

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) С ХИНАЛЬДИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2019 г. И. В. Калиновская*

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия
e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2019 г.

После доработки 8 мая 2019 г.

Принято к печати 14 мая 2019 г.

Получены люминесцирующие комплексные разнолигандные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой и серосодержащими нейтральными лигандами состава $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{D} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где Quin – хинальдиновая кислота, D – диметилсульфоксид (DMSO), дигексилсульфоксид (DHSO), гидрат европия(III) $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Определен их состав и строение. Изучены термические и спектрально-люминесцентные свойства комплексных разнолигандных соединений европия(III). Установлено, что хинальдинат-ион координируется к иону европия(III) бидентатно. Проведен анализ штарковской структуры ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов в низкотемпературных спектрах люминесценции комплексных соединений европия(III).

Ключевые слова: люминесценция, ион европия, комплексы европия, хинальдиновая кислота

DOI: 10.1134/S0044460X19120151

Комплексные соединения редкоземельных элементов с карбоновыми кислотами являются одним из перспективных классов люминесцентных соединений [1–6]. Структурное и композиционное разнообразие карбоновых кислот делают их удобными модельными объектами для изучения взаимосвязи между физико-химическими свойствами и молекулярными структурами компонентов. Карбоновые кислоты широко используются в качестве мостиковых лигандов в многоядерных комплексах f -элементов и, как и другие мостиковые лиганды, определяют свойства соединений в целом, а также их склонность к образованию супрамолекулярных систем [7–9]. Интенсивная люминесценция, фотостабильность и высокая термическая устойчивость соединений редкоземельных элементов позволяет использовать их в качестве допантов в функциональные оптические материалы для оптоэлектроники, лазерной техники, для создания светотрансформирующих полимерных материалов [10, 11].

Присутствие двух функциональных групп в хинальдиновой кислоте и возможные различные способы координации карбоксильных групп могут привести к образованию нескольких рядов хинальдинатов редкоземельных элементов с нейтральными лигандами с интересными люминесцентными свойствами. Например, нами были синтезированы комплексные хинальдинаты европия(III) с островной и полимерной структурами [11–13]. Разнолигандные комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой и другими лигандами трудно получить: обычно кристаллизуется осадок, содержащий несколько соединений [13]. Синтез и люминесцентные свойства хинальдинатов европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами описаны в работе [14].

В настоящей работе представлены результаты изучения термических и спектрально-люминесцентных свойств разнолигандных комплексных соединений европия(III) с хинальдиновой кисло-

Данные элементного анализа разнолигандных соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой

| Соединение | Найдено, % | | | | | | Формула | Вычислено, % | | | | | |
|---|------------|-----|-----|------------------|------|-----|--|--------------|-----|-----|------------------|------|-----|
| | C | H | N | H ₂ O | Eu | S | | C | H | N | H ₂ O | Eu | S |
| Eu(Quin) ₃ ·3H ₂ O | 50.4 | 3.3 | 6.0 | 7.7 | 21.4 | 0.0 | EuC ₃₀ H ₂₄ O ₉ N ₃ | 50.1 | 3.3 | 5.8 | 7.5 | 21.1 | 0.0 |
| Eu(Quin) ₃ ·DMSO·3H ₂ O | 48.3 | 4.1 | 5.1 | 6.7 | 18.8 | 4.3 | EuC ₃₂ H ₃₀ O ₁₀ N ₃ S | 48.0 | 3.8 | 5.3 | 6.8 | 19.0 | 4.0 |
| Eu(Quin) ₃ ·DHSO·3H ₂ O | 41.1 | 3.3 | 4.6 | 6.0 | 16.1 | 3.7 | EuC ₄₂ H ₅₄ O ₁₀ N ₃ S | 40.9 | 3.2 | 4.5 | 5.7 | 16.2 | 3.4 |

той и серосодержащими нейтральными лигандами состава Eu(Quin)₃·D·3H₂O, где Quin – анион хинальдиновой кислоты, D – диметилсульфоксид (DMSO), дигексилсульфоксид (DHSO), а также гидрата европия(III) Eu(Quin)₃·3H₂O.

