

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.661

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ЕВРОПИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ ОСАДИТЕЛЯ

© 2023 г. Е. Д. Шейченко^{a, b}, А. Д. Япрынцев^a, А. А. Родина^a, А. Е. Баранчиков^{a, *}, В. К. Иванов^{a, c}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 29.09.2022 г.

Разработан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия с выходом до 90%, основанный на гидролизе хлорида европия в присутствии оксида пропилена. Проанализировано влияние температуры проведения реакции на выход и состав продуктов гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилена. Показано, что полученный слоистый гидроксохлорид европия обладает выраженными анионообменными свойствами. Впервые продемонстрирована возможность интеркаляции изоникотинат-аниона в слоистые гидроксиды РЗЭ. Интеркаляция бензоат- и изоникотинат-анионов в слоистые гидроксиды европия приводит к сенсбилизации люминесценции и снижению локальной симметрии Eu^{3+} .

Ключевые слова: слоистые гидроксиды РЗЭ, гомогенное осаждение, эпоксиды, анионный обмен, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X22601626, EDN: GWMDSJ

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые гидроксиды (СГ) редкоземельных элементов – новый класс слоистых неорганических материалов, которые состоят из положительно-заряженных слоев и расположенных между ними анионов [1]. СГ РЗЭ обладают анионообменными свойствами, что позволяет интеркалировать в их межслоевое пространство неорганические и органические анионы. Анионный обмен позволяет сочетать уникальные свойства лантанидов (люминесцентные, магнитные, каталитические) и интеркалированных анионов для создания multifunctional материалов на основе данных соединений [2]. К таким материалам относятся тонкопленочные люминесцентные покрытия [3–8], катализаторы [1, 8], биоматериалы (контрастные агенты для МРТ и средства доставки лекарств) [10–12] и сенсорные материалы [12, 13]. Люминесцентные материалы обычно получают на основе слоистых гидроксидов европия, материалы для МРТ и доставки лекарств – на основе слоистых гидроксидов гадолиния [14].

Среди СГ РЗЭ наиболее изучены слоистые гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ [13]. Слоистые гидроксохлориды (СГХ) РЗЭ просты в получении и легко обменивают межслоевые ани-

оны. Осаждение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ из водных растворов проводят двумя способами: сильными щелочами [14, 15] и медленно гидролизующимися азотсодержащими органическими соединениями (гексаметилентетрамин, мочевины и меламин). В первом случае для кристаллизации аморфного продукта обычно применяют гидро-термальную обработку [15, 16]. В присутствии щелочей СГ РЗЭ формируются в виде плохо оформленных пластинчатых кристаллов с размерами порядка 100 нм и толщиной в несколько нанометров [10]. Осаждение слоистых гидроксидов в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) позволяет надежнее контролировать состав и микроструктуру формирующихся СГ РЗЭ, поскольку этот метод позволяет избежать возникновения высоких локальных градиентов концентраций реагентов. Осаждение в присутствии ГМТА относится к классу методов гомогенного гидролиза, основанных на создании низкого и контролируемого пересыщения по гидроксил-ионам за счет использования различных водорастворимых органических реактивов, способных медленно гидролизироваться [18]. Так, в присутствии ГМТА обычно образуются пластинчатые частицы СГ РЗЭ правильной формы с размером до 3 мкм [19]. Скорость гидро-

лиза ГМТА при комнатной температуре очень мала, поэтому синтез СГ РЗЭ в присутствии ГМТА обычно проводят в гидротермальных условиях (100–160°C) [20–23]. Гидролиз ГМТА приводит к образованию формальдегида и гидроксида аммония, тем самым инициируется гидролиз соли РЗЭ, приводящий к образованию твердофазного гидроксосоединения. Анион, находящийся в избытке в реакционной смеси, встраивается в межслоевое пространство слоистого соединения [24]. Основным недостатком метода гомогенного осаждения в присутствии ГМТА является образование примесных продуктов (формальдегида и возможных продуктов его окисления), что может приводить к частичному растворению продукта и снижению выхода [20]. Другие азотсодержащие осадители также приводят к образованию примесных продуктов. Например, при гомогенном гидролизе в присутствии мочевины происходит образование карбонат-аниона [25], а при гидролизе меламина (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) могут образовываться его производные: аммелин, аммелид и циануровая кислота [26, 27].

