

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) С 4-МЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. И. В. Калиновская^{a, *}, А. Н. Задорожная^b, Н. Н. Савченко^a

^a Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия

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

^b Тихоокеанский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения России,
Владивосток, Россия

Поступило в Редакцию 11 апреля 2019 г.

После доработки 11 апреля 2019 г.

Принято к печати 15 апреля 2019 г.

Синтезированы комплексные соединения европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA – анион *n*-метилбензойной кислоты, D – 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), диметилформамид (dmf), трифенилфосфиноксид (tppo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) (*x* = 1), бензотриазол (bt) (*x* = 2). Изучены термические свойства полученных комплексных разнолигандных соединений европия(III).

Ключевые слова: комплексные соединения европия(III), термическая устойчивость, *n*-метилбензойная кислота

DOI: 10.1134/S0044460X19110192

Разработка интенсивно люминесцирующих и фотостабильных функциональных материалов на основе комплексных соединений редкоземельных элементов для нужд оптоэлектроники, сенсорики, медицины является важной задачей [1–9]. Для решения данной задачи значительный научный и практический интерес представляют фотостойчивые интенсивно люминесцирующие комплексные соединения редкоземельных элементов с карбоксилсодержащими лигандами. Различный способ координации органических кислот к редкоземельному иону дает возможность получить новые разнолигандные комплексные соединения лантаноидов, отличающиеся по физико-химическим свойствам.

Сведения о синтезе и физико-химических свойствах разнолигандных соединений редкоземельных элементов с *n*-метилбензойной кислотой ограничены. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства разнолигандного комплексного соединения европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой и 2,2'-дипиридилом описаны в работе [10]. Механизм термического разло-

жения комплексного соединения лантана состава $[\text{La}_2(\text{MBA})_6 \cdot (\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведен в статье [11]. Описанные в литературе разнолигандные комплексные соединения редкоземельных элементов являются димерами, в которых реализуется как бидентатная, так и мостиковая координация кислотных остатков [10–12], в то время как метилбензоат европия представлен бесконечной полимерной цепочкой состава $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ [13].

Нами получены комплексные соединения европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой состава $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA – анион *n*-метилбензойной кислоты, D – 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), диметилформамид (dmf), трифенилфосфиноксид (tppo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) (*x* = 1), бензотриазол (bt) (*x* = 2), изучены их термические свойства и установлено строение на основании данных ИК спектроскопии. Комплексы получали взаимодействием *n*-метилбензоата натрия с $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нейтральным лигандом. Данные элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные элементного анализа комплексных соединений европия

Соединение	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
	C	H	N	Eu		C	H	N	Eu
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·2H ₂ O] _n	48.76	4.40	–	25.12	EuC ₂₄ H ₂₅ O ₈	48.57	4.22	–	25.63
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·phen] ₂	58.43	4.15	3.70	20.97	Eu ₂ C ₇₂ H ₅₈ N ₄ O ₁₂	58.62	3.93	3.80	20.62
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·dipy] ₂	57.40	4.30	3.74	21.57	Eu ₂ C ₆₈ H ₅₈ N ₄ O ₁₂	57.22	4.07	3.93	21.32
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·bt] ₂ ·2H ₂ O	53.73	3.60	6.11	22.61	Eu ₂ C ₆₀ H ₅₀ N ₆ O ₁₂	53.33	3.70	6.22	22.52
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·dmf] ₂	51.65	4.53	2.63	24.21	Eu ₂ C ₅₄ H ₅₆ N ₂ O ₁₄	51.43	4.44	2.22	24.13
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·tppo] ₂	60.51	4.50	–	18.51	Eu ₂ C ₈₄ H ₇₂ P ₂ O ₁₄	60.36	4.31	–	18.20
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·hmpa] ₂ ·H ₂ O	48.50	5.43	5.92	20.78	Eu ₂ C ₆₀ H ₈₀ N ₆ O ₁₅ P ₂	48.32	5.37	5.64	20.40

Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) не разлагаются при длительном хранении. Методом порошковой дифрактометрии определены кристаллографические параметры синтезированных комплексных соединений европия(III). Рентгенографическое исследование разнолигандных комплексных соединений европия(III) подтвердило их индивидуальность (табл. 2). Фазовый анализ свидетельствует об отсутствии линий исходных веществ и примесей. Комплексное соединение состава [Eu(*p*-MBA)₃·bt]₂·2H₂O является рентгеноаморфным.

