ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1620–1626

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.661:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ ХИНАЛЬДИНАТОВ НЕОДИМА(III)

© 2023 г. И. В. Калиновская[a,*]

[a] *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук Россия, Владивосток, 690022, Россия*

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

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.
После доработки 11.05.2023 г.
Принята к публикации 12.05.2023 г.

Синтезированы комплексные соединения неодима(III) с анионом хинальдиновой кислоты, а также азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Разнолигандные соединения охарактеризованы методами элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. С помощью термического анализа исследовано термическое поведение полученных соединений в атмосфере воздуха в интервале температур 25–700°C. Показано, что при термолизе комплексов отрыв молекулы нейтрального лиганда происходит в одну стадию с эндотермическим эффектом, соединения являются термически устойчивыми до 250°C. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в разнолигандных хинальдинатах неодима(III) реализуется бидентатно-мостиковая координация аниона кислоты к центральному иону неодима(III). Изучены люминесцентные свойства хинальдинатов неодима(III).

Ключевые слова: комплексные соединения неодима(III), люминесценция, хинальдиновая кислота

DOI: 10.31857/S0044453723110146, **EDN:** GUCWRL

Разнолигадные 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 [1, 2]. Данные преобразователи могут найти применение для увеличения чувствительности в ультрафиолетовой области спектра кремниевых приемников, собственная чувствительность которых значительна в ближнем инфракрасном диапазоне, в лазерной технике и оптоэлектронике [3–5]. Изучена ИК люминесценция комплексных соединений неодима(III) с анионами β-дикетонов, порфиринов, фторированных кислот, в основном в растворах [6–11]. В качестве β-дикетонов были использованы, например, длинноцепочечные производные ацетилацетона, содержащие во фторированном радикале остатки перфторэнантовой и перфторпеларгоновой кислот [10]. Полученные нами раннее разнолигандные соединения неодима(III) с анионом метилбензойной кислоты обладают интенсивной люминесценцией в ближней инфракрасной области [12]. Наиболее фотоустойчивыми и интенсивно люминесцирующими являются комплексные соединения лантаноидов на основе ароматических кислот [13–18], которые имеют развитую систему сопряженных связей и проявляют наибольшую дентатность вследствие наличия в качестве заместителя атома азота. Представителем группы соединений, имеющих высокий квантовый выход, являются комплексные соединения с анионом хинальдиновой (2-хинолинкарбоновой) кислоты [19, 20]. Так, была изучена структура тригидрата хинальдината неодима(III), который является димером [19]. 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. Нами были синтезированы разнолигандные комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой островного и полимерного строения [21, 22]. Актуальной задачей является расширение диапазона люминесценции от видимой области до ближней инфракрасной.

Цель настоящей работы – получение новых разнолигандных хинальдинатов неодима(III) с нейтральными лигандами состава $NdL_3 \cdot D \cdot H_2O$, где L – анион хинальдиновой кислоты (Quin), D – гексаметилфосфотриамид (hmpa), бензотриазол (bt), диметилформамид (dmf), дигексилсульфоксид (dhso), изучение их термической устойчивости, способа координации кислотного остатка

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

Соединение	Найдено, %					Вычислено, %				
	C	H	N	Nd	H_2O	C	H	N	Nd	H_2O
$Nd(Quin)_3$ hmpa·H_2O	50.8	4.5	10.0	17.3	2.5	50.4	4.2	9.8	16.9	2.1
$Nd(Quin)_3$dmf·H_2O	52.7	4.0	7.5	19.6	2.8	52.7	3.6	7.5	19.2	2.4
$Nd(Quin)_3$bt·H_2O	49.3	7.9	11.0	18.5	2.6	49.7	7.7	10.5	18.1	2.3
$Nd(Quin)_3$dhso·H_2O	52.5	5.4	5.1	16.6	2.5	52.2	5.1	4.7	16.1	2.0

хинальдиновой кислоты и нейтральных лигандов, а также люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений неодима(III) состава $NdL_3{\cdot}D{\cdot}H_2O$ использовали следующие препараты марки "х.ч.": шестиводный нитрат неодима(III), хинальдиновую кислоту, нейтральные лиганды (hmpa, bt, dmf, dhso).

Хинальдиновую кислоту перекристаллизовывали из 96% этанола.

