

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 546.661:535.37

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛБЕНЗОАТОВ ЕВРОПИЯ(III)

© 2022 г. И. В. Калиновская^{а,*}, А. Н. Задорожная^б^а Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022, Владивосток, Россия^б Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России, 690002, Владивосток, Россия

*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III) с *о*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Рассчитаны триpletные уровни *о*- и *м*-метилбензойных кислот. Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и штарковской структуры $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 0-2$) электронных переходов в низкотемпературных спектрах люминесценции комплексных разнолигандных *о*-метилбензоатов европия(III). Установлено, что передача энергии возбуждения к иону европия(III) осуществляется как с уровней *о*-метилбензойной кислоты, так и с уровней азот- и фосфорсодержащих нейтральных лигандов. Проведен сравнительный анализ люминесцентных параметров *м*- и *о*-метилбензоатов европия(III). Показано, что интенсивность люминесценции *о*-метилбензоатов европия(III) выше интенсивности люминесценции *м*-метилбензоатов европия(III).

Ключевые слова: люминесценция, соединения европия, спектр возбуждения люминесценции

DOI: 10.31857/S0044453722100119

Разработка интенсивных люминесцентных и фотостабильных функциональных материалов на основе комплексных соединений редкоземельных элементов для оптоэлектроники, аналитической химии, сельского хозяйства и медицины является актуальной задачей [1–5]. Интенсивные люминесцентные, триболюминесцентные, сенсорные и фотохимические свойства соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами позволяют использовать их в качестве легирующих добавок для функциональных оптических материалов (светопреобразующих материалов) [6–8]. Органические карбоновые кислоты используют как распространенные мостиковые лиганды в комплексных соединениях *f*-элементов и подобно другим мостиковым лигандам в целом определяют физико-химические, спектрально-люминесцентные свойства данных комплексных соединений. Большое разнообразие состава и строения карбоксилатов лантаноидов, позволяет считать комплексные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами удобными модельными объектами для изучения связи между спектрально-люминесцентными свойствами и строением комплексных соединений [8–21].

Сведения о синтезе и физико-химических свойствах разнолигандных соединений редкоземельных элементов с *о*-метилбензойной кислотой ограничены [22, 23]. Описанные в литературе

разнолигандные комплексные соединения РЗЭ являются димерами, в них 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 *о*-метилбензойной кислотой азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *о*-MBA – анион *о*-метилбензойной кислоты, D – 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (tppo), диметилформамид (dmf) ($x = 0$), гексаметилфосфотриамид (hmta) ($x = 1$), бензотриазол (bt) ($x = 2$). Проведен сравнительный анализ люминесцентных свойств разнолигандных *о*- и *м*-метилбензоатов европия(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия(III) состава $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ использовали следующие препараты марки “ч”: шестиводный нитрат европия(III), *о*-метилбензойную кислоту, азотсо-

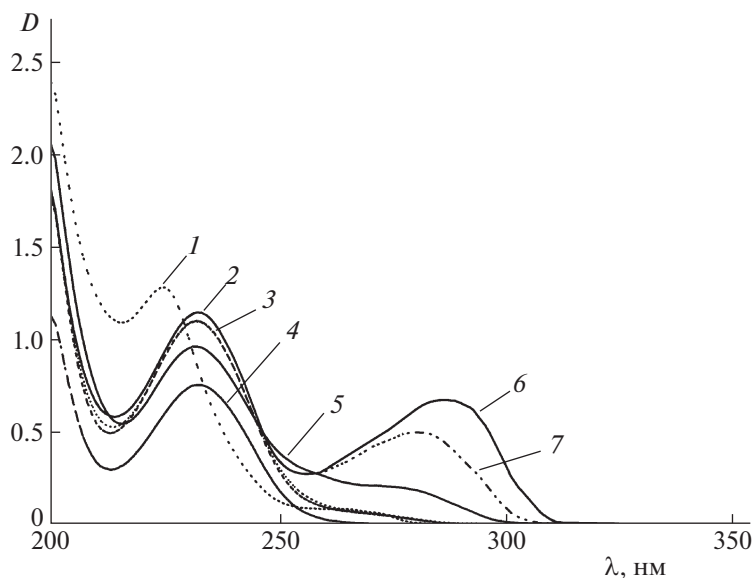


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов (C_2H_5OH): 1 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 2 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$, 3 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dmf]_2$, 4 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot H_2O$, 5 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot bt]_2 \cdot 2H_2O$, 6 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot phen]_2$, 7 – $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dipy]_2$.