Для получения данных о составе и разложении разнолигандных комплексных метилбензоатов европия(III) впервые выполнено подробное исследование термолиты в интервале температур 25–700°C. Характер термического разложения комплексов не однотипен (табл. 3). Термическое разложение исследуемых разнолигандных комплексных соединений европия(III) происходит сложно и сопровождается рядом экзотермических эффектов. Так, при термолите комплексных соединений европия [Eu(*p*-MBA)₃·2H₂O]_n и [Eu(*p*-MBA)₃·hmpa]₂·H₂O на первой стадии происходит отщепление молекул воды с экзо- и эндоэффектами соответственно. При дальнейшей деструкции соединения [Eu(*p*-MBA)₃·2H₂O]_n происходит отщепление анионов метилбензойной кислоты (380–500°C), о чем свидетельствует появление экзотермических эффектов на кривых ДТА и ДТГ.

Для комплексного соединения с фосфорсодержащим нейтральным лигандом состава [Eu(*p*-MBA)₃·hmpa]₂·H₂O при 324°C наблюдается экзоэф-

фект, соответствующий отщеплению молекул гексаметилфосфотриамида. Отщепление нейтральных лигандов в соединении [Eu(*p*-MBA)₃·dmf]₂ протекает в одну стадию в интервале 100–340°C с экзотермическим эффектом.

Для полученных комплексных соединений европия(III) на конец отщепления нейтрального лиганда накладывается процесс разложения комплексных соединений европия(III), поэтому невозможно получить комплексное соединение [Eu(*p*-MBA)₃]₂. Интенсивная деструкция синтезированных разнолигандных метилбензоатов европия(III), связанная с образованием оксида европия(III), наблюдается в интервале температур 380–500°C с экзотермическим эффектом. Синтезированные комплексы европия являются более термически устойчивыми, чем изученные ранее трифторацетаты европия [14] и сопоставимы по термической устойчивости с *m*-метилбензоатами европия(III) [15].

Основные колебательные частоты в ИК спектрах полученных соединений европия(III) представлены в табл. 4. Отнесение полос сделано на основании литературных данных [16, 17]. Сравнительный анализ ИК спектров полученных комплексных соединений и *para*-метилбензойной кислоты позволил определить способ координации метилбензоат-иона к центральному редкоземельному иону европия. Интенсивные полосы в области 1587–1592, 1455–1530 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям ν_{as}(COO⁻) и (C=C) бензольного кольца. Поглощение ν_s(COO⁻) наблюдается в области 1408–1418 см⁻¹ [17, 18]. Разность частот

Таблица 2. Рентгенографические данные для соединений европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой и азотсодержащими нейтральными лигандами

[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}		[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·phen] ₂		[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·dipy] ₂		[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·hmpa] ₂	
<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
11.7	98.2	12.8	9.6	11.9	100	11.4	79.4
11.3	100.0	10.9	100.0	10.4	6.6	10.9	100.0
8.1	2.7	10.1	6.1	9.7	9.9	8.6	6.9
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
5.2	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	6.1	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		
				2.4	5.0		
				2.3	4.1		

$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ составляет 180 см⁻¹, что соответствует бидентатно-мостиковой координации карбоксильной группы с редкоземельным ионом [15]. В ИК спектре [Eu(*p*-MBA)₃·trpo]₂ помимо колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ проявляется дополнительная полоса средней интенсивности при 1682 см⁻¹,

отсутствующая в ИК спектрах других комплексов. Эти данные свидетельствуют о наличии, помимо бидентатной, монодентатной координации метилбензоат-иона в соединении. В области 3100–3500 см⁻¹ в спектрах полученных соединений наблюдается размытая полоса, обусловленная ва-

Таблица 3. Данные термогравиметрического анализа комплексных соединений европия с *n*-метилбензойной кислотой и нейтральными лигандами