Аддукты хинальдинатов неодима(III) получали при смешивании шестиводного хлорида неодима(III), хинальдиновой кислоты и нейтрального лиганда в мольном отношении 1 : 3 : 1.5 в этаноле (80% раствор). pH реакционной смеси доводили до 6–7 с помощью 10% раствора аммиака. Полученный раствор оставляли стоять до образования осадка. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной смесью (соотношение воды к этанолу 1 : 3) и сушили на воздухе. Выход разнолигандных комплексных соединений составил 75–85%.

Полученные комплексные соединения неодима(III) представляют собой мелкокристаллические порошки сиреневого цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных растворителях, нерастворимы в воде.

Химический анализ разнолигандных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000. Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание неодима(III) устанавливали весовым методом: прокаливая навеску комплексного соединения до постоянного веса окиси неодима(III).

По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой отвечает формуле состава $NdL_3{\cdot}D{\cdot}H_2O$ (табл. 1).

Термогравиметрическое исследование проводили с использованием дериватографа Q-1000 в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения – прокаленная окись алюминия, скорость нагревания – 5 град/мин, чувствительность-100.

Для ИК-спектров пропускания порошков комплексных соединений готовили таблетки с KBr. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел 350–4000 $см^{-1.}$ с использованием прибора TENSOR-27 BRUKER.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных соединений проводили порошковым методом. Порошкограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-2,0 в CuK_α-излучении. Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой (ДКсШ-130) в диапазоне 350–650 нм. Оптическими фильтрами СЗС-23 и СЗС-26 выделяли полосу 450–650 нм. Образцы регистрировали при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексных соединений неодима(III) регистрировали в растворах (этиловый спирт, концентрация 10^{-5} моль/л) на спектрометре RF-2550 Shimadzu.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III) с хинальдиновой кислотой не разлагаются при длительном хранении. Рентгенографическое исследование соединений неодима(III), выполненное по методу порошка, подтвердило их индивидуальность, определены кристаллографические параметры синтезированных комплексов неодима(III). Согласно данным табл. 2 фазовый анализ свидетельствует об отсутствии рефлексов исходных веществ и возможных примесей. Хинальдинаты неодима(III) с диметилформамидом и дигексилсульфоксидом являются рентгеноаморфными.

Разнолигандные хинальдинаты неодима(III) устойчивы на воздухе.

Для получения функциональных оптических материалов, применяемых в медицине, оптоэлектронике, лазерной технике необходимо использовать термоустойчивые комплексы редкоземельных элементов. В связи с этим нами было осуществлено исследование термолиза получен-

Таблица 2. Рентгенометрические данные соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами

$Nd(Quin)_3hmpa·H_2O$		$Nd(Quin)_3bt·H_2O$		$Nd(Quin)_3dmf·H_2O$	
d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0
11.37	41.10	14.22	39.0	14.74	54.6
10.10	21.0	10.78	29.09	10.59	100.0
6.50	31.52	7.91	100.00	6.35	56.2
6.40	40.0	7.61	31.36	3.60	47.7
5.95	62.38	6.40	34.55		
5.39	25.23	5.68	67.27		
5.02	43.81	5.43	23.64		
4.81	32.29	5.03	32.73		
4.52	35.38	4.41	32.73		
4.38	40.90	4.17	50.64		
4.26	28.67	3.96	33.64		
4.08	14.29	3.89	33.36		
3.95	90.05	3.54	25.45		
3.58	21.40	3.29	62.91		
3.47	84.00	2.95	43.73		
3.35	16.00	2.71	32.73		
2.74	100.00	2.24	15.55		

ных разнолигандных комплексных соединений неодима(III) в интервале температур 25–700°C.

Термическая деструкция полученных соединений неодима(III) является многоступенчатым процессом (рис. 1).

Проведенный термический анализ соединений неодима(III) с анионом хинальдиновой кислоты показывает, что в интервале температур 90–235°C происходит отщепление молекулы воды, связанной в комплекс. Процесс дегидратации синтезированных комплексных соединений неодима(III) протекает в одну стадию с эндотермическими эффектами.

Отрыв молекул нейтральных лигандов протекает с эндотермическим эффектом в интервале температур 230–400°C. При более высоких температурах (410–540°C) осуществляется отрыв хинальдинат-аниона. Данному процессу на дифференциальных кривых нагревания и потери массы (ДТА и ДТГ) отвечают экзотермические и эндотермические эффекты. В процессе термолиза для полученных нами комплексных соединений неодима(III) на конец отщепления нейтрального лиганда накладывается процесс разложения органической части соединений, поэтому невозможно получить безводное комплексное соединение состава $Nd(Quin)_3$. Интенсивная деструкция синтезированных разнолигандных комплексных хинальдинатов неодима(III), связанная с образованием оксида неодима(III), наблюдается в интервале температур 550–700°C и осуществляется с экзотермическим эффектом.

