, AO «ЭКОС»), 25%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»), этиловый спирт (95%, ООО «Гиппократ»). Для термогравиметрии применяли Al₂O₃ (ч., AO «Вектон»), который прокаливали при $T = 800^{\circ}$ С в течение 1 ч.

Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор АДЭа-4-СЗМО, ОАО «Медоборудование»).

Для синтеза разнолигандных соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой к водному раствору шестиводного хлорида европия [0.22 г Eu(NO₃)₃·6H₂O, растворенного в 5 мл дистиллированной воды] прибавляли 80%-ный спиртовой раствор хинальдиновой кислоты и дополнительного нейтрального лиганда (0.15 г гуанидина, или 0.10 г диметилформамида, или 0.15 г бензтриазола в 15 мл 96%-ного этанола) в мольном соотношении 1:3:1.5. рН реакционной смеси доводили до 6 10%-ным раствором аммиака. Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при $T = 30^{\circ}$ С в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Выход соединений составил 77–82%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных и неполярных растворителях, устойчивы на воздухе.

Элементный анализ комплексных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector Instruments). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание европия устанавливали весовым методом, прокаливая навеску комплексного вещества до постоянной массы оксида европия(III). По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой отвечает формулам $Eu(Quin)_3 \cdot gu \cdot 2H_2O$, $Eu(Quin)_3 \cdot dmf \cdot 2H_2O$ и $Eu(Quin)_3 \cdot bt \cdot 2H_2O$.

Рентгенографическое исследование соединений проводили порошковым методом. Порошкограммы образцов получали на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») в Си_{Ка}-излучении.

Термогравиметрическое исследование проводилось с использованием дериватографа Q-1000 (Paulik–Paulik) в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения — прокаленный Al₂O₃ (ч., порошок белого цвета), скорость нагревания 5 град мин⁻¹.

ИК-спектры поглощения образцов в таблетках КВг регистрировали на приборе Фурье-ИК-спектрометр TENSOR-27 Bruker (область 4000–350 см⁻¹, ошибка регистрации частот не более 1 см⁻¹). Исследуемые образцы комплексных соединений европия(III) перетирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и запрессовывали в таблетки с КВг.

Полиэтиленовые пленки, активированные люминесцирующими комплексными соединениями европия(III), получали методом прессования. Для этого полученные разнолигандные хинальдинаты европия(III) и порошок полиэтилена высокого давления (белый порошок, размер частиц 500 мкм, Alfa Aesar № A10239) тщательно перемешивали в ступке и прессовали на гидравлическом прессе при 140°С. Общее содержание люминофора в пленках составляло 0.3–0.5 мас%, толщина пленки 100 мкм.

Для изучения люминесцентных свойств полимерных материалов использовали спектрофлуориметр Shimadzu RF-5000 (T = 293 K) и флуоресцентный микроскоп AXIOPLANE-2 Imaging (Carl Zeiss).

Обсуждение результатов

Синтезированные разнолигандные комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой не разлагаются при длительном хранении. Дифрактометрическим порошковым методом определены кристаллографические параметры полученных комплексных соединений европия(III). Фазовый анализ показал отсутствие линий исходных веществ в рентгенограммах, что свидетельствует о чистоте комплексных соединений (табл. 1). Согласно данным рентгенографического исследования, хинальдинат европия(III) с диметилформамидом является рентгеноаморфным.

Термическая деструкция полученных соединений является многоступенчатым процессом (рис. 1). При термолизе соединений состава Eu(Quin)₃·gu·2H₂O,

Eu(Quin)3 · gu · 2H ₂ O		Eu(Quin) ₃ ·bt·2H ₂ O	
межплоскостное расстояние, Å	относительная интенсивность рефлексов, %	межплоскостное расстояние, Å	относительная интенсивность рефлексов, %
12.11	100.00	10.44	44.80
8.56	41.80	10.19	100.0
7.55	32.43	7.87	31.90
6.02	42.00	6.24	16.36
5.05	32.38	6.40	34.55
4.94	25.23	5.72	37.27
4.41	22.00	4.55	20.91
4.02	23.81	3.60	13.64
3.37	44.29	3.48	32.73
3.31	22.38	3.40	22.73
3.14	21.90	3.27	23.64
2.73	46.67	2.90	21.64
2.28	14.29	2.59	16.36
2.08	19.05	2.24	25.45
	1		1

Таблица 1 Речитечометрические данные соединений европия(III), с хинальлиновой кислотой, гуанилином и бензтриазолом

П р и м е ч а н и е. Quin — анион хинальдиновой кислоты, gu — гуанидин, bt — бензтриазол.