Соединение	Параметр	1 стадия	2 стадия	3 стадия
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·dmf] ₂	<i>T</i> , °C	324.7	385.5–455.6	–
	Δ <i>m</i> , %	11.1	60	–
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}	<i>T</i> , °C	319	385–438.7	494.8
	Δ <i>m</i> , %	6.25	20.4	42
[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·hmpa] ₂ H ₂ O	<i>T</i> , °C	277	324	436–478
	Δ <i>m</i> , %	2	16	51

Таблица 4. Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах *n*-метилбензоатов европия

Отнесение	<i>p</i> -MBA	[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·2H ₂ O] _{<i>n</i>}	[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·phen] ₂	[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·dipy] ₂	[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·bt] ₂ ·2H ₂ O	[Eu(<i>p</i> -MBA) ₃ ·tppo] ₂
ν(CH)	3047	–	–	–	–	3058
ν(H ₂ O)	–	3323	–	–	3342	–
ν _{as} (CH ₃)	2968	2953	2953	2953	2953	–
ν _s (CH ₃)	2930	–	2924	–	2922	2919
δ(H ₂ O)	–	1610	–	–	1610	–
ν(C=O)	1686	–	–	–	–	1682
ν _{as} (C–O) в группе COO	–	1575	1591	1592	1589	1590
ν(C=C)	1575 1491	1508	1556	1496	1529	1484
δ _{as} (CH ₃)	1457	1460	1463	1462 1436	1462	1437
ν _s (C–O) в группе COO	–	1417	1402	1400	1421	1412
δ _s (CH ₃)	1383	–	1377	1377	1377	–
δ(CH) _{пл}	1315 1273 1201 1173 1089	1286 1139 1093	1178 1141 1003	1292 1242 1178 1149 1099	1292 1180 1141 1018	1287 1254 1119 1092 1071
ν(C=C) + ν(C=N)	–	–	1556 1602	1556 1604	–	–
δ(OH)	924	–	–	–	–	–
δ(CH) _{непл}	–	756 688	767 639	761 738	765 721	767 722
ν(P=O)	–	–	–	–	–	1168

лентными колебаниями воды. Колебания связей Ln–N и Ln–O в метилбензоатах европия лежат ниже 400 см^{-1} [7, 17].

На координацию нейтральных азотсодержащих молекул phen, diru атомом европия в комплексных соединениях указывает смещение полос поглощения лигандов в сторону больших частот. Так, в ИК спектре $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$ полосы поглощения лиганда phen ($400, 620, 1560$ и 1590 см^{-1}) смещаются в сторону больших частот на $7\text{--}11\text{ см}^{-1}$, а внеплоскостные деформационные колебания кольцевых атомов водорода свободного фенантролина (735 и 855 см^{-1}) заметно расщепляются [17].

О координации фосфорсодержащего лиганда говорит появление характеристических полос поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ в области 1168 см^{-1} , отсутствующих в ИК спектре гидрата европия(III) с *n*-метилбензойной кислотой. Причем, полосы поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ИК спектре смещены в сторону низких частот по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов [$\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1195\text{--}1210\text{ см}^{-1}$] на 20 см^{-1} , что свидетельствует о координации через фосфорильный кислород [17].

Таким образом, нами синтезированы новые термоустойчивые разнолигандные комплексные *n*-метилбензоаты европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия(III) состава $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ использовали следующие препараты марки Ч: шестиводный нитрат европия(III), *n*-метилбензойную кислоту, азот- и фосфорсодержащие нейтральные лиганды (diru, phen, bt, dmf, tppo, hmpa).

Элементный анализ выполняли на анализаторе Euro EA 3000. Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание европия устанавливали весовым методом, прокаливая навеску вещества до постоянного веса окиси европия. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение). Термогравиметрическое исследование проводили с использованием дериватографа Q-1000 в откры-

том платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения – прокаленная окись алюминия, скорость нагревания – 5 град/мин , чувствительность – 100. ИК спектры регистрировали на приборе Tensor-27 Bruker в области $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr.