Перспективным классом соединений для гомогенного осаждения оксо- и гидроксосоединений металлов являются эпоксиды (глицидол, оксид пропилена), поскольку продукты их гидролиза – спирты – являются водорастворимыми и не образуют побочных продуктов в отличие от азотсодержащих органических осадителей. Эпоксиды активно используются в золь-гель синтезе [28–31], в том числе для получения аэрогелей на основе оксидов лантанидов и актинидов, при использовании в качестве гелирующего агента оксида пропилена [32–35]. Недавно показано, что с помощью оксида пропилена могут быть получены слоистые двойные гидроксиды [33, 34] – ближайшие структурные аналоги слоистых гидроксидов РЗЭ. Эпоксидный метод позволяет получать слоистые двойные гидроксиды в водных растворах уже при комнатной температуре [38]. Благодаря изменению условий гидролиза оксида пропилена, можно легко контролировать поликонденсацию гидроксокомплексов металлов, которая во многом определяет структуру и свойства получаемых соединений [39].

В настоящей работе описан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропилена, выполнено исследование анионообменных и люминесцентных свойств полученного соединения, проведено сравнение состава и структуры соединений, полученных в присутствии ГМТА и оксида пропилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали безводный EuCl_3 (99.9%, ООО “Ланхит”), гексаметилентетрамин (99+%, Alfa Aesar GmbH & Co

KG), NaCl (х. ч., “Химмед”), бензоат калия (99.9%, ООО “Ланхит”), изоникотиновую кислоту (99.9%, ООО “Ланхит”) и оксид пропилена (99.9+%, Aldrich). Все эксперименты проводили с использованием деионизированной воды.

Для синтеза слоистого гидроксида европия готовили водный раствор хлорида европия с концентрацией 0.1 М. Концентрацию раствора уточняли методом комплексонометрического титрования [40], она составила 0.110 М.

Для гомогенного осаждения слоистого гидроксида европия в присутствии ГМТА смешивали 120 мл полученного раствора с водным раствором ГМТА (2.40 г, 100 мл) и NaCl (7.02 г, 100 мл) и доводили до объема 1500 мл деионизированной водой. Реакционную смесь кипятили в трехгорлой круглодонной колбе в атмосфере азота в течение 1 ч. Образующийся осадок отделяли на стеклянном фильтре Шотта (ПОР 4), промывали деионизированной водой 3 раза и высушивали при относительной влажности 75% и температуре 50°C в течение суток.

Для осаждения слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропилена смешивали 10 мл 0.1 М раствора хлорида европия с 3.3 мл 3 М раствора хлорида калия и 0.5 мл оксида пропилена и доводили до 50 мл деионизированной водой, рН исходной смеси составлял 3.3. Полученную реакционную смесь оставляли на 2.5–24 ч при 25, 50, 75, 95, 100 и 120°C. После осаждения фиксировали финальное значение рН. Образующийся осадок отделяли на стеклянном фильтре Шотта (ПОР 4), промывали деионизированной водой 3 раза, а затем сушили при относительной влажности 75% и температуре 50°C в течение суток.

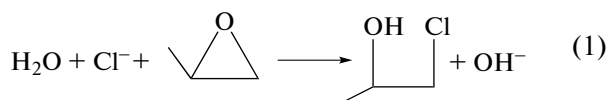
Для проведения анионообменных реакций смешивали 47 мг гидроксохлорида европия с бензоатом калия (53 мг) или изоникотинатом натрия (41 мг) и доводили до 60 мл деионизированной водой, рН исходной смеси составлял 7.1. Реакционную смесь оставляли на 24 ч при температуре 120°C. Образующийся осадок отделяли на стеклянном фильтре Шотта (ПОР 4), промывали деионизированной водой 3 раза, а затем сушили при температуре 50°C в течение суток.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне 2θ 3°–55° с шагом 0.02° и выдержкой не менее 0.3 с на шаг. Параметры кристаллической структуры соединений уточняли с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Растворную электронную микроскопию (РЭМ) и РСМА образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм²). ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ на

ИК-спектрометре Bruker Alpha. Спектры регистрировали без дополнительной пробоподготовки образцов. Спектры интерпретировали на основании литературных и справочных данных. Регистрацию спектров возбуждения в диапазоне 200–450 нм и люминесценции в диапазоне 450–750 нм с разрешением 1 нм проводили на спектрофлуориметре Horiba Fluogomax Plus, оснащенном ксеноновой дуговой лампой мощностью 150 Вт. Время жизни измеряли с помощью счетчика фотонов R928P с ксеноновой импульсной лампой в качестве источника возбуждения. Для измерения времени жизни люминесценции Eu^{3+} фиксировали длину волны испускания европия 612 нм и длину волны возбуждения 275 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре. Управление спектрофлуориметром осуществляли с помощью программного обеспечения Fluor-Essence.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении оксида пропилена к смеси водных растворов хлорида европия и хлорида кальция первые признаки помутнения растворов наблюдали спустя 30 мин с момента смешения, образование осадка — спустя 120 мин. Величина pH реакционной смеси при этом увеличилась от 3.5 до 6. Повышение pH и образование осадка можно объяснить протеканием реакции нуклеофильного замещения, в процессе которой происходит раскрытие цикла с образованием гидроксил-иона [35, 38]: в рассматриваемом случае нуклеофильным агентом является хлорид-анион, раскрытие эпоксидного цикла можно представить следующей схемой:



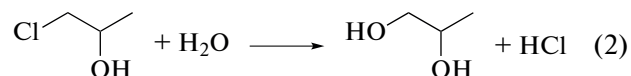
Постепенное повышение pH среды приводит к медленному гидролизу хлорида европия и образованию слоистого гидроксохлорида европия.