Eu(Quin)₃·bt·2H₂O, Eu(Quin)₃·dmf·2H₂O в интервале температур 85–155°C наблюдается потеря молекул воды, связанных в комплекс. Процесс дегидратации полученных комплексных соединений европия(III) протекает в одну стадию с эндотермическими эффектами.

При термическом разложении разнолигандных комплексных соединений европия(III) процесс отщепления нейтральных лигандов протекает в одну стадию в интервале температур 250–405°С для Eu(Quin)₃·gu·2H₂O и Eu(Quin)₃·bt·2H₂O с эндотермическими эффектами, для соединения Eu(Quin)₃·dmf·2H₂O с экзотермическим эффектом. При более высоких температурах 470–530°С, согласно данным термического анализа, осуществляется отрыв молекул хинальдиновой кислоты. Этому процессу на дифференциальных кривых нагревания и потери массы (ДТА и ДТГ) отвечают экзотермические и эндотермические эффекты.

Безводный комплекс Eu(Quin)₃ выделить не удалось, так как окончание отщепления азотсодержащего нейтрального лиганда совпадает с разложением органической части молекулы соединения европия(III). Конечным продуктом термического разложения комплексных соединений является Eu₂O₃ (550–700°C). Полученные разнолигандные хинальдинаты европия(III) являются более термически устойчивыми, чем изученные нами разнолигандные комплексные трифторацетаты европия(III) [9], и сопоставимы по термической устойчивости с метилбензоатами европия(III) [10, 11]. Термическую устойчивость разнолигандных хинальдинатов европия можно объяснить наличием в структуре нескольких сопряженных связей. Таким образом, термоустойчивые разнолигандные комплексные хинальдинаты европия(III) можно успешно использовать для внедрения в полимерные матрицы.

Определение координации аниона хинальдиновой кислоты и нейтральных лигандов к иону европия(III) осуществлялось методом ИК-спектроскопии (табл. 2). На наличие депротонированной карбоксильной группы в разнолигандных комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колебания ОН-группы при 990 см⁻¹.*

Поглощение карбонильной группы некоординированной хинальдиновой кислоты при 1705 см⁻¹ в ИК-спектрах разнолигандных комплексных хинальдинатах европия(III) отсутствует [4]. Интенсивные

^{*} *Накамото К*. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 232.



Рис. 1. Термограммы хинальдинатов европия(III): $a = Eu(Quin)_3 \cdot bt \cdot 2H_2O$, $\delta = Eu(Quin)_3 \cdot gu \cdot 2H_2O$, $e = Eu(Quin)_3 \cdot dmf \cdot 2H_2O$.

Quin — анион хинальдиновой кислоты, dmf — диметилформамид, gu — гуанидин, bt — бензтриазол.

полосы при 1630–1610, 1415–1385 см⁻¹ относятся соответственно к $v_{as}(COO^-)$, $v_s(COO^-)$ бидентатно связанных карбоксильных групп.* Разность частот $\Delta v = v_{as}(COO^-) - v_s(COO^-)$ составляет 215–225 см⁻¹, что, согласно [12] ($\Delta v > 100$ см⁻¹), свидетельствует о бидентатной координации СОО⁻-группы ионом европия.

Поглощение при 1560–1580 см⁻¹ может быть обусловлено валентными колебаниями связей С=С бензольного кольца, а поглощение при 1600, 1605 см⁻¹ в случае соединений Eu(Quin)₃·gu·2H₂O и Eu(Quin)₃·bt·2H₂O вызвано колебаниями связи С=N. О координации бензтриазола ионом европия в полученном разнолигандном комплексе Eu(Quin)₃×

×bt·2H₂O свидетельствуют полосы поглощения в области 2090 и 1410 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям —N=N—.** В разнолигандном комплексном соединении Eu(Quin)₃·dmf·2H₂O о координации диметилформамида свидетельствует полоса при 1650 см⁻¹. О присоединении гуанидина свидетельствует полоса с максимумом при 1667 см⁻¹, относящаяся к деформационным колебаниям NHгруппы. Присутствие молекул воды в синтезированных соединениях обусловливает появление широкой полосы в ИК-спектрах в области 3400–3600 см⁻¹.***

^{*} Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 256.