Синтез разнолигандных комплексов. К раствору 3 ммоль NaOH в минимальном количестве воды добавляли 3 ммоль *n*-метилбензойной кислоты. К полученной смеси добавляли 1 ммоль $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в $10\text{--}15\text{ мл H}_2\text{O}$, и раствор 2 ммоль нейтрального лиганда в $15\text{--}20\text{ мл}$ 96%-ного этилового спирта. pH реакционной смеси доводили до $6\text{--}7$ 10%-ным раствором аммиака. Смесь выдерживали при комнатной температуре до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход $75\text{--}83\%$. Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, малорастворимые в полярных растворителях, нерастворимые в воде. Данные элементного анализа и ИК спектроскопии представлены в табл. 1 и 3.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания (0265-2014-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blin F., Leary S.G., Wilson K., Deacon G.B., Junk P.C., Forsyth M. // J. Appl. Electrochem. 2004. Vol. 34. N 6. P. 591.
2. Zhang J., Wang R., Yang H., Chin. // J. Anal. Chem. 2003. Vol. 31. N 4. P. 472.
3. Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. Vol. 5. P. 338. doi 10.1039/C4RA09255DI
4. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. Vol. 4. N 5. P. 1939. doi 10.1039/C3SC22126A.
5. Binnemans K. Rare-earth β -diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2005. Vol. 35. P. 107.

6. Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 601. P. 293. doi 10.1016/j.jallcom.2014.01.165
7. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // *ЖНХ.* 1999. Т. 44. № 3. С. 432; *Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Pyatkina A.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 44. N 3. P. 380.
8. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // *ЖФХ.* 2008. Т. 82. № 12. С. 2392; *Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Karasev V.E.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2008. Vol. 82. N 12. P. 2156. doi 10.1134/S0036024408120327
9. Буквецкий Б.В., Калиновская И.В. // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 2. С. 284; *Bukvetskii B.V., Kalinovskaya I.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 2. P. 284. doi 10.1134/S1070363213020096
10. Wang R.-F., Jin L.-P., Wang M.-Zh., Huang S.-H., Chen X.-T. // *Acta Chim. Sin.* 1995. Vol. 53. P. 39.
11. Zhang J., Wang R., Bai J., Wang S. // *J. Rare Earths.* 2002. Vol. 20. N 5. P. 449.
12. Jin L.-P., Wang R.-F., Wang M.-Z. // *Chem. J. Chin. Univ.* 1993. Vol. 14. N 9. P. 1195.
13. Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S., Wen G.H., Zhang X.X. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. N 1. P. 149. doi 10.1002/ejic.200390021
14. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // *ЖФХ.* 2009. Т. 83. № 6. С. 1175; *Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Karasev V.E.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 83. N 6. P. 1175. doi 10.1134/S0036024409060302
15. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шапкин Н.П. // *Коорд. хим.* 2001. Т. 27. №7. С. 555; *Zadorozhnaya A.N., Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Shapkin N.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. Vol. 27. N 7. С. 520. doi 10.1023/A:1011302002538
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
17. Zolin V.F. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 380. N 1–2. P. 101. doi 10.1016/j.jallcom.2004.03.006
18. Zolin V., Puntus L., Kudryashova V.V., Tsaryuk V., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Szostak R. // *J. Alloys. Compd.* 2002. Vol. 341. P. 376. doi 10.1016/S0925-8388(02)00041-5

Mixed-Ligand Complex Compounds of Europium(III) with 4-Methylbenzoic Acid

I. V. Kalinovskaya^{a, *}, A. N. Zadorozhnaya^b, and N. N. Savchenko^a

^a *Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia*

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

^b *Pacific State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Vladivostok, Russia*

Received April 11, 2019; revised April 11, 2019; accepted April 15, 2019

The europium(III) complex compounds with *p*-methylbenzoic acid, nitrogen- and phosphorus-containing neutral ligands [Eu(*p*-MBA)₃·D]₂·xH₂O and [Eu(*p*-MBA)₃·2H₂O]_n, where *p*-MBA – *p*-methylbenzoic acid anion, D – 1,10-phenanthroline (phen), 2,2'-dipyridyl (dipy), dimethylformamide (dmf), triphenylphosphine oxide (tppo), hexamethylphosphotriamide (hmpa) (*x* = 1), benzotriazole (bt) (*x* = 2), were obtained. The thermal properties of the obtained mixed-ligand europium(III) complexes were studied.

Keywords: europium(III) complex compounds, thermal stability, *p*-methylbenzoic acid