Разнолигандное комплексное соединение – $Nd(Quin)_3hmpa·H_2O$ в ряду исследуемых соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой является наиболее термически устойчивым. В указанном ряду соединений данный комплекс наиболее стабилен до этапа удаления воды.

Синтезированные комплексные соединения неодима(III) сопоставимы по термической устойчивости с разнолигандными метилбензоатами европия(III). Наблюдаемую термическую устойчивость комплексных соединений неодима(III) с хинальдинат-анионом можно объяснить наличием в структуре аниона хинальдиновой кислоты конденсированных колец.

Определение координации нейтральных лигандов, способа координации аниона хинальдиновой кислоты к иону неодима(III) было проведено методом ИК-спектроскопии. Отнесение полос сделано на основании литературных данных [23, 24]. На наличие депротонированной карбоксильной группы в комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колебания ОН-группы при 990 $см^{-1}$ [23]. Поглощение карбонильной группы “свободной” хинальдиновой кислоты при 1705 $см^{-1}$ в спектрах хинальдинатов европия(III) отсутствует [23]. Ин-

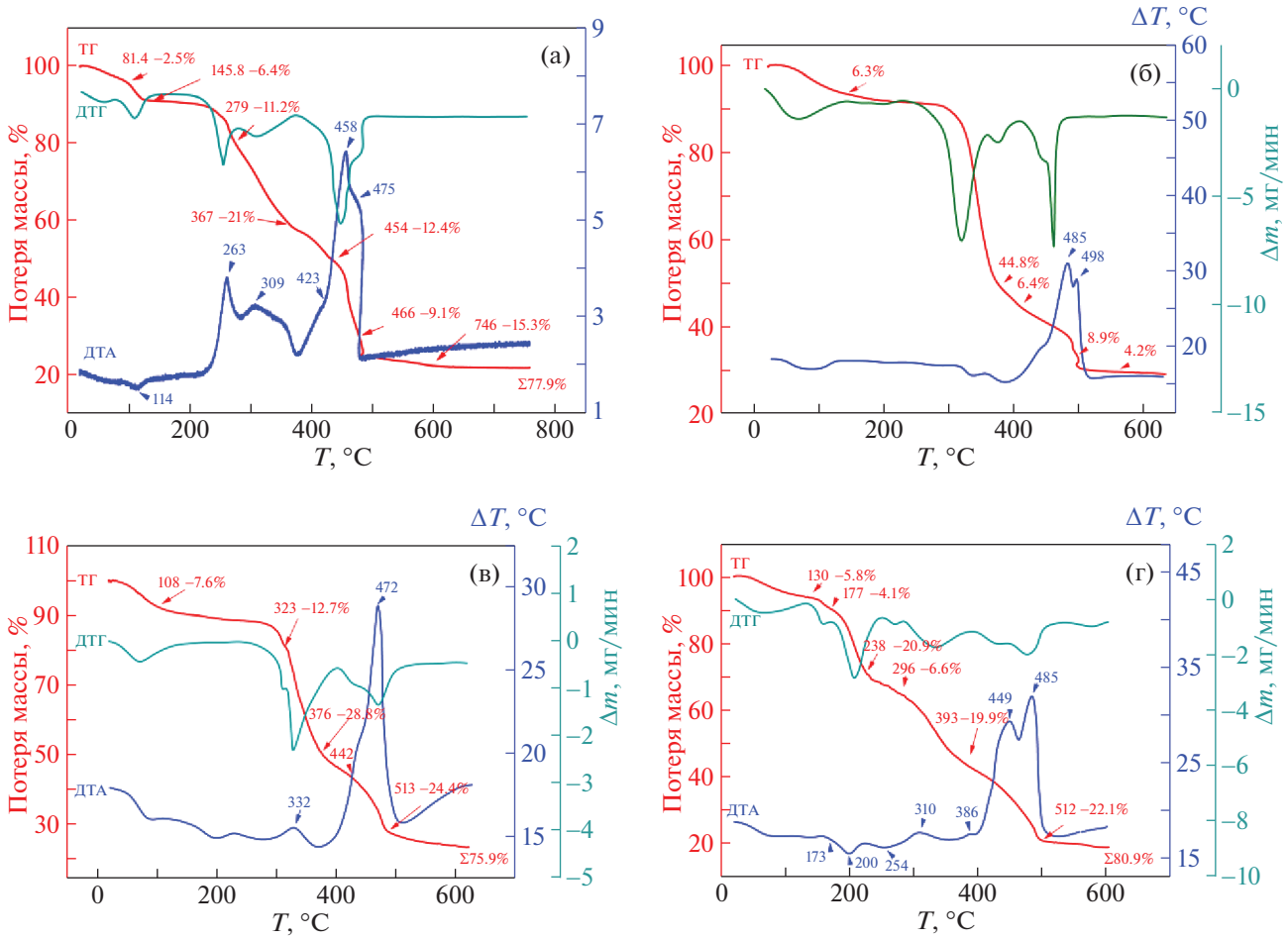


Рис. 1. Термограммы хинальдинатов неодима(III): а – $Nd(Quin)_3$ hmpa·H_2O; б – $Nd(Quin)_3$ bt·H_2O; в – $Nd(Quin)_3$ dmf·H_2O, г – $Nd(Quin)_3$ dhso·H_2O; TG – кривая потери веса, DTG – кривая дифференциальной термогравиметрии, DTA – кривая дифференциального термического анализа.

тенсивные полосы в области 1590–1610, 1490–1550 $см^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu(C{=}C)$ бензольного кольца. Поглощение $\nu_s(COO^-)$ наблюдается в области 1410–1420 $см^{-1}$ [23, 24]. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-)-\nu_s(COO^-)$ меньше 200 $см^{-1}$, что соответствует бидентатно-мостиковой координации карбоксильной группы хинальдиновой кислоты ионом неодима [23]. Смещение полосы $\nu_{as}(COO^-)$ в высокочастотную область в ИК-спектрах соединений и большая величина $\Delta\nu$ могут указывать на увеличение ковалентности связи Nd–O Quin [23, 24]. Поглощение меньшей интенсивности при 1602, 1556 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связей C=C и C=N нейтрального лиганда.

Для комплексных соединений неодима(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами в ИК-спектрах наблюдаются существенные отличия. О координации фосфорсодержащего лиганда свидетельствует появление характеристических полос поглощения $\nu(P{=}O)$ в области 1160 $см^{-1}$, отсутствующих в ИК-спектре гидрата европия(III) с хинальдинат-анионом. Причем, полосы поглощения $\nu(P{=}O)$ в ИК-спектре смещены в сторону низких частот, по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов ($\nu(P{=}O) \sim 1195$–1210 $см^{-1}$) на 35 $см^{-1}$, что свидетельствует о координации данных лигандов через фосфорильный кислород [23].

В области 3100–3500 $см^{-1}$ в ИК-спектрах некоторых разнолигандных комплексных соединений неодима(III) наблюдается размытая полоса, обусловленная валентными колебаниями воды [23]. Колебания Ln–N, Ln–O в разнолигандных хинальдинатах лежат ниже 400 $см^{-1}$ [23, 24].

Разнолигандные соединения неодима(III) с хинальдиновой кислотой поглощают в диапазоне длин волн 220–320 нм (45 500–31 300 $см^{-1}$) (рис. 2). В полученных спектрах к полосам поглощения хинальдиновой кислоты добавляются полосы, соответствующие π-π^*-переходам аддуктообразу-

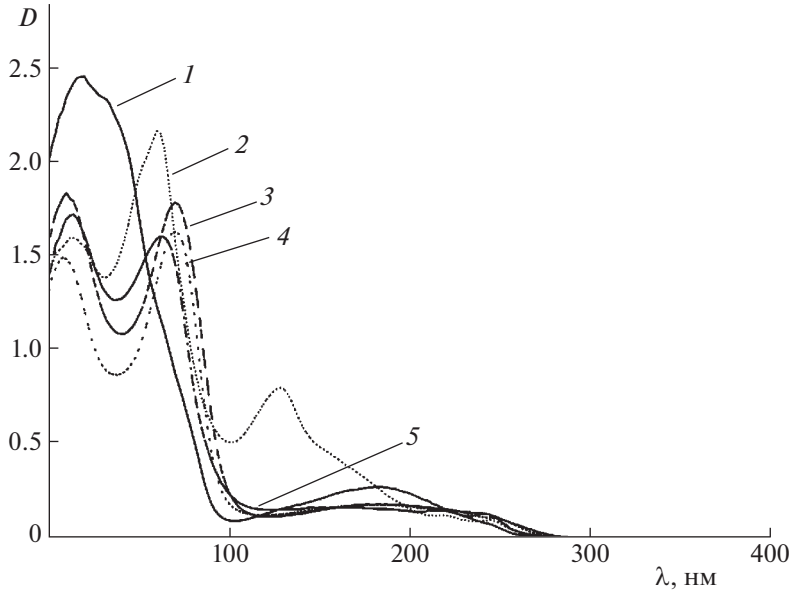


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов (C_2H_5OH): *1* – $Nd(Quin)_3dmf{\cdot}H_2O$; *2* – $Nd(Quin)_3bt{\cdot}H_2O$; *3* – $Nd(Quin)_3{\cdot}H_2O$; *4* – $Nd(Quin)_3{\cdot}dhso{\cdot}H_2O$; *5* – $Nd(Quin)_{33}hmpa{\cdot}H_2O$; D – оптическая плотность.

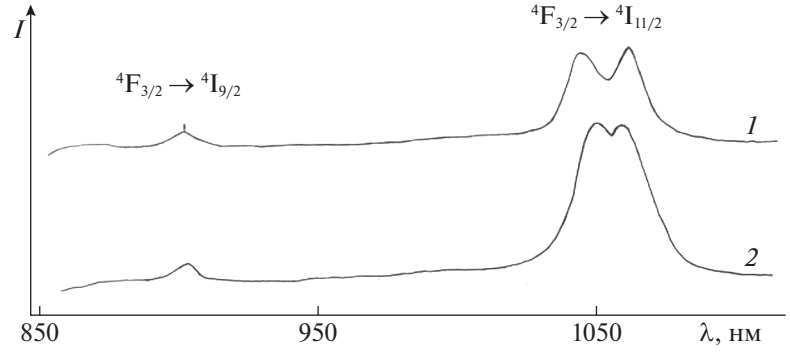


Рис. 3. Спектры люминесценции: *1* – $Nd(Quin)_3hmpa{\cdot}H_2O$, *2* – $Nd(Quin)_3dmf{\cdot}H_2O$.

ющих нейтральных лигандов – гексаметилфосфотриамида, бензотриазола, диметилформамида, дигексилсульфоксида. Положение и форма полос хинальдиновой кислоты и нейтральных лигандов практически не изменяется при комплексообразовании. Проявляется незначительный батохромный сдвиг в спектрах поглощения комплексных хинальдинатов неодима(III) по сравнению с исходными лигандами. Сопоставление спектров поглощения полученных хинальдинатов неодима(III) показывает, что синтезированные комплексные соединения имеют близкие максимумы поглощения (λ_{max} = 270–315 нм). Наибольшая интенсивность поглощения характерна для комплексного соединения неодима(III) с гексаметилфосфотриамидом. Анализ электронных спектров поглощения хинальдиновой кислоты позволяет отнести положение синглетных уровней к области 34400–45000 $см^{-1}$. Положение триплетного уровня хинальдиновой кислоты составляет 18050 $см^{-1}$ [22].

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции кристаллических хинальдинатов неодима(III) с нейтральными лигандами. Люминесценцию синтезированных соединений неодима(III) регистрировали при комнатной температуре в области 850–1100 нм. В спектрах люминесценции разнолигандных комплексных соединений проявляются полосы двух переходов. Одна полоса небольшой интенсивности с центром тяжести около 905–910 нм соответствует переходу (переход $^4F_{3/2}$–$^4I_{9/2}$), а вторая с λ_{max} = 1060–1065 нм – переходу $^4F_{3/2}$–$^4I_{11/2}$ (рис. 3). Обе полосы имеют расщепленную структуру. Проведено сопоставление

Таблица 3. Относительная интегральная интенсивность полос $^2F_{3/2}$–$^4I_{11/2}$ перехода соединений хинальдинатов неодима(III)

Соединение	$I_{rel}(^4F_{3/2}–^4I_{11/2})$, %	Соединение	$I_{rel}(^4F_{3/2}–^4I_{11/2})$, %
$Nd(Quin)_3$ hmpa·H_2O	100.0	$Nd(Quin)_3$ dmf·H_2O	55.0
$Nd(Quin)_3$bt·H_2O	67.0	$Nd(Quin)_3$ dhso·H_2O	35.0