Исследовано влияние температуры на процесс гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилена. В табл. 1 представлены конечные значения pH маточных растворов после отделения осадка, соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$ в твердой фазе и оценка выхода полученных соединений. При увеличении температуры происходит постепенное снижение pH маточных растворов, увеличение содержания хлора в слоистом гидроксиде и увеличение выхода (до 93% в пересчете на $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что, вероятно, связано с ускорением реакции (1). Такая тенденция сохраняется вплоть до 75°C , после чего наблюдается резкое снижение pH среды и частичное растворение осадка. По-видимому, этим процессам отвечает

Таблица 1. Зависимость выхода твердой фазы, pH маточного раствора и состава СГ от температуры синтеза. Оценка выхода проведена в пересчете на состав $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$T, ^\circ\text{C}$	Масса и оценка выхода продукта, мг (%)	pH	Соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$ из результатов РСМА
25	75 (33)	7.1	2 : 0.66
50	214 (93)	6.9	2 : 0.87
75	188 (82)	6.3	2 : 0.93
95	147 (64)	2.4	2 : 0.89
100 (ГМТА)	155 (67)	6.5	2 : 0.95
120	23 (10)	1.9	2 : 0.71

гидролиз образовавшегося по реакции (1) 1-хлорпропанола-2 с образованием протона согласно следующей схеме:



Наиболее близкое к стехиометрическому (2 : 1) соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$ и высокий выход (82% в пересчете на $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) наблюдаются для образца, полученного при 75°C , поэтому дальнейшие результаты приведены для образца СГХ европия, полученного именно при этой температуре.

Образование СГХ европия в присутствии оксида пропилена подтверждают данные РФА и ИК-спектроскопии, приведенные на рис. 1 и 2. Параллельно проанализирован образец СГХ европия, синтезированный в присутствии ГМТА по описанной ранее методике [13]. В обоих случаях дифрактограммы соответствуют фазе слоистого гидроксохлорида европия состава $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для образца, полученного в присутствии оксида пропилена, уточнены параметры решеток: $a = 12.924(2)$, $b = 7.394(1)$, $c = 8.701(2)$, $V = 832.71(2) \text{ \AA}^3$, которые соответствуют данным, приведенным в литературе [15].

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают образование слоистого гидроксохлорида европия. На рис. 2 приведено сравнение ИК-спектров образцов СГХ европия, полученных в присутствии ГМТА и оксида пропилена, соответственно. Можно видеть, что спектры практически идентичны. Полосы в диапазоне $3800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ отвечают валентным ОН-колебаниям воды и металлгидроксидного остова, полосы в диапазоне $1600\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям воды. Полосы в диапазоне $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям $\text{Eu}\text{--}\text{O}$ металлоксидного остова. Полосы в диапазоне $1500\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ относятся

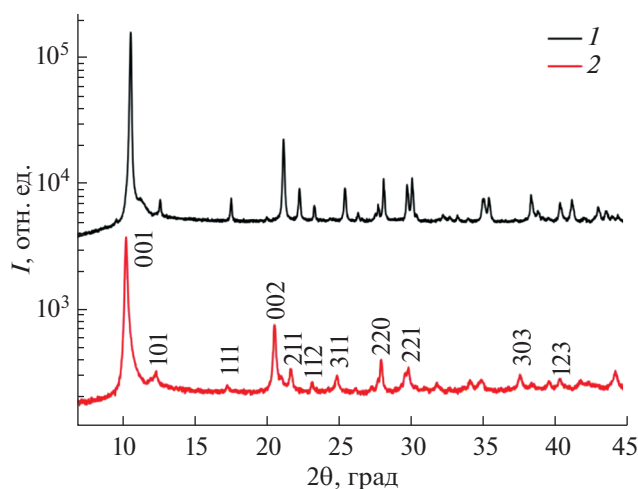


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в присутствии ГМТА (1) или оксида пропилена (2) при 75°C.

