Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. Вып. 4

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) С *пара*-МЕТОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТОЙ

© И. В. Калиновская¹, Л. Д. Попов², А. Н. Задорожная³

¹ Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, д. 159
² Южный федеральный университет,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7
³ Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России,
690002, г. Владивосток, пр. Острякова, д. 2a
E-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в Редакцию 14 декабр 2021 г. После доработки 6 июня 2022 г. Принята к публикации 9 июня 2022 г.

Синтезированы разнолигандные соединения Eu(III) с пара-метоксикоричной кислотой и азотсодержащими лигандами. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Показано, что при термолизе комплексов отрыв молекулы азотсодержащего лиганда происходит в одну стадию с экзо- и эндотермическим эффектами, соединения являются термически устойчивыми до 250°С. Синтезированные комплексные соединения были введены в полиэтилен высокого давления. Получены люминесцирующие полимерные материалы.

Ключевые слова: термическая устойчивость; метоксициннаматы Eu(III); пара-метоксикоричная кислота

DOI: 10.31857/S0044461822040077, EDN: DGZNLK

Для получения полимерных светотрансформирующих материалов, используемых в сельском хозяйстве, оптоэлектронике, медицине, применяют термо-, фотоустойчивые люминесцирующие соединения Eu(III) [1–3]. Наиболее фотоустойчивыми и интенсивно люминесцирующими являются комплексы на основе производных фенилакриловых кислот, которые имеют развитую систему сопряженных связей.

Ранее были получены и изучены термические [4, 5] и люминесцентные свойства разнолигандных циннаматов лантаноидов островного и полимерного строения [6, 7]. Следует отметить, что циннамат Eu(III) полимерного строения обладает высокой фотоустойчивостью, интенсивной люминесценцией. Введение гетероциклического лиганда (1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила) в комплекс европия с коричной кислотой не привело к получению соединения, характеризующегося увеличением интенсивности люминесценции. Люминесценция разнолигандных карбоксилатов редкоземельных элементов определяется положением триплетных уровней карбоновой кислоты и нейтральных лигандов. Процесс переноса энергии между ними возможен в том случае, если положение триплетного уровня кислоты выше триплетного уровня нейтрального лиганда. В работе [8] показано, что триплетный уровень коричной кислоты (20 100 см⁻¹) расположен ниже триплетных уровней 1,10-фенантролина (22 075 см⁻¹) и 2,2'-дипиридила (22 900 см⁻¹). В разнолигандных циннаматах Eu(III) осуществляется перенос энергии только от азотсодержащих лигандов на ион европия [8]. Триплетный уровень *пара*-метоксикоричной кислоты расположен существенно выше (23 260 см⁻¹), что способствует получению интенсивнолюминесцирующих соединений Eu(III).

Цель работы — получение люминесцирующих соединений Eu(III) с *пара*-метоксикоричной кислотой состава Eu(MOCin)₃·H₂O и азотсодержащими лигандами состава Eu(MOCin)₃·phen·H₂O и Eu(MOCin)₃·dipy·H₂O, где MOCin — анион *пара*-ме-

токсикоричной кислоты, phen — 1,10-фенантролин, dipy — 2,2'-дипиридил, и получение люминесцирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления.

Экспериментальная часть

Для синтеза соединений использовали Eu(NO₃)₃·6H₂O (ч., AO «Вектон»), *пара*-метоксикоричную кислоту (ч., AO «Вектон»), 1,10-фенантролин (98%, Acros Organics), 2,2'-дипиридил (99% (Acros Organics), NaOH (х.ч., AO «Вектон»), 25%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»), этиловый спирт (95%, ООО «Гиппократ»). Для термогравиметрии применяли Al₂O₃ (ч., AO «Вектон»), который прокаливали при $T = 800^{\circ}$ С в течение 1 ч.

Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор АДЭа-4-СЗМО, АО «Медоборудование»).

Синтез натриевой соли пара-метоксикоричной кислоты. В коническую колбу с обратным холодильником загружали 0.06 г NaOH, растворенного в 10 мл дистиллированной воды, и 0.27 г пара-метоксикоричной кислоты, растворенной в 30 мл 95%-ного этилового спирта. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин ($T = 30^{\circ}$ C).

Синтез разнолигандных соединений Eu(III). К полученному раствору натриевой соли пара-метоксикоричной кислоты добавляли азотсодержащий лиганд (0.18 г 2,2'-дипиридила или 0.2 г 1,10-фенантролина), растворенный в 10 мл 95%-ного этилового спирта, и 0.22 г Eu(NO₃)₃·6H₂O, растворенного в 5 мл дистиллированной воды. pH реакционной смеси доводили до 6–7 10%-ным раствором аммиака. Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при T = 30°C в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Выход соединений составил 77–82%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки белого цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных и неполярных растворителях, устойчивы на воздухе.