^{**} *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 2007. С. 397.

^{***} Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 252.

и пентральными лигандами				
Отнесение	Eu(Quin) ₃ ·gu·2H ₂ O	Eu(Quin) ₃ ·bt·2H ₂ O	Eu(Quin) ₃ ·dmf·2H ₂ O	
v(H ₂ O)	3620	3390	3610	
v(CH)	2980	2992	2990	
v(N==N)	_	2090	_	
		1414		
v(C==0)	_	_	1650	
$v_{as}(COO)$	1630	1620	1610	
		1600	1610	
v(C=C)	1580	1560	1580	
	1500	1500	1510	
v _s (COO)	1385	1410	1415	
		1390	1380	
v(C=C)	1580	1560	1580	
	1500	1500	1510	
v _s (COO)	1390	1430	1410	
		1390	1380	
δ(СН) плоские	1300	1280	1240	
	1245	1250	1160	
	1160	1160		
$\nu(C=C) + \nu(C=N)$	1605	1600	_	
	1530	1530		
δ(СН) неплоские	790	800	770	
	750	740	710	
	700	710		

Таблица 2

Колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах разнолигандных соединений Eu(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами

Примечание. Quin — анион хинальдиновой кислоты, dmf — диметилформамид, gu — гуанидин, bt — бензтриазол; «—» — неприменимо.

Полимерные материалы, содержащие люминесцирующие разнолигандные хинальдинаты европия(III), прозрачны и люминесцируют красным цветом при облучении ультрафиолетовым светом. Полиэтиленовый материал, активированный изученным ранее полимерным хинальдинатом европия(III) состава $[Eu(Quin)_3H_2O]_n$ [6], люминесцирует оранжевым цветом. Спектры люминесценции полученных материалов идентичны спектрам индивидуальных комплексных соединений, что свидетельствует о сохранении структуры диспергированных в полимерной матрице люминесцирующих частиц соединений европия. В спектрах люминесценции регистрируются отдельные линии магнитнодипольного ⁵D₀-⁷F₁ и электродипольных ⁵D₀-⁷F₂, ⁵D₀-⁷F₄ переходов Eu(III) с максимумами при 595, 615 и 700 нм соответственно (рис. 2). Интенсивность линий полос электродипольного ⁵D₀-⁷F₀ перехода незначительна. Наиболее

интенсивными являются полосы электродипольного ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ перехода. Интенсивность линий магнитнодипольного перехода ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{1}$ значительно ниже интенсивности линий электродипольного ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ перехода. Интенсивным является электродипольный ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ переход, его интенсивность сопоставима с интенсивностью магнитнодипольного ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{1}$ перехода. Для сопоставления люминесцентных характеристик использовали гидрат полимерного строения [Eu(Quin)_3H_2O]_n, люминесцирующий оранжевым цветом.

Методом флуоресцентной микроскопии проведен анализ дисперсности и распределения частиц люминесцирующих соединений в полиэтилене высокого давления. Наблюдается неравномерное распределение частиц в полимерной матрице. Значительную часть объема материалов занимают как мелкие частицы округлой формы размером 2–5 мкм, так и раз-



Рис. 2. Спектры люминесценции полиэтилена высокого давления с добавками соединений: l — Eu(Quin)₃·gu·2H₂O, 2 — Eu(Quin)₃·dmf·2H₂O, e — Eu(Quin)₃·bt·2H₂O.

Quin — анион хинальдиновой кислоты, gu — гуанидин, dmf — диметилформамид, bt — бензтриазол.

мытые агрегаты мелкодисперсных частиц размером 20–40 мкм. В полимерном материале можно выделить и очень мелкие частицы размером 1.5–2 мкм.