держателе нейтральные лиганды (dipy, phen, bt, dmf) и фосфорсодержащие нейтральные лиганды (tppo, hmpa).

Синтез разнолигандных соединений осуществляли по следующей методике: к 3 мМ NaOH (раствор в минимальном количестве воды) добавляли 3 мМ *o*-метилбензойной кислоты. Затем к смеси добавляли 1 мМ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (раствор в 10–15 мл H_2O) и 2 мМ нейтрального лиганда (в 15–20 мл 96% этилового спирта); 10% раствором аммиака реакционной смеси доводили pH до 6–7 и оставляли стоять до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход составил 75–83%. Полученные комплексные соединения с *o*-метилбензойной кислотой устойчивы, не разлагаются при длительном хранении. Синтез, состав и строение данных соединений описан в работе [24].

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции для твердых образцов регистрировали на приборе RF-5301 Shimadzu при 293 К. Мелкокристаллические образцы твердых веществ тщательно перетирали в агатовой ступке, насыпали в стандартную пробирку. Высота образца в пробирке 2 см, толщина образца в ней 3 мм. Предполагается, что полученные соединения поглощают 100% возбуждающего света. Проводили фронтальное облучение образцов под углом 45° луча к поверхности заполненной пробирки с твердыми образцами.

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) снимали на дифракци-

онном спектрометре СДЛ-1 при температуре 77 К, электронные спектры поглощения – на спектрометре RF-2550 Shimadzu. Концентрация соединения в 96%-ном этаноле равна 10^{-4} моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения полученных соединений европия(III) с *o*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, комплексообразование приводит к изменению положения полосы, соответствующей $\pi-\pi^*$ -переходу *o*-метилбензойной кислоты ($\lambda_{max} = 225-235$ нм). Для полученных разнолигандных метилбензоатов европия(III) характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для *o*-метилбензойной кислоты. В электронных спектрах поглощения (ЭСП) $[Eu(o-MBA)_3 \cdot bta]_2 \cdot 2H_2O$, $[Eu(o-MBA)_3 \cdot tppo]_2$ и $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dipy]_2$ наблюдаются дополнительные полосы поглощения, характерные для координированных нейтральных молекул лигандов. Так, в спектре $[Eu(o-MBA)_3 \cdot dipy]_2$ проявляется полоса поглощения dipy с $\lambda_{max} = 260-300$ нм. В ЭСП $[Eu(o-MBA)_3 \cdot tppo]_2$ полоса поглощения *o*-МБА с $\lambda_{max} = 215-250$ нм сдвинута в более коротковолновую область по сравнению с ее положением в спектре “свободной” *o*-метилбензойной кислоты, которая обязана синглетному ($S\pi\pi^*$)-переходу [9].

Спектры возбуждения люминесценции разнолигандных соединений европия(III) с *o*-метилбен-