относительной интенсивности полос $^4F_{3/2}$–$^4I_{11/2}$ перехода синтезированных хинальдинатов неодима(III) (табл. 3). Из табл. 3 видно, что интенсивность люминесценции у синтезированных хинальдинатов неодима(III) невысока по сравнению с метилбензоатами и β-дикетонатами неодима. Наибольшей интенсивностью люминесценции в ближней инфракрасной области среди полученных комплексных соединений обладает комплекс с хинальдиновой кислотой и гексаметилфосфотриамидом (табл. 3). Нами было установлено, что изоструктурные хинальдинатам неодима(III) соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой обычно являются мономерами. Небольшая интенсивность люминесценции разнолигандных соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой, очевидно, вызвана близостью триплетных уровней хинальдиновой кислоты к $^{2.4}G_{7/2,5/2}$ – уровню неодима(III), что обуславливает эффективное заселение триплетных уровней лигандов [22]. При этом возрастает роль конкурентных механизмов внутрилигандной дезактивации. Замена нейтральных молекул в разнолигандных хинальдинатах неодима(III) – гексаметилфосфортриамида, бензотриазол, диметилформамида и дигексилсульфоксида – приводит к изменению интенсивности люминесценции.

Таким образом, изучен процесс синтеза комплексных разнолигандных соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой. На основании данных химического элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии подтверждена индивидуальность полученных комплексных соединений. Методом ИК-спектроскопии установлен бидентатно-мостиковый способ координации хинальдинат-аниона к иону неодима(III). Показано, что термическое разложение разнолигандных комплексных соединений происходит постадийно. Полученные соединения являются термически устойчивыми. Проведенные нами исследования люминесцентных свойств разнолигандных хинальдинатов неодима(III) показали, что наиболее интенсивно люминесцирующим в ИК-области среди синтезированных комплексных соединений является соединение неодима(III) с хинальдиновой кислотой и гексаметилфосфотриамидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWF № (025)–2023-0003.

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smola S., Rusakova N., Korovin Yu.* // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 5. P. 863.
2. *Werts M.H.V., Woudenberg R.H., Emmerink P.G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 24. P. 4542.
3. *Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г.* // Оптика и спектр. 2020. Т. 128. № 1. С. 140. https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48851.246-19
4. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2020. V. 109. № 9. P. 4283. https://doi.org/10.1021/cr8003983
5. *Каплин В.С., Копылов А.С., Зархина Т.С. и др.* // Оптика и спектр. 2020. Т. 128. № 7. С. 869. https://doi.org/10. 21883/ OS.2020.07.
6. *Kuchmizhak A., Vitrik O., Kulchin Y. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. № 24. P. 12352. https://doi.org/10.1039/c6nr01317a
7. *Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю. и др.* // ЖНХ. 2010. Т. 55. С. 389. https://doi.org/10.1134/S0036023610030083
8. *Калиновская И.В., Николенко Ю.М.* // Оптика и спектроскопия, 2018. Т. 125. № 3. С. 344. https://doi.org/10.1134/S0030400X18090126
9. *Коровин Ю.В., Шевчук С.В., Бачериков В.А. и др.* // ЖНХ. 2000. Т. 45. № 9. С. 1513.
10. *Мешкова С.Б., Дога П.Г.* // ЖАХ. 2020. Т. 75. № 3. С. 209–229. https://doi.org/10.31857/S0044450220030147
11. *Коровин Ю.В.* // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 10. С. 101.
12. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М. и др.* // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 3. С. 505. https://doi.org/10.1134/S0036023606030181
13. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н.* // Оптика и спектр. 2019. Т. 127. № 5. С. 765. https://doi.org/10.21883/OS.2019.11.48512
14. *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
15. *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
16. *Zhang J., Wang R., Bai J., and Wang S.* // J. Rare Earths. 2002. V. 20. № 5. P. 449.

17. *Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A. et al.* // Dalton Trans 2015, 44:12660-12669. https://doi.org/10.1039/C5DT01161B
18. *Zhang J., Wang R., Liu H.-M.* // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 66. P. 431. https://doi.org/10.1023/A:1013186600293
19. *Starynowicz P.* // Acta Cryst. 1990. V. 46. P. 2068.
20. *Bukvetskii B.V., Kalinovskaya I.V.* // J. Fluoresc. 2017. V. 27. № 3. P. 773. https://doi.org/10.1007/s10895-016-2009-7
21. *Калиновская И.В., Карасев В.Е.* // ЖНХ. 2003. Т. 48. № 8. С. 1307.
22. *Калиновская И.В., Карасев В.Е., Зайцева Н.Н.* // Там же. 1989. Т. 34. № 3. С. 1515.
23. *Zolin V.F.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. № 1–2. P. 101. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.006
24. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.