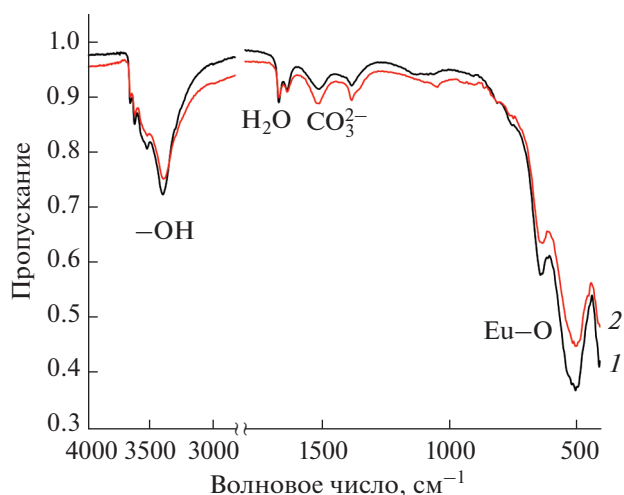


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных в присутствии ГМТА (1) или оксида пропилена (2) при 75°C.

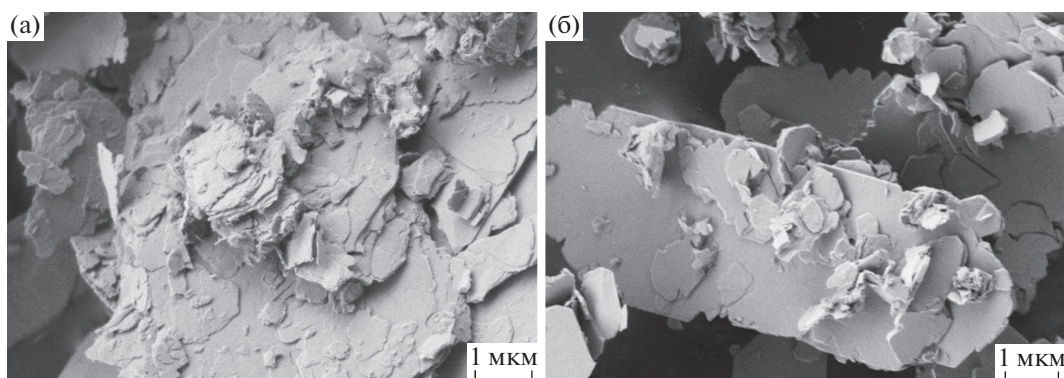


Рис. 3. Микрофотографии слоистого гидроксида европия, полученного в присутствии оксида пропилена (а) при 75°C или в присутствии ГМТА (б).

к валентным колебаниям карбонат-аниона. Необходимо отметить, что примесь карбонат-ионов присутствует в обоих образцах.

По данным СНН-анализа, массовая доля углерода в слоистом гидроксохлориде европия достигает 1.5% в случае его синтеза в присутствии ГМТА, и 1.2% – в случае его синтеза в присутствии оксида пропилена. Таким образом, тип осадителя слабо сказывается на содержании примесных карбонат-анионов в составе слоистых гидроксидов РЗЭ. Соответственно, основной причиной загрязнения слоистых гидроксидов карбонат-анионом можно считать углекислый газ, содержащийся в воздухе.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 3), гидролиз хлорида европия в присутствии оксида пропилена приводит к образованию частиц пластинчатой морфологии, как и в случае осаждения в присутствии ГМТА.

Слоистый гидроксид европия обладает люминесцентными свойствами, однако из-за низкого коэффициента экстинкции, обусловленного запрещенными $f-f$ -переходами Eu^{3+} , интенсивность люминесценции достаточно мала. Для sensibilization люминесценции зачастую используют ароматические карбоксилаты, простейшим из которых является бензоат-анион. Для анализа анионообменных и люминесцентных свойств полученного образца гидроксохлорида европия изучено его взаимодействие с водными растворами бензоата калия и изоникотината натрия при 120°C. Бензоат-анион ранее успешно интеркалировали в слоистый гидроксид иттрия [42], сведения об интеркаляции изоникотинат-аниона в СГ РЗЭ в литературе отсутствуют.

На рис. 4 представлены дифрактограммы продуктов взаимодействия СГХ европия с водными растворами бензоата или изоникотината калия. В

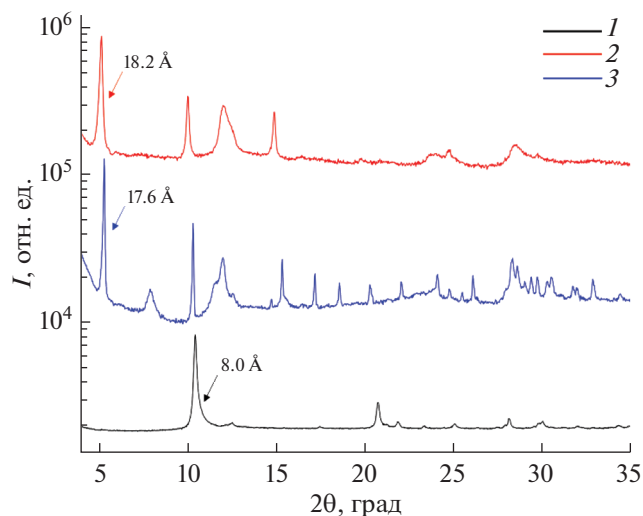


Рис. 4. Дифрактограммы слоистого гидроксохлорида европия (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами бензоата калия (2) или изоникотината натрия (3).

результате взаимодействия СГХ европия с бензоатом калия образуется слоистая фаза с базальным межплоскостным расстоянием 18.2 Å. Это значение близко к литературным данным (17.9 Å) [42] и указывает на бислойную упаковку бензоат-аниона (~5–6 Å) в межслоевом пространстве полученного слоистого гидроксида европия (~12 Å). Аналогичная картина наблюдается для изоникотинат-аниона, для которого базальное межплоскостное расстояние составляет 17.6 Å. На дифрактограммах продуктов анионного обмена можно отметить наличие уширенных рефлексов, которые могут соответствовать фазам с иными ориентациями бензоат- и изоникотинат-анионов относительно металлгидроксидных слоев. Согласно данным РСМА, соотношение Eu : Cl в продуктах обмена СГХ европия с бензоат- и изоникотинат-анионами снижается до значений 2 : 0.13 и 2 : 0.2 соответственно, что подтверждает замещение хлора на органические анионы. Учитывая данные СННС-анализа (табл. 2), состав полученных продуктов можно записать как $\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.38}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_{0.62}$ и $\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.36}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_{0.64}$. Таким образом, результаты указывают на наличие у СГХ европия, полученного в присутствии оксида пропилена, выраженных анионообменных свойств.

На рис. 5 представлены ИК-спектры бензоата калия, изоникотината натрия и продуктов обмена СГХ европия с бензоат- или изоникотинат-анионами, которые также подтверждают интеркаляцию анионов в межплоскостное пространство СГ европия. В обоих случаях на спектре видно сохранение полос валентных колебаний карбоксильной группы в районе 1500–1700 cm^{-1} . Отметим, что для продуктов обмена указанные полосы рас-

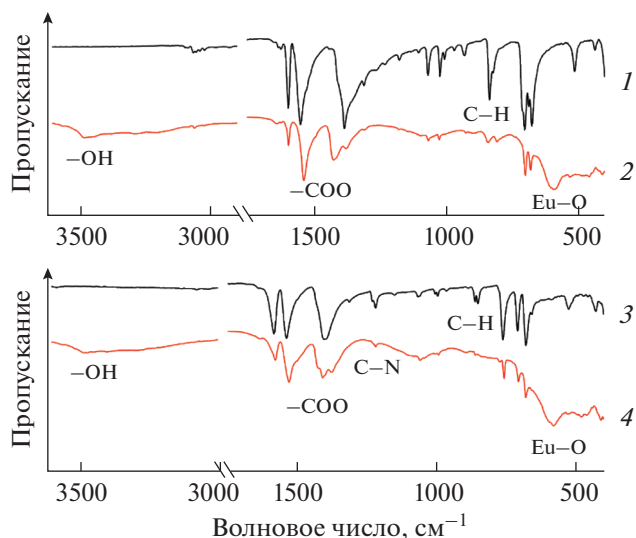


Рис. 5. ИК-спектры бензоата калия (1) и продукта его взаимодействия с СГХ европия (2), изоникотината натрия (3) и продукта его взаимодействия с СГХ европия (4).

щепляются и смещаются, что указывает на изменение координации аниона в СГ европия по сравнению с изоникотинатом натрия и бензоатом калия. Полосы в области 1000–1200, а также 700–800 cm^{-1} отвечают валентным и деформационным колебаниям С–Н монозамещенного бензольного кольца соответственно. Кроме того, наблюдаются полосы в диапазоне 1000–1250 cm^{-1} , характерные для колебаний пиридинового кольца изоникотината.