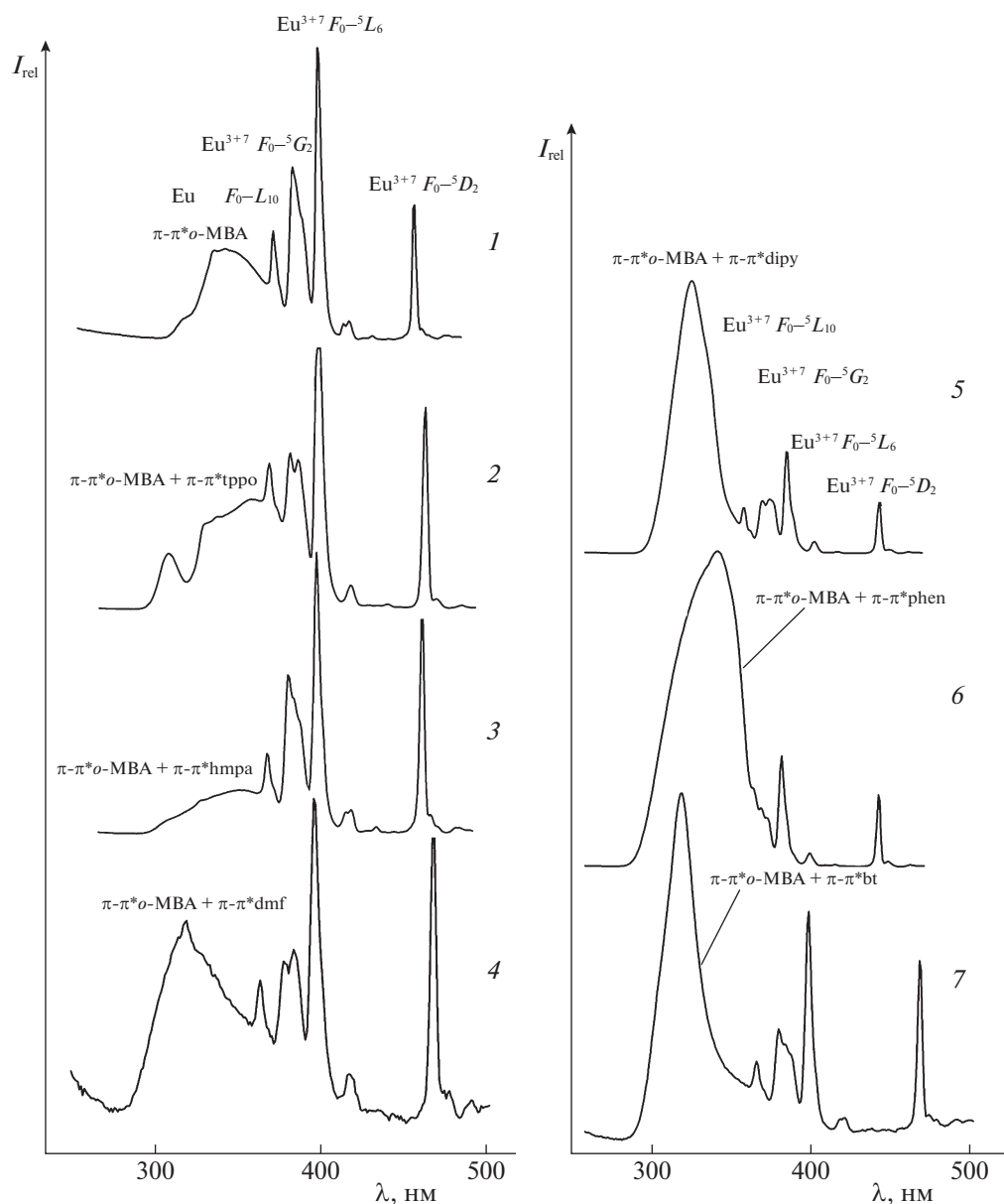


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{lum} = 615$ nm) при 293 K: 1 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, 2 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$, 3 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{dmf}]_2$, 5 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$, 6 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 7 – $[\text{Eu}(\text{o-MBA})_3 \cdot \text{bt}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

зойной кислотой состоят из широкой высокочастотной полосы, обусловленной полосами поглощения лигандов и узких линий $f-f$ -переходов ионов Eu^{3+} . В спектрах возбуждения разнолигандных соединений европия присутствует полоса $\pi-\pi^*$ -перехода o -метилбензойной кислоты и соответствующего азот- или фосфорсодержащего нейтрального лиганда (рис. 2), что приводит к эффективной передаче энергии, как с триплетных уровней кислоты, так и с уровней нейтрального лиганда на европий.

Полученные нами разнолигандные o -метилбензоаты европия(III) люминесцируют (в твердом состоянии и в растворе) как при комнатной температуре, так и при 77 K (рис. 3). Общий характер спектров люминесценции по ряду полученных o -метилбензоатов европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами сохраняется. В спектрах люминесценции комплексных соединений наиболее интенсивные полосы относятся к электродипольному ${}^5D_0-{}^7F_2$ -переходу. Данный переход наиболее чувствителен к замене нейтрального лиганда в разнолигандных