Элементный анализ комплексных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector Instruments). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание европия устанавливали весовым методом, прокаливая навеску вещества до постоянной массы Eu_2O_3 . По данным элементного анализа состав синтезированных комплексных соединений Eu(III) с *пара*-метоксикоричной кислотой отвечает формулам $Eu(MOCin)_3 \cdot phen \cdot H_2O$, $Eu(MOCin)_3 \cdot dipy \cdot H_2O$ и $Eu(MOCin)_3 \cdot H_2O$.

Рентгенографическое исследование соединений проводили порошковым методом. Порошкограммы образцов получали на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») в Си_{Ка}-излучении.

Термогравиметрическое исследование проводилось с использованием дериватографа Q-1000 (Paulik–Paulik) в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения — прокаленный Al₂O₃ (ч., AO «Вектон»), скорость нагревания 5 град·мин⁻¹.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на приборе ФУРЬЕ-ИК-спектрометр TENSOR-27 Bruker (область 4000–350 см⁻¹, с ошибкой регистрации частот не более 1 см⁻¹). Исследуемые образцы комплексных соединений Eu(III) перетирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и запрессовывали в таблетки с KBr.

Полиэтиленовые пленки с добавками люминесцирующих комплексных соединений Eu(III) получали методом прессования. Для этого полученные *пара*-метоксициннаматы Eu(III) и порошок полиэтилена высокого давления (размер частиц 500 мкм, Sigma-Aldrich, № 42804-3) тщательно перемешивали в ступке и прессовали на гидравлическом прессе при 140°С. Общее содержание люминофора в пленках составляло 0.3–0.5 мас%, толщина пленки — 100 мкм.

Для изучения люминесцентных свойств полимерных материалов использовали спектрофлуориметр Shimadzu RF-5000 (T = 293 K) и флуоресцентный микроскоп AXIOPLANE-2 Imaging (Carl Zeiss).

Обсуждение результатов

Полученные разнолигандные комплексные соединения Eu(III) с *пара*-метоксикоричной кислотой не разлагаются при длительном хранении. Фазовый анализ показал отсутствие линий исходных веществ в рентгенограммах, что свидетельствует о чистоте комплексных соединений (табл. 1). Согласно данным рентгенографического исследования *пара*-метоксициннамат Eu(III) с 1,10-фенантролином является рентгеноаморфным.

Термическая деструкция полученных соединений является многоступенчатым процессом (рис. 1). При термолизе соединений состава $Eu(MOCin)_3 \cdot phen \cdot H_2O$, $Eu(MOCin)_3 \cdot dipy \cdot H_2O$, $Eu(MOCin)_3 \cdot H_2O$ в интервале температур 87–152°С наблюдается потеря молекул воды, связанных в комплекс. Процесс дегидратации полученных комплексных соединений европия(III) протекает в одну стадию с эндотермическими эффектами.

Eu(MOCin) ₃ ·H ₂ O		Eu(MOCin) ₃ ·dipy·H ₂ O	
межплоскостное расстояние, Å	относительная интенсивность рефлексов, %	межплоскостное расстояние, Å	относительная интенсивность рефлексов, %
16.15	43.81	16.22	100.0
12.74	100.0	12.78	89.09
10.03	69.52	10.06	98.18
8.12	21.90	8.14	43.81
6.85	31.43	6.87	61.90
6.40	40.0	6.61	16.36
5.95	32.38	6.40	34.55
5.54	15.23	5.98	37.27
5.41	22.00	5.55	30.91
5.02	23.81	5.43	13.64
4.77	14.29	5.03	32.73
4.61	12.38	4.65	22.73
4.20	21.90	4.17	83.64
4.13	46.67	3.66	33.64
3.78	14.29	3.59	16.36
3.68	19.05	3.54	25.45
3.58	11.43	3.46	40.91
3.47	44.00	3.35	22.73
3.35	16.19	3.31	32.73
3.14	22.86	3.24	15.55
3.03	16.19	3.14	18.21
2.01	11.43	3.05	26.36

Таблица 1 Рентгенометрические данные комплексных соединений Eu(III)

Примечание. MOCin — анион *пара*-метоксикоричной кислоты, dipy — 2,2'-дипиридил.

При термолизе Eu(MOCin)₃·H₂O наблюдается деструкция органической части комплексного соединения в интервале температур 290–510°С. Этому процессу на дифференциальной кривой нагревания (ДТА) и на дифференциальной кривой потери массы (ДТГ) отвечают экзотермические эффекты.