По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений европия(III) отвечает формуле Eu(Quin)₃·D·3H₂O, где D – серосодержащий нейтральный лиганд (см. таблицу). Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) желтого цвета растворимы только в полярных растворителях, не разлагаются при длительном хранении. Для определения гидратного состава, получения данных о дегидратации, составе и разложении разнолигандных комплексных хинальдинатов европия(III) проведен их термогравиметрический анализ в интервале температур 25–700°C. Характер разложения комплексных соединений европия(III) однотипен (рис. 1). Разложение происходит в четыре стадии. Термогравиметрический анализ комплексных хинальдинатов европия(III) с серосодержащими нейтральными лигандами выявил на кривых ТГ и ДТА один эндотермический эффект, который сопровождается потерей массы (рис. 1).

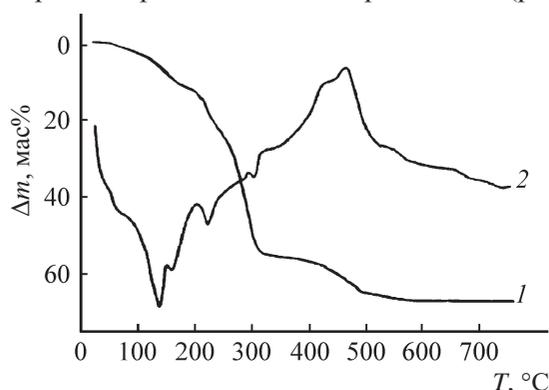


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа комплекса Eu(Quin)₃·DMSO·3H₂O. 1 – ТГ, 2 – ДТА.

Область температур 90–135°C соответствует процессу дегидратации комплексных хинальдинатов европия(III), протекающему в одну стадию с эндотермическим эффектом. Содержание воды, вычисленное по убыли массы образца, соответствует расчетному. На основании расчета потери массы можно сделать вывод, что отщепление нейтральных лигандов (DMSO, DHSO) протекает в одну стадию с эндотермическим эффектом в интервале 130–155°C. Для Eu(Quin)₃·DMSO·3H₂O потеря массы на второй стадии составляет 10.5%. Для Eu(Quin)₃·DHSO·3H₂O потеря массы составляет 24.6%. У данных комплексных соединений европия(III) на конец отщепления нейтрального лиганда накладывается процесс разложения комплексных соединений европия(III), поэтому невозможно получить безводное комплексное соединение Eu(Quin)₃. Интенсивная деструкция хинальдинатов, приводящая к образованию оксида европия(III), наблюдается в интервале температур 380–500°C.

Термическая устойчивость исследуемых комплексных соединений европия(III) ниже термической устойчивости хинальдинатов европия(III) полимерного строения [13] и сравнима с термической устойчивостью хинальдинатов европия(III) с азотсодержащими нейтральными лигандами островного строения [12]. По-видимому, наличие связи иона европия(III) с двумя функциональными группами в случае комплексных соединений полимерного строения [12, 13] существенно повышает термическую стабильность комплексных соединений европия(III).

ИК спектры полученных хинальдинатов европия(III) изучали в интервале частот 400–3600 см⁻¹. На наличие депротонированной карбоксильной группы в комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колеба-

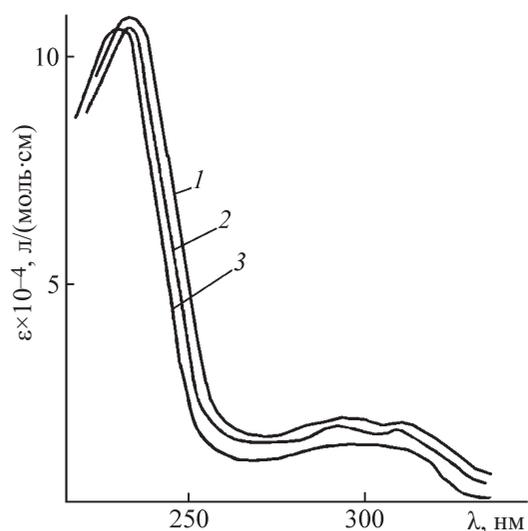


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DHSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), Hquin (3), $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) в этаноле ($c = 10^{-4}$ моль/л).

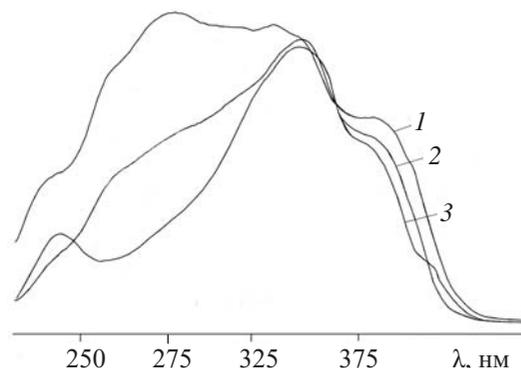


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DHSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) при 300 К ($\lambda_{\text{lum}} = 615$ нм).

ния ОН-группы при 990 см^{-1} [15, 16]. Поглощение карбонильной группы свободной хинальдиновой кислоты при 1705 см^{-1} в спектрах хинальдинаатов европия(III) отсутствует [17]. Интенсивные полосы при $800\text{--}807$, $1620\text{--}1630$ и $1372\text{--}1385 \text{ см}^{-1}$ относятся, соответственно, к полосам поглощения $\delta(\text{OCO}^-)$, $\gamma_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\gamma_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ бидентатно связанных карбоксильных групп, а поглощение меньшей интенсивности при $1469\text{--}1474$ и $1594\text{--}1597 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено валентными колебаниями связей С–С и С–N [17, 18]. Подобные полосы поглощения найдены в ИК спектрах хинальдинаатов европия(III) островного строения. В работе [13] на основании данных ИК и рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что хинальдиновая кислота в комплексных хинальдинаатах европия(III) островного строения координируется бидентатно. В ИК спектре синтезированных комплексных соединений европия особенно сильно проявляются симметричные колебания карбоксильной группы кислоты в области $1372\text{--}1385 \text{ см}^{-1}$. Проявление этих колебаний также свидетельствует о существовании бидентатной координации карбоксильной группы [16]. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ больше 200 см^{-1} , что указывает на ионный характер связи Eu–O карбоксильной группы хинальдиновой кислоты [17]. Согласно работе [18], величина $\Delta\nu > 100 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует

ет о бидентатной координации COO^- -группы ионом европия(III). Частоты $\nu(\text{Eu-N})$ и $\nu(\text{Eu-O})$ лежат в спектрах синтезированных комплексов ниже 400 см^{-1} [16]. В спектре исследуемых комплексных соединений наблюдаются полосы поглощения при $3300\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ в области валентных колебаний воды [17, 18]. В ИК спектрах полученных комплексов полоса поглощения в области $1018\text{--}1020 \text{ см}^{-1}$ соответствует частоте валентных колебаний связи S=O. Кроме того, это значение ниже, чем соответствующие значения, найденные для свободных дигексил- и диметилсульфоксида ($1050\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ [16]).

Электронные спектры поглощения разнолигандных хинальдинаатов европия с серосодержащими нейтральными лигандами представлены на рис. 2. Максимум широкой полосы $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ нм}$ в УФ спектрах хинальдинаатов европия(III) несколько сдвинут в более длинноволновую область по отношению к максимуму данной полосы в спектре свободной хинальдиновой кислоты. В спектрах поглощения растворов разнолигандных хинальдинаатов европия с серосодержащими нейтральными лигандами проявляются полосы поглощения нейтральных серосодержащих лигандов с $\lambda_{\text{max}} = 290\text{--}294$ и $308\text{--}312 \text{ нм}$, отсутствующие в спектре гидрата хинальдинаата европия (рис. 2).

Анализ электронных спектров поглощения позволил определить положение синглетных уров-

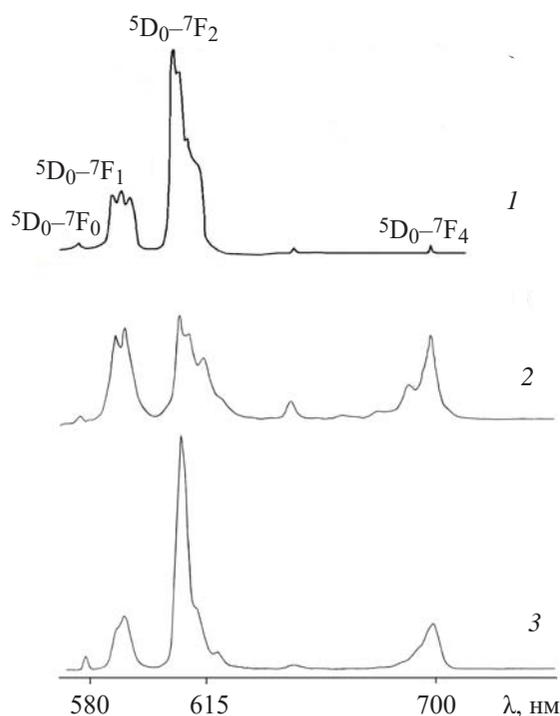


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DHSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) при 300 К.

ней S: Quin ($34960\text{--}35240\text{ см}^{-1}$), DMSO ($47778\text{--}47790\text{ см}^{-1}$) и DHSO ($46882\text{--}46890\text{ см}^{-1}$). Положение триплетного уровня хинальдиновой кислоты определяли по спектру флуоресценции хинальдината гадолия ($18602\text{--}17485\text{ см}^{-1}$ [13]).

Спектры возбуждения люминесценции исследуемых комплексных соединений европия(III) показаны на рис. 3. В спектрах возбуждения люминесценции исследуемых соединений, в отличие от гидрата хинальдината европия(III), проявляются полосы в области (250–320 нм), относящиеся к переходам серосодержащих нейтральных лигандов. Это указывает на то, что происходит эффективная передача энергии с уровней хинальдиновой кислоты и серосодержащих нейтральных лигандов на ион европия(III).

Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) аналогично разнолигандным комплексным соединениям европия(III) с хинальдиновой кислотой и азотсодержащими нейтральными лигандами островного строения [13] уже при комнатной температуре обладают интенсивной люминесценцией красного цвета с максимумом

люминесценции при 612 нм (рис. 4). В спектрах люминесценции хинальдинатов европия(III) с серосодержащими нейтральными лигандами наиболее интенсивны полосы, относящиеся к электродипольному ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ переходу. Интенсивность полос, соответствующих триплетному магнитно-дипольному ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$ переходу, ниже интенсивности полос электродипольного ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ перехода.

Спектр люминесценции $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет значительный интерес, интенсивности переходов ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_4$ практически такие же как интенсивность ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ перехода.

Как и для большинства комплексных соединений европия(III) интенсивность линии запрещенного ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$ перехода невысока. Причем относительная интенсивность линии электродипольного ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$ перехода увеличивается при переходе от $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DHSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Одной из причин этого может быть увеличение искажения координационного полиэдра комплексного соединения европия при образовании аддуктов. Общий характер спектров люминесценции по исследуемому ряду соединений европия с хинальдиновой кислотой сохраняется. Однако при замене серосодержащего нейтрального лиганда происходит существенное перераспределение интенсивностей отдельных линий ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_{1,2}$ переходов. Замещение нейтрального лиганда при переходе от $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{DHSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ оказывает влияние на величину энергетического зазора резонансного ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$ перехода (смещение O–O полосы в красную область), а также приводит к уменьшению величины расщепления штарковских компонент терма ${}^7\text{F}_1$ (ΔF_1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных исследуемых комплексных соединений европия(III) использовали следующие реактивы марки Ч: шестиводный нитрат европия(III), хинальдиновую кислоту, серосодержащие лиганды (диметилсульфоксид, дигексилсульфоксид). Хинальдиновую кислоту перекристаллизовывали из 96%-ного этанола. Разнолигандные комплексные соединения с хинальдиновой кислотой и серосодержащими нейтральными лигандами получали по методике [13].

Полученные комплексные соединения европия(III) представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета, растворимые в большинстве неполярных и полярных растворителей. Термограммы соединений получены на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. Скорость нагрева 5 град/мин (в качестве эталона использовали α -Al₂O₃).

Низкотемпературные спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 при 77 К, $\lambda_{\text{exc}} = 365$ нм. Возбуждение осуществляли ртутной лампой ДРШ-250. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре RF-2550 Shimadzu. Концентрация комплексных соединений в 96%-ном этаноле составляла 10⁻⁴ моль/л. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на приборе RF-5301 ps Shimadzu. Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-1.5 при CuK α -излучении. Содержание азота определяли методом Дюма, содержание воды – титрованием по Фишеру. Для определения содержания серы использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu EDX-800 HS. Образцы прессовали с борной кислотой в качестве субстрата. Время измерения в каждой области Ti–U, C–Sc составило 100 с. Для регистрации ИК спектров использовали спектрометр Tensor-27 Bruker (область 350–4000 см⁻¹). Спектры регистрировали для образцов в таблетках с KBr.

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. Duarte M.G., Prata M.I.M., Gil M.H.M., Geraldes C.F.G.C. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 344. N 1. P. 4. doi 10.1016/S0925-8388(02)00295-5
2. Jin J., Li Y., Wang X., Chi Y., Niu S. // *Struct. Chem.* 2012. Vol. 23. N 5. P. 1523. doi 10.1007/s11224-012-9957-6
3. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Курявый В.Г., Карасев В.Е. // *ЖФХ.* 2207. Т. 81. № 7. С. 1147; Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Kuryavji V.G., Karasev V.E. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 81. N 7. P. 1147. doi 10.1134/s0036024407070242
4. Svakumar S., Reddy M.L.P., Cowley A.H., Vasudevan K.V. // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. N 3. 776. doi 10.1039/B917256D
5. Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A. // *Luminescence.* 2017. Vol. 32. N 3. P. 341. doi 10.1002/bio.3184
6. Marques L.F., Cantariti A.B., Correa C.C., Lahoud M.G., Silva R.R., Riberto S.J.L., Machado F.C. // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 2013. Vol. 252. N 1 P. 69. doi 10.1016/j.jphotochem.2012.11.012
7. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Зайцева Н.Н. // *ЖНХ.* 1989. Т. 34. № 3. С. 618; Karasev V.E., Kalinovskaya I.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996. Vol. 41. N 5. P. 766.
8. Seminara A., Musumeci A.J. // *Inorg. Nucl. Chem.* 1977. Vol. 39. N 4. P. 599. doi 10.1016/0022-1902(77)80572-1
9. Bukvetskii B.V., Kalinovskaya I.V. // *J. Fluorescence.* 2017. Vol. 27. N 3. P.773. doi 10.1007/s10895-016-2009-7
10. Sage I., Bourhil G. // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. N 2. P. 231. doi 10.1039/B007029J
11. Калиновская И.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. № 12. С. 2073; Kalinovskaya I.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. N 12. P. 2183. doi 10.1134/S1070427208120306
12. Калиновская И.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // *ЖНХ.* 1991. Т. 36. № 3. С. 618; Kalinovskaya I.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. Vol. 36. N 7. P. 1778.
13. Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Zaitseva N.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1989. Vol. 34. N 3. P. 618.
14. Калиновская И.В. // *Оптика и спектр.* 2016. Т. 120. № 6. С. 988; Kalinovskaya I.V. // *Opt. Spectr.* 2016. Vol. 120. N 6. P. 948. doi 10.1134/S0030400X16060102
15. Hollerman W.A., Fontenot R.S., Bha K.N., Aggarwal M.D., Guidry C.J., Nguyen K.M. // *Opt. Mater.*

2012. Vol. 34. N 3. P. 1517. doi 10.1016/j.optmat.2012.03.011
16. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: Wiley, 2009. 416 p.
17. 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/j.jallcom.2004.03.055
18. Йохансен А.В., Куркчи А, Дементьева Л.А. // ЖСХ. 1977. Т. 18. № 2. С. 743.

Luminescent Properties of Europium(III) Complexes with Quinaldic Acid and Sulfur-Containing Neutral Ligands

I. V. Kalinovskaya*

*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

Received April 26, 2019; revised May 8, 2019; accepted May 14, 2019

The luminescent complex multi-ligand compounds of europium(III) with quinaldic acid and sulfur-containing neutral ligands $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{D} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Quin – quinaldic acid, D – dimethyl sulfoxide, dihexyl sulfoxide) and $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were obtained. Their composition and structure were determined. The thermal and spectral-luminescent properties of multi-ligand europium(III) complex compounds were studied. The quinaldinate ion was found to coordinate to the europium(III) ion in a bidentate manner. An analysis was made of the Stark structure of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) transitions in the low-temperature luminescence spectra of europium(III) complex compounds.

Keywords: luminescence, europium ion, europium complexes, quinaldic acid