Уникальной особенностью слоистых гидроксидов РЗЭ является возможность сенсбилизации интеркалируемым анионом люминесценции катионов лантанидов в составе СГ. Например, интеркаляция бензолкарбоксилат-анионов в слоистые гидроксиды РЗЭ приводит к увеличению интенсивности люминесценции соединений Eu^{3+} [43, 44]. На рис. 6 представлены спектры возбуждения и люминесценции слоистого гидроксохлорида европия и продуктов его анионного обмена с изоникотинатом натрия или бензоатом калия. В спектрах возбуждения слоистых гидроксидов европия наблюдаются широкие полосы в ультра-

Таблица 2. Результаты СННС-анализа продуктов взаимодействия СГХ европия с водными растворами бензоата калия (а) или изоникотината натрия (б)

Образец	N	C	H	Состав
	%			
а	–	10.2	1.7	$\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.38}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_{0.62}$
б	1.9	7.5	1.5	$\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.36}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_{0.64}$

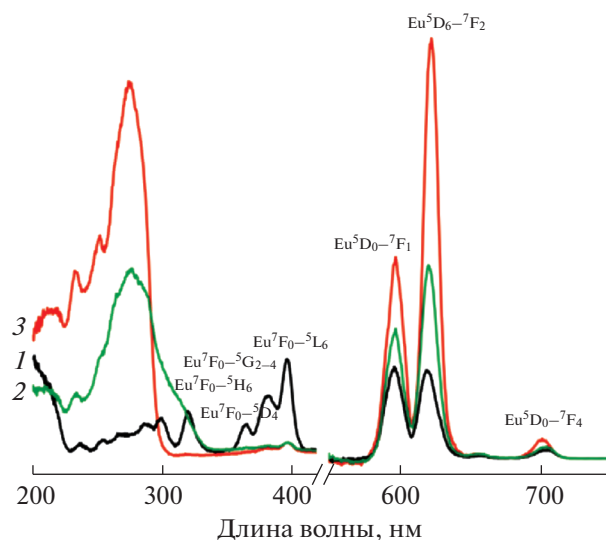


Рис. 6. Спектры возбуждения (619 нм) и люминесценции (397/285 нм) слоистого гидроксохлорида европия (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами изоникотината натрия (2) или бензоата калия (3).

фиолетовой области (250–350 нм), которые можно отнести к переходам из основного состояния S_0 в первое возбужденное состояние S_1 аниона, и серии узких полос $4f$ -электронных переходов Eu^{3+} в области 350–450 нм, среди которых наиболее интенсивной является полоса при 395 нм, обусловленная переходом ${}^7F_0-{}^5L_6$. Высокая интенсивность полос возбуждения в интеркалированных слоистых гидроксохлоридах европия по сравнению с полосами собственного возбуждения Eu^{3+} указывает на эффективность сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} интеркалированными анионами.

В спектре испускания СГХ европия можно выделить полосы перехода $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-{}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) при 550, 595, 612, 655 и 700 нм соответственно. Небольшая интенсивность полосы перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ в слоистом гидроксохлориде европия связана с низким коэффициентом экстинкции собственного поглощения Eu^{3+} . В свою очередь, интеркаляция органических анионов изоникотиновой или бензойной кислоты заметно усиливает интенсивность перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. Помимо изменения в абсолютной интенсивности полос Eu^{3+} , в спектрах фиксируется различное отношение интенсивностей полос ${}^5D_0-{}^7F_1$ к ${}^5D_0-{}^7F_2$. Это отношение коррелирует с симметрией локального окружения Eu^{3+} в слоистом гидроксиде европия, поскольку электродипольный переход ${}^5D_0-{}^7F_2$ чувствителен к локальному химическому окружению Eu^{3+} , тогда как магнитодипольный переход ${}^5D_0-{}^7F_1$ нечувствителен к позиционной симметрии. Так, из литературных данных известно, что точечная группа симметрии для катиона европия

в слоистом гидроксохлориде – C_{2v} [45]. При интеркаляции карбоксилат-анионов в СГ европия точечная группа симметрии катиона европия обычно снижается до C_2 , что проявляется в увеличении интенсивности полосы $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-{}^7F_2$ по отношению к полосе $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-{}^7F_1$ [42]. Различия в форме спектров люминесценции Eu^{3+} в зависимости от интеркалируемого в СГ европия аниона могут использоваться для детектирования бензоат-аниона в пищевых добавках [42] и изоникотинат-аниона в попутных продуктах при синтезе витамина В3 (никотиновой кислоты) [46].

Для дополнительной оценки эффективности сенсбилизации люминесценции слоистого гидроксида европия бензоат- или изоникотинат-анионами исследовали кинетические особенности люминесценции соответствующих слоистых гидроксидов. Кинетику затухания люминесценции слоистых гидроксидов европия регистрировали при возбуждении в полосе поглощения лиганда (285 нм) по полосе испускания ${}^5D_0-{}^7F_2$ (618 нм). Логарифмические графики затухания (рис. 7) аппроксимировали экспонентой: $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$, где $I(t)$ – зависимость интенсивности люминесценции от времени, I_0 – интенсивность люминесценции в нулевой момент времени, τ – время жизни люминесценции. На основе кинетических кривых затухания люминесценции были определены времена жизни люминесценции слоистого гидроксохлорида европия и продуктов его взаимодействия с изоникотинат- и бензоат- анионами, которые составили 0.204, 0.393, 0.205 мс соответственно. Отметим, что в результате интеркаляции бензоат-аниона в слоистый гидроксид европия время жизни люминесценции

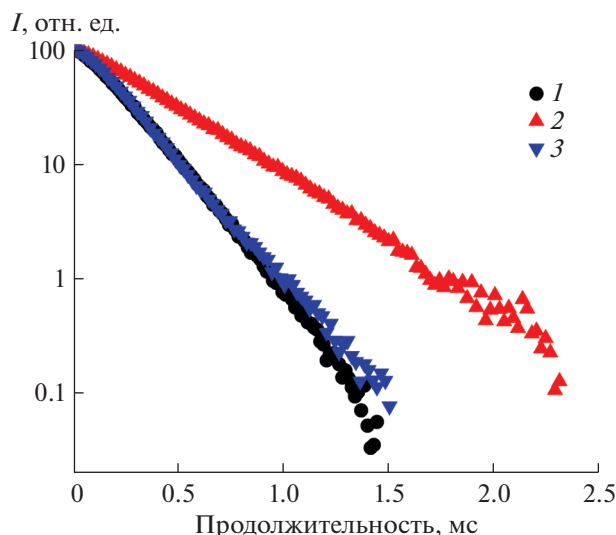


Рис. 7. Кинетические кривые затухания люминесценции слоистого гидроксохлорида европия (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами изоникотината (2) натрия или бензоата калия (3).

Eu^{3+} не меняется, что является необычным для данной системы, в литературе описано исключительно увеличение времени жизни люминесценции Eu^{3+} в результате интеркаляции бензолкарбоксилат-анионов в слоистые гидроксиды европия [43, 44].

В результате интеркаляции время жизни люминесценции Eu^{3+} в составе слоистого гидроксида может меняться в результате следующих процессов.

1) Оно уменьшается при снижении симметрии локального окружения Eu^{3+} согласно теории Джадда–Офельта [49].

2) Время жизни люминесценции Eu^{3+} увеличивается за счет снижения числа гасителей в его координационной сфере, например молекул воды и гидроксильных групп [48]. По-видимому, в результате интеркаляции бензоат-аниона в слоистый гидроксид европия вклады обоих процессов близки, что приводит к сохранению времени жизни люминесценции Eu^{3+} . При интеркаляции в слоистый гидроксид европия изоникотинат-аниона локальная симметрия Eu^{3+} снижается в меньшей степени, чем в случае бензоат-аниона. Кроме того, изоникотинат-анион может дополнительно координироваться к катиону европия азотом пиридинового кольца, что повышает вероятность замещения большего числа гасителей люминесценции Eu^{3+} . Таким образом, для слоистого гидроксида европия, интеркалированного изоникотинат-анионом, превалирует второй процесс, и время жизни люминесценции Eu^{3+} увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия, основанный на гидролизе хлорида европия в присутствии оксида пропилена и позволяющий получать слоистый гидроксохлорид европия с количественным выходом без использования гидротермальной обработки. Проанализировано влияние температуры на выход и состав продуктов гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилена. Наиболее близкая к слоистому гидроксохлориду европия стехиометрия и высокий выход (>80%) наблюдаются для продукта гидролиза при 75°C. Полученный слоистый гидроксохлорид европия обладает выраженными анионообменными свойствами. Показано, что интеркаляция бензоат- или изоникотинат-анионов в межслоевое пространство слоистого гидроксида европия приводит к сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} и снижению симметрии его локального окружения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-3504.2022.4) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gándara F., Perles J., Snejko N. et al.* // *Angew. Chem. – Int. Ed.* 2006. V. 45. № 47. P. 7998.
<https://doi.org/10.1002/anie.200602502>
- Liang J., Ma R., Sasaki T.* // *Photofunctional Layered Materials.* 2015.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-16991-0_2
- Wu L., Gao C., Li Z. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 21. P. 5207.
<https://doi.org/10.1039/c7tc01246b>
- Wu L., Chen G., Li Z.* // *Small.* 2017. V. 13. № 23. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/smll.201604070>
- Liu L., Yu M., Zhang J. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. № 10. P. 2326.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02760d>
- Shen T., Zhang Y., Liu W. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. № 8. P. 1807.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02583k>
- Lee B. Il, Jeong H., Byeon S.H.* // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 97. P. 11397.
<https://doi.org/10.1039/c3cc46609d>
- Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Yarovaya T.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 4. P. 415.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040180>
- Xiang Y., Yu X.F., He D.F. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 22. P. 4388.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201101808>
- Lee B. Il, Lee K.S., Lee J.H. et al.* // *Dalton Trans.* 2009. № 14. P. 2490.
<https://doi.org/10.1039/b823172a>
- Yoon Y.S., Lee B.L., Lee K.S. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. № 21. P. 3375.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200901051>
- Yoon Y.S., Lee B. Il, Lee K.S. et al.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 21. P. 3654.
<https://doi.org/10.1039/b927570c>
- Geng F., Xin H., Matsushita Y. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2008. V. 14. № 30. P. 9255.
<https://doi.org/10.1002/chem.200800127>
- Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.1070/rcr4920>
- Xu Y., Goyanes A., Wang Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 9. P. 3166.
<https://doi.org/10.1039/c7dt03729e>
- Frolova E.A., Kondakov D.F., Yapryntsev A.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 3. P. 259.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615030043>
- Hindocha S.A., McIntyre L.J., Fogg A.M.* // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. № 5. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.039>
- Willard H.H., Tang N.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. № 7. P. 1190.
<https://doi.org/10.1021/ja01286a010>
- Liang J., Ma R., Sasaki T.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 27. P. 10355.
<https://doi.org/10.1039/c4dt00425f>
- Dolgoplova E.A., Ivanova O.S., Sharikov F.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 10. P. 1303.
<https://doi.org/10.1134/S003602361210004X>
- Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Zabolotskaya A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 12. P. 1383.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120286>
- Rodina A.A., Yapryntsev A.D., Churakov A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 125.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020169>
- Yapryntsev A.D., Skogareva L.S., Gol'dt A.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 9. P. 1027.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615090211>
- Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 14. P. 6724.
<https://doi.org/10.1021/ic900669p>
- Rao M.M., Reddy B.R., Jayalakshmi M. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2005. V. 40. № 2. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.007>
- Bann B., Miller S.A.* // *Chem. Rev.* 1958. V. 58. № 1. P. 131.
<https://doi.org/10.1021/cr50019a004>
- Sharipov K.B., Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 2. P. 139.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617020164>
- Cui H., Zayat M., Levy D.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 35. № 3. P. 175.
<https://doi.org/10.1007/s10971-005-4165-0>
- Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2001. V. 285. № 1–3. P. 22.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
- Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 17. P. 3268.
<https://doi.org/10.1021/cm034211p>
- Wei T.Y., Chen C.H., Chang K.H. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 14. P. 3228.
<https://doi.org/10.1021/cm9007365>
- Cheng W., Rechberger F., Niederberger M.* // *ACS Nano.* 2016. V. 10. № 2. P. 2467.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07301>
- Eid J., Pierre A.C., Baret G.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2005. V. 351. № 3. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.11.020>
- Clapsaddle B.J., Neumann B., Wittstock A. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 64. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2868-6>
- Leventis N., Vassilaras P., Fabrizio E.F. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. № 15. P. 1502.
<https://doi.org/10.1039/b612625a>
- Oestreicher V., Jobbágy M.* // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 39. P. 12104.
<https://doi.org/10.1021/la402260m>
- Oestreicher V., Fábregas I., Jobbágy M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 51. P. 30274.
<https://doi.org/10.1021/jp510341q>
- Oestreicher V., Jobbágy M.* // *Chem. – A Eur. J.* 2019. V. 25. № 54. P. 12611.
<https://doi.org/10.1002/chem.201902627>
- Du A., Zhou B., Zhang Z. et al.* // *Materials (Basel).* 2013. V. 6. № 3. P. 941.
<https://doi.org/10.3390/ma6030941>
- Fritz J.S., Oliver R.T., Pietrzyk D.J.* // *Anal. Chem.* 1958. V. 30. № 6. P. 1111.
<https://doi.org/10.1021/ac60138a032>

41. Long F.A., Pritchard J.G. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 12. P. 2663.
<https://doi.org/10.1021/ja01593a001>
42. Sakuma K., Fujihara S. // J. Ceram. Process. Res. 2013. V. 14. P. 26. <https://www.applc.keio.ac.jp/~shino-bu/150.pdf>
43. Yaprntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 18. P. 6111.
<https://doi.org/10.1039/c9dt00390h>
44. Chernyshova A.V., Nikolaev A.A., Kolokolov F.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 6. P. 1063.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221060128>
45. Poudret L., Prior T.J., McIntyre L.J. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 24. P. 7447.
<https://doi.org/10.1021/cm802301a>
46. Kirchhoefer R.D. // J. AOAC Int. 1994. V. 77. № 3. P. 587.
<https://doi.org/10.1093/jaoac/77.3.587>
47. Su F., Liu C., Yang Y. et al. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 88. P. 301.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.008>
48. Sun Y., Chu N., Gu Q. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201201048>
49. Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>