При термическом разложении разнолигандных комплексных соединений европия(III) с азотсодержащими нейтральными лигандами процесс отщепления нейтральных лигандов протекает в одну стадию с экзотермическим эффектом в интервале температур 248–405°С. При более высоких температурах 470– 530°С осуществляется отрыв молекул *пара*-метоксикоричной кислоты. Этому процессу на дифференциальных кривых нагревания и потери массы (ДТА и ДТГ) отвечают экзотермические и эндотермические эффекты. Безводный комплекс $Eu(MOCin)_3$ выделить не удалось, так как окончание отщепления азотсодержащего нейтрального лиганда совпадает с разложением органической части молекулы соединения Eu(III). Конечным продуктом термического разложения комплексных соединений является Eu_2O_3 (550–700°C).

Синтезированные комплексы Eu(III) являются более термически устойчивыми, чем изученные нами разнолигандные комплексные трифторацетаты Eu(III) [9], и сопоставимы по термической устойчивости с метилбензоатами Eu(III) [10, 11]. Термическую устойчивость *пара*-метоксициннаматов Eu(III) можно объяснить наличием в структуре аниона *пара*-метоксикоричной кислоты стирольной группы. Таким образом, полученные термоустойчивые *пара*-метоксициннаматы Eu(III) можно успешно использовать для внедрения в полимерные матрицы.



Рис. 1. Термограммы метоксициннаматов европия(III). $a - \text{Eu}(\text{MOCin})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \ \delta - \text{Eu}(\text{MOCin})_3 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}, \ \epsilon - \text{Eu}(\text{MOCin})_3 \cdot \text{dipy} \cdot \text{H}_2\text{O}.$ MOCin — анион *пара*-метоксикоричной кислоты, dipy — 2,2'-дипиридил, phen — 1,10-фенантролин.

Определение координации аниона *пара*-метоксикоричной кислоты и нейтральных лигандов к иону Eu(III) осуществлялось методом ИК-спектроскопии (табл. 2). На наличие депротонированной карбоксильной группы в разнолигандных комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колебания ОН-группы при 1000 см⁻¹.* Интенсивные полосы при 1640–1600, 1420–1380 см⁻¹ относятся соответственно к $v_{as}(COO^{-})$, $v_{s}(COO^{-})$ бидентатно связанных карбоксильных групп.^{**} Разность частот $\Delta v = v_{as}(COO^{-}) - v_{s}(COO^{-})$ составляет 220 см⁻¹, что, согласно [12] ($\Delta_{n} > 100$ см⁻¹), свидетельствует о бидентатной координации СОО⁻-группы ионом Eu(III).

^{*} *Накамото К*. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 232.

^{**} Там же.



Рис. 1. Продолжение.

Поглощение при 1580–1500 см⁻¹ может быть обусловлено валентными колебаниями связей С=С бензольного кольца, а поглощение при 1600, 1605 см⁻¹ в случае соединений Eu(MOCin)₃·phen·H₂O и Eu(MOCin)₃·dipy·H₂O вызвано колебаниями свя-

зи C=N. На координацию 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила редкоземельным ионом в комплексах Eu(MOCin)₃·D·H₂O указывает то, что полосы поглощения координированных 1,10-фенантролина (1420, 1505, 1618 см⁻¹), 2,2'-дипиридила (1415, 1560,

Отнесение	Eu(MOCin) ₃ ·H ₂ O	Eu(MOCin) ₃ ·phen·H ₂ O	Eu(MOCin) ₃ ·dipy·H ₂ O
v(H ₂ O)	3620	3390	3610
ν(CH)	2980	2992	2990
$v_{as}(COO)$	1640	1630	1640
		1600	1610
v(C=C)	1580	1560	1580
	1500	1500	1510
v _s (COO)	1390	1430	1410
		1390	1380
δ(СН) плоские	1300	1280	1240
	1245	1250	1160
	1160	1160	
v(C=C) + v(C=N)		1600	1605
		1530	1540
δ(СН) неплоские	790	800	770
	750	740	710
	700	710	

Таблица 2 Колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах комплексных соединений Eu(III)

Примечание. MOCin — анион *пара*-метоксикоричной кислоты, dipy — 2,2'-дипиридил, phen — 1,10-фенантролин; «—» — неприменимо.

1585 см⁻¹) смещены в сторону больших частот по сравнению с их положением в ИК-спектрах некоординированных азотсодержащих молекул.* В ИКспектрах данных комплексов наблюдается расщепление характеристической полосы поглощения, отнесенной к внеплоскостным деформационным колебаниям кольцевых атомов водорода 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила, на дублет 737 и 731 см⁻¹. В области 3620–3390 см⁻¹ регистрируется размытая полоса, обусловленная валентными колебаниями молекул воды.**

Полимерные материалы, содержащие пара-метоