

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.661:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА *n*-МЕТИЛБЕНЗОАТОВ НЕОДИМА(III)

© 2022 г. И. В. Калиновская^{a,*}

^aИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, 690022, Россия

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

Поступила в редакцию 04.10.2021 г.

После доработки 09.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Синтезированы комплексные соединения неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $\text{Nd}[(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA – анион *n*-метилбензойной кислоты, D – 1.10-фенантролин (phen), 2.2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) ($x = 1$). Изучены спектрально-люминесцентные свойства полученных комплексных соединений неодима(III). Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и структуры электронных переходов в спектрах люминесценции комплексных *n*-метилбензоатов неодима(III). Рассчитаны триплетные уровни *n*- и *m*-метилбензойной кислоты. Установлена зависимость между интенсивностью люминесценции и составом координационной сферы полученных комплексных соединений неодима(III). Обнаружено, что наиболее интенсивно люминесцирующими комплексами неодима(III) в ИК-области являются соединения с *n*-толуиловой кислотой, гексаметилфосфотриамидом и трифенилфосфиноксидом.

Ключевые слова: комплексные соединения неодима(III), люминесценция, *n*-метилбензойная кислота

DOI: 10.31857/S0044453722060127

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III), люминесцирующие в ближней инфракрасной области, представляют значительный интерес в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в излучение ближнего инфракрасного диапазона, что является важным при решении ряда биомедицинских задач, использовании люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе, для увеличения чувствительности кремниевых приемников [1–3].

Ранее исследована инфракрасная люминесценция иона неодима(III) в комплексных соединениях с β-дикетонами [4], порфиринами [5]. Изучены люминесцентные свойства этих комплексных соединений в основном в растворах [6–10].

Изученные нами разнолигандные комплексные соединения европия(III) с карбоновыми кислотами обладают интенсивной люминесценцией в видимой области [11–13]. Актуальной задачей является расширение диапазона люминесценции от видимой до ближней инфракрасной.

Описанные в литературе разнолигандные комплексные соединения редкоземельных элементов с *n*-метилбензойной кислотой являются димерами, в которых реализуется как бидентатная, так и

мостиковая координация кислотных остатков [13, 14].

Нами впервые получены комплексные соединения неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA – анион *n*-метилбензойной кислоты, D – 1.10-фенантролин (phen), 2.2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) ($x = 1$), изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Проведено сопоставление люминесцентных свойств *n*- и *m*-толуилатов неодима(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений неодима(III) состава $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ использовали следующие препараты марки “ч”: шестиводный нитрат неодима(III), *n*-метилбензойную кислоту, азот- и фосфорсодержащие нейтральные лиганды (dipy, phen, trpo, hmpa).

Синтез разнолигандных соединений неодима(III) осуществляли по следующей методике: к 3 ммольям NaOH, растворенного в минимальном количестве воды, добавляли 3 ммолья *n*-метилбен-

Таблица 1. Данные элементного анализа комплексных соединений неодима(III)

Соединение	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
		C	H	N	Nd
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	$\text{Nd}_2\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_8$	48.76/48.57	4.40/4.22	—	25.12/25.63
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$	$\text{Nd}_2\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}$	58.43/58.62	4.15/3.93	3.70/3.80	20.97/20.62
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$	$\text{Nd}_2\text{C}_{68}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}$	57.40/57.22	4.30/4.07	3.74/3.93	21.57/21.32
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$	$\text{Nd}_2\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{P}_2\text{O}_{14}$	60.51/60.36	4.50/4.31	—	18.51/18.20
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}_2\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{P}_2$	48.50/48.32	5.43/5.37	5.92/5.64	20.78/20.40

зойной кислоты. Затем к смеси добавляли 1 ммоль $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 10–15 мл H_2O и 2 ммоль нейтрального лиганда в 15–20 мл 96%-ного этилового спирта, Ph реакционной смеси доводили до 6–7 раствором аммиака (10%) и оставляли стоять до образования осадка. Полученный кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной смесью и сушили на воздухе. Выход разнолигандных комплексных соединений составил 75–85%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки бледно-розового цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных растворителях, нерастворимы в воде.

Элементным анализом установлено содержание C, H, N в синтезированных комплексных соединениях неодима(III), содержание воды – титрованием по Фишеру (табл. 1).

Содержание неодима(III) устанавливали весовым методом: прокаливая навеску вещества до постоянного веса окиси неодима(III).

Рентгенографическое исследование синтезированных соединений проводили порошковым методом. Порошковые образцы снимали на дифрактометре ДРОН-2.0 в CuK_α -излучении.

Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой (ДКсШ-130) в диапазоне 350–650 нм, выделяя оптически чистыми фильтрами СЗС-23 и СЗС-26 полосы 450–650 нм. Образцы снимали при комнатной температуре в кюветах из пирекса.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексных соединений неодима(III) регистрировали в виде растворов в этиловом спирте концентрацией 10^{-5} моль/л на спектрометре RF-2550 Shimadzu.

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) сняты на дифракционном спектрометре СДЛ-1 при температуре 77 К.

Полученные разнолигандные комплексные соединения неодима(III) представляют собой кристаллические порошки бежевого цвета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III) не разлагаются при длительном хранении. Дифрактометрическим порошковым методом определены кристаллографические параметры синтезированных комплексных соединений неодима(III). Рентгенографическое исследование комплексных соединений неодима(III) подтвердило их индивидуальность (табл. 2). Фазовый анализ свидетельствует об отсутствии линий исходных веществ и примесей. Комплексное соединение состава $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является рентгеноаморфным.

Синтезированные координационные соединения неодима(III) с *p*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами поглощают в диапазоне длин волн 220–350 нм (рис. 1). Полосы поглощения *n*-толуиловой кислоты и гидрата $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ практически идентичны. В полученных нами электронных спектрах поглощения к полосам поглощения *n*-метилбензойной кислоты добавляются полосы средней интенсивности, соответствующие π – π -переходам используемых аддуктообразующих нейтральных лигандов – 1.10-фенантролина, 2,2'-дипиридила, трифенилфосфиноксида и гексаметилфосфотриамида.

Положение полосы *n*-метилбензойной кислоты и координируемых нейтральных лигандов практически не изменяется при комплексообразовании. Полосы поглощения *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами заметно накладываются, наблюдается небольшой батохромный сдвиг в спектрах поглощения синтезированных комплексных соединений неодима(III) по сравнению с лигандами. Максимум поглощения комплексных соединений неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой находится в диапазоне длин волн 310–325 нм. Наибольшая интенсивность поглощения характерна для комплексных соединений неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой, трифенилфосфиноксидом и гексаметилфосфотриамидом.

Таблица 2. Рентгенометрические данные соединений неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой азотсодержащими нейтральными лигандами

[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · 2H ₂ O] _{<i>n</i>}		[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · phen] ₂		[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · dipy] ₂		[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · hmpa] ₂ H ₂ O	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
11.5	98.2	12.8	9.6	11.7	100	11.4	79.0
11.3	100	10.9	100	10.4	6.6	10.9	100.0
8.1	3.7	10.1	6.1	9.7	9.9	8.6	7.9
7.3	2.3	9.1	6.1	8.7	4.1	8.3	7.8
6.7	20.4	8.2	6.1	7.9	19.8	8.1	6.9
6.5	7.1	7.8	6.1	7.6	4.6	7.5	4.9
5.9	23.0	7.4	9.6	6.7	2.5	7.2	3.9
5.7	17.4	7.1	8.7	6.0	6.6	5.8	4.9
5.0	6.2	6.4	5.2	5.5	29.8	5.4	7.8
4.9	4.4	5.9	14.8	5.1	4.1	5.3	6.9
4.7	4.4	5.4	6.0	5.0	4.1	4.8	4.9
4.6	4.4	5.1	4.3	4.8	6.6	4.4	3.9
4.4	16.8	4.8	3.5	4.3	5.0	4.1	4.9
4.2	11.5	4.4	3.5	4.1	4.1	4.0	5.9
4.1	4.4	4.2	3.5	3.7	8.3	3.8	7.8
3.9	4.4	4.1	3.5	3.6	3.5	3.7	6.9
3.8	4.4	3.6	5.2	3.5	3.5	3.5	5.9
3.7	4.4	3.5	3.5	3.4	9.0		
3.5	4.4	3.3	3.5	3.3	10.0		
3.2	5.3	3.2	3.5	3.2	2.5		
2.9	2.7	3.1	3.5	2.8	2.5		
2.4	3.5	2.6	2.6	2.7	2.5		
2.3	3.5	2.5	2.6	2.6	2.5		
2.1	4.4	2.3	3.5	2.5	2.5		

Спектры люминесценции полученных кристаллических комплексных разнолигандных соединений неодима(III) представлены на рис. 2. Спектры флуоресценции координационных соединений регистрировали при комнатной температуре.

Инфракрасная люминесценция синтезированных кристаллических комплексных соединений неодима(III) наблюдается в диапазоне 850–1100 нм в виде двух интенсивных полос. Первая полоса меньшей интенсивности с центром тяжести порядка 900–910 нм соответствует ${}^4F_{3/2}$ – ${}^4I_{9/2}$ -переходу, вторая – интенсивная с центром 1060–1065 нм соответствует переходу ${}^4F_{3/2}$ – ${}^4I_{11/2}$. Обе полосы имеют не расщепленную структуру (рис. 2).

Было проведено сопоставление относительной интенсивности полос наиболее интенсивного ${}^4F_{3/2}$ – ${}^4I_{11/2}$ -перехода в инфракрасных спектрах синтезированных соединений неодима(III) с *n*-

метилбензойной кислотой и нейтральными лигандами, с интенсивностью данной полосы в спектрах флуоресценции разнолигандных *m*-метилбензоатов неодима(III) (табл. 3). Из табл. 3 видно, что интенсивность люминесценции в инфракрасной области у большинства *n*-толуилатов неодима(III) выше, чем у *m*-толуилатов. В изучаемых рядах синтезированных соединений наибольшей интенсивностью люминесценции обладает *n*-толуилат неодима(III) с фосфорсодержащим нейтральным лигандом – трифенилфосфиноксидом. У *n*-толуилатов неодима(III) с азотсодержащими нейтральными лигандами интенсивность люминесценции в инфракрасной области заметно ниже. Среди комплексных соединений с азотсодержащими нейтральными лигандами наибольшая интенсивность люминесценции характерна для соединения неодима(III) с гексаметилфосфотриамидом и трифенилфосфиноксидом.

Было установлено, что изоструктурные комплексные соединения с *n*-толуиловой кислотой

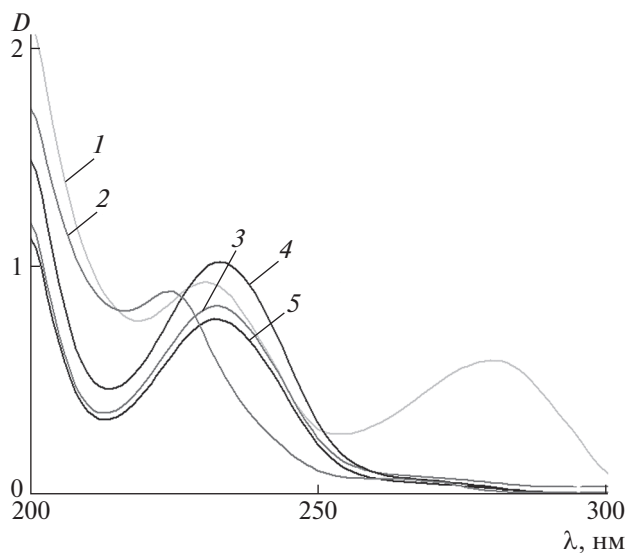


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов (C_2H_5OH): 1 – *p*-HMBA, 2 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$, 3 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 4 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$, 5 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot 2H_2O$.

соединения европия(III) с данной кислотой являются димерами [11–14]. Координационные полиэдры комплексных соединений европия(III) с *n*-толуиловой кислотой – искаженная квадратная антипризма с “переломленными” квадратными гранями, характерная для многих координационных соединений редкоземельных элементов с к.ч. 8 [10–12]. Причем молекула координируемого азот- и фосфорсодержащего нейтрального лиганда может как входить, так и не входить в координационную сферу редкоземельного иона.

Максимальной интенсивностью люминесценции в инфракрасной области обладают *n*-толуилаты по сравнению с *m*-толуилатами. Анализ электронных спектров поглощения *n*-толуиловой кислоты позволил установить положение синглетного уровня кислоты S_1 ($34960\text{--}35240\text{ см}^{-1}$).

Положение триплетного уровня зависит от выбранного типа лигандного окружения [15]. Из спектра фосфоресценции *n*-толуилата гадолиния(III) и *m*-толуилата гадолиния(III) определено положение триплетного уровня *n*-толуиловой T ($19231\text{--}19245\text{ см}^{-1}$) и *m*-толуиловой кислот T ($22220\text{--}22230\text{ см}^{-1}$). В случае иона неодима(III) резонансный уровень ${}^4F_{3/2}$ имеет энергию $11\,690\text{ см}^{-1}$ [15]. Молекулы *p*-MBA значительную долю энергии возбуждения через триплетный уровень T передают безызлучательно на ${}^4F_{3/2}$ -уровень Nd^{3+} ($17\,220\text{--}17\,270\text{ см}^{-1}$) с последующей люминесценцией иона неодима(III) в инфракрасной области [16].