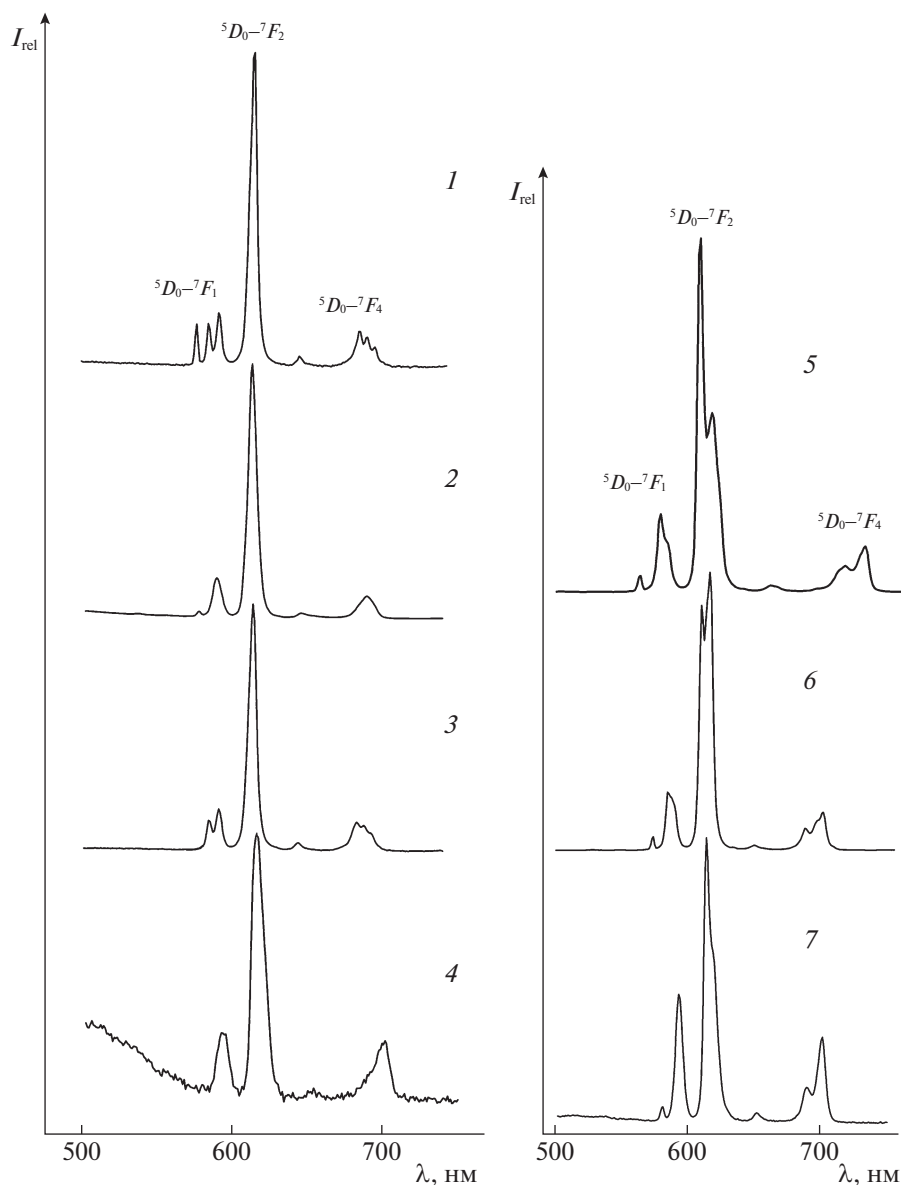


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 338 \text{ nm}$) при 293 K: 1 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, 2 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$, 3 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{dmf}]_2$, 5 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$, 6 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 7 – $[\text{Eu}(o\text{-MBA})_3 \cdot \text{bt}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

комплексах: наблюдаются перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменения в структуре расщепления штарковских компонент 7F_2 -уровня. В спектрах люминесценции комплексных соединений в области электродипольного $^5D_0-^7F_2$ -перехода наблюдается до пяти компонент. Интенсивность полос магнитодипольного перехода $^5D_0-^7F_1$ на порядок ниже интенсивности полос электродипольного $^5D_0-^7F_2$ -перехода. Расщепление двух крайних полос магнитодипольного $^5D_0-^7F_1$ -перехода существенно меняется при замене нейтрального ли-

ганда, что указывает на вхождение его в координационную сферу иона европия(III).

Для полученных нами разнолигандных комплексных соединений европия(III) были определены значения интегральных интенсивностей $^5D_0-^7F_2$ -перехода иона европия(III) (табл. 1). Было обнаружено увеличение интенсивности люминесценции перехода европия при переходе от гидрата к комплексным соединениям с нейтральными лигандами. Для *o*-метилбензоатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем характерно максимальное значение интенсивности люминесценции, обусловленное наличием более

Таблица 1. Значение интенсивности люминесценции при 293 К разнолигандных *м*- и *о*-метилбензоатов европия

Соединения	$I_{\text{rel}}(^5D_0-^7F_2), \%$	Соединения	$I_{\text{rel}}(^5D_0-^7F_2), \%$
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}	10	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}	9
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·phen] ₂	100	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·phen] ₂	86
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·dipy] ₂	95	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·dipy] ₂	53
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·tppo] ₂	45	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·tppo] ₂ ·2H ₂ O	40
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·bt] ₂ ·2H ₂ O	32	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·bt] ₂ ·2H ₂ O	15
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·dmf] ₂	35	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·dmf] ₂ ·2H ₂ O	13
[Eu(<i>о</i> -МВА) ₃ ·hmpa] ₂ ·H ₂ O	24	[Eu(<i>м</i> -МВА) ₃ ·hmpa] ₂ ·2H ₂ O	12

развитой π -сопряженной системы эффективных поглотителей УФ-света, отсутствием молекул воды в координационной сфере разнолигандного комплексного соединения, а также наибольшим поглощением в области 260–310 нм.

Известно, что на квантовый выход люминесценции влияет величина энергетического зазора между положением триплетных уровней лигандов и резонансным уровнем иона европия(III). Из спектров фосфоресценции полученных нами *м*- и *о*-метилбензоатов гадолиния(III) были определены положения триплетных уровней (*T*) используемых ароматических кислот: для *м*-метилбензоатов – 19230 см⁻¹, для *о*-метилбензоатов – 21740 см⁻¹. Таким образом, в случае *о*-метилбензоатов величина энергетического зазора составляет 4520 см⁻¹, а в случае *м*-метилбензоатов – 2010 см⁻¹.

Сравнительный анализ интенсивности люминесценции разнолигандных комплексных *о*-метилбензоатов европия(III) и изученных ранее *м*-метилбензоатов [21] показал, что интенсивность люминесценции *о*-метилбензоатов европия(III) выше (в 1.5–5 раз), чем *м*-метилбензоатов (табл. 1). Этот факт, по-видимому, можно объяснить более оптимальной величиной энергетического зазора между триплетными уровнями метилбензойных кислот и резонансным уровнем иона европия(III) [25].

Таким образом, нами синтезированы новые люминесцирующие разнолигандные комплексные *о*-метилбензоаты европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Показано, что передача энергии возбуждения к иону европия осуществляется как с уровней *о*-метилбензойной кислоты, так и с уровней нейтральных лигандов. Установлено, что при введении в *орто*-положение по отношению к фенильному кольцу метильного заместителя, в отличие от мета-положения, интенсивность люминесценции комплексных соединений европия(III) увеличивается.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao L., Chen Y., Chai X. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1032. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.012>
2. Li Y., Yan B. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 1032.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.001>
3. Zhao L., Chen Y., Zhang H. et al. // J. Mol. Struct. 2009. V. 920. P. 441.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.003>
4. Chen Z.M., Wang S.P., Yang N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 7. P. 541.
<https://doi.org/10.1134/S1070328409070124>
5. Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 12660.
<https://doi.org/10.1039/C5DT01161B>
6. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 5. P. 1913.
<https://doi.org/10.1039/C3SC22126A>
7. Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // J. Rare Earths. 2002. V. 20. № 5. P. 449.
8. Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338.
<https://doi.org/10.1039/C4RA09255D>
9. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 432.
10. Kalinovskaya I.V. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1173. P. 328.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.118>
11. Kurbatov I.A., Kharchenko V.I., Mirochnik A.G. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 2. P. 328;
<https://doi.org/10.1134/S0022476618020105>
12. Калиновская И.В., Николенко Ю.М. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 3. С. 344;
<https://doi.org/10.1134/S0030400X18090126>

13. *Kataoka H., Kitano T., Takizawa T. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 293.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.165>
14. *Chen Z.M., Wang S.P., Yang N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. № 7. P. 541.
15. *Hui-Juan Sun, Ai-Ling Wang, Hai-Bin Chu, Young-Li-ang Zhao* // Luminescence. 2015. № 30. P. 131.
16. *Блатун Л.А., Митин В.А., Терехова Р.П. и др.* // Журн. им. проф. Б.М. Костюченка. 2014. Т. I. С. 13.
17. *Jin L.-P., Wang R.-F., Wang M.-Z.* // Chem. J. Chin. Univ. 1993. V. 14. № 9. P. 1195.
18. *Yang Q.Q., Zhu Z.J.* // Rare Metals. 2000. V. 19. № 1. P. 59.
19. *Wang Rui-Fen, Jin Lin-Pei, Wang Ming-Zhao et al.* // Acta Chim. Sin. 1995. V. 53. P. 39.
20. *Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. № 1. P. 149.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200390021>
21. *Задоржная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шапкин Н.П.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
22. *Zhang J., Wang R., Yang H. et al.* // Chin. J. Anal. Chem. 2003. V. 31. № 4. P. 472.
23. *Zhang J., Wang R., Liu H.-M.* // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 66. P. 431.
24. *Калиновская И.В., Задоржная А.Н., Привар Ю.О.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 238.
<https://doi.org/10.31857/S00444460X2102>
25. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 349 с.