Выводы

Синтезированы интенсивнолюминесцирующие, термоустойчивые разнолиганные хинальдинаты европия(III) с нейтральными лигандами островного строения. В полученных комплексах реализуется бидентатная координация СОО[–]-группы хинальдиновой кислоты ионом европия. Данные соединения могут быть использованы в качестве добавок для получения светотрансформирующих полимерных материалов, характеризующихся интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 575–700 нм.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWF N(0205)-2023-0003.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Калиновская Ирина Васильевна, д.х.н., доцент ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6858-6595

Список литературы

- Bunzli J.-C. G., Eliseeva S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1939–1949. https://doi.org/10.1039/C3SC22126A
- [2] Hasegawa Y, Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338–353. https://doi.org/10.1039/C4RA09255D
- [3] Seminara A., Musumeci A. J. Lanthanide chelates of some quinolinecarbo-xylic acids // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 599–605.
- [4] Калиновская И. В. Люминесцентные свойства соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и серосодержащимим нейтральными лигандами // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 12. С. 1909–1914. https://doi.org/10.1134/S0044460X19120151 [Kalinovskaya I. V. Luminescent properties of europium(III) complexes with quinaldic acid and sulfur-containing neutral ligands // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 12. P 2420–2423. https://doi.org/10.1134/S1070363219120156].
- [5] Калиновская И. В., Мирочник А. Г., Карасев В. Е. Фотодеструкция и фотостабилизация соединений европия в поливинилхлориде // ЖПХ. 2008. Т. 81. С. 2073–2075. EDN:KFSRFT [Kalinovskaya I. V., Mirochnik A. G., Karasev V. E. Photodestructive and photostabilization compounds of europium in polyvinyl chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. P. 2183– 2186. https://doi.org/10.1134/S1070427208120306].
- [6] Калиновская И. В., Буквецкий Б. В. Кристаллическая структура, люминесценция и триболюминесценция комплекса [Eu₂(Quin)₄2H₂O2Dipy]₂(NO₃)₂H₂O // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 9. С. 412–419. https://doi.org/10.21883/OS.2019.09.48193.245-18 [Kalinovskaya I. V., Bukvetskii B. V. Crystal structure, luminescence and triboluminescence of the complex Eu₂(Quin)₄2H₂O2Dipy]₂(NO₃)₂H₂O // Optics and Spectroscopy. 2019. V. 127. N 3. P. 446–453. https://doi.org/10.1134/S0030400X19090054].
- [7] Starynowicz P. Structure of bis-m-(2-quinolinecarboxylato-O,O,O')bis[triaqua-(2-quinolinecarboxylato-N,O)(2-quinolinecarboxylato-O) neodymium(III)] trihydrate // Acta Cryst. 1990. V. 46. P. 2068–2070.
- [8] Bukvetskii B. V., Kalinovskaya I. V. Crystal structure, luminescence and triboluminescence of the complex [Eu(NO₃)₂3hmpa] NO₃·HQuin // J. Fluorescence. 2017. V. 27. N 3. P. 773–779. https://doi.:10.1007/s10895-016-2009-7

[9] Oliveira V.S., Araújo Melo D.M., Rocha da Silva Z., Zinner L. B., Zinner K. Preparation and properties of complexes between rare earth trifluoroacetates and hexamethylphosphoramide (HMPA) // J. Alloys

Сотрд. 2000. V. 303–304. Р. 157–161. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00658-7 [10] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Савченко Н. Н. Разнолигандные комплексные соединения европия(III) с 4-метилбензойной кислотой // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 11. С. 1780–1785.

https://doi:10.1134/S0044460X19110192 [*Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaia A. N., Savchenko N. N.* Mixed-ligand complex compounds of europium(III) with 4-methylbenzoic acid // J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 11. P. 2285–2289. https://doi.org/10.1134/S1070363219110197].

- [11] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Привар Ю. О. Синтез и строение о-метилбензоатов европия // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 2. С. 238–244. https://doi.org/10.31857/S0044460X21020074 [Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaya A. N., Privar Yu. O. Synthesis and structure of europium(III) o-mehtylbenzoates// J. Gen. Chem. 2021. V. 91. N 2. P. 196–201. https://doi.org/10.1134/S1070363221020079].
- [12] Pimentel P. M., Oliveira V. S., Silva Z. R., Melo D. M. A., Zinner L. B., Vicentini G., Bombieri G. Synthesis, properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone and X-ray crystal structure of [Sm(CF₃COO)₃(AZA)₂(H₂O)]₂·2AZA // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 2651–2657. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00868-3