Низкая интенсивность люминесценции комплексных соединений неодима(III) с *m*-метилбензойной кислотой, очевидно, вызвана меньшей близостью триплетного уровня *m*-метилбензойной кислоты к ${}^2,4G_{7/2,5/2}$ -уровню неодима(III), что обуславливает эффективное заселение триплетных уровней лигандов [16]. В случае комплексных *m*-толуилатов неодима(III) существенно возрастает роль конкурентных механизмов внутрелигандной дезактивации. Замена нейтрального лиганда приводит к изменению интенсивности люминесценции *m*-толуилатов. Наибольшей интенсивностью люминесценции в данном ряду соединений обладает соединение неодима(III) с *n*-толуиловой кислотой и фосфорсодержащим нейтральным лигандом – трифенилфосфиноксидом (табл. 3).

Таким образом, проведенные нами исследования спектрально-люминесцентных свойств разнолигандных *n*- и *m*-толуилатов неодима(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами показало, что наиболее интенсивно люминесцирующими комплексными соединениями неодима(III) являются координационные соединения с *n*-толуиловой кислотой.

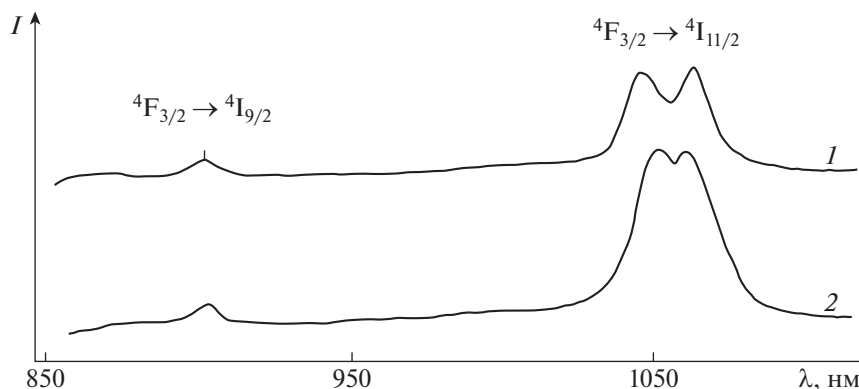


Рис. 2. Спектры люминесценции: 1 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 2 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$.

Таблица 3. Относительная интегральная интенсивность полос ${}^2F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ перехода соединений неодима(III) с *n*- и *m*-толуиловой кислотами

Соединение	$I_{rel}({}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}), \%$	Соединение	$I_{rel}({}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}), \%$
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$	30.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$	20.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2phen]_2$	67.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2phen]_2$	55.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2dipy]_2$	48.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2dipy]_2$	43.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2tppo]_2$	100.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2tppo]_2$	85.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2hmpa]_2 \cdot H_2O$	89.0	$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2hmpa]_2 \cdot H_2O$	75.0

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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. *Werts M.H.V., Woudenberg R.H., Emmerink P.G. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 24. P. 4542.
2. *Smola S., Rusakova N., Korovin Yu.* // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. N 5. P. 863.
3. *Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.* // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 3. P. 389 / *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 3. P. 347. <https://doi.org/10.1134/S0036023610030083>
4. *Цвирко М.П., Мешкова С.Б., Венчиков В.Я., Большой Д.В.* // *Оптика и спектроскопия.* 1999. Т. 87. № 6. С. 950.
5. *Коровин Ю.В., Шевчук С.В., Бачериков В.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45. № 9. С. 1513.
6. *Коровин Ю.В.* // *Укр. хим. журн.* 2000. Т. 66. № 10. С. 101.
7. *Мешкова С.Б., Тополова З.М., Лозинский М.О. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 9. С. 939.
8. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М., Карасев В.Е.* // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 3. С. 505 / *Rus. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 3. P. 457. <https://doi.org/10.1134/S0036023606030181>
9. *Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др.* // *Укр. хим. журн.* 2002. Т. 69. № 6. С. 732.
10. *Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1999. Т. 44. № 10. С. 1671.
11. *Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е.* // *Журн. орган. химии.* 2011 Т. 81. № 8. С. 1242.
12. *Буквецкий Б.В., Калиновская И.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 5. С. 775.
13. *Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е. и др.* // *Координац. химия.* 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
14. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н.* // *Оптика и спектр.* 2019. Т. 127. № 5. С. 765. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.11.48512.71-19>
15. *Zolin V.F.* // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 380. № 1–2. P. 101.
16. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* *Редкоземельный зонд в химии и биологии.* М.: Наука, 1980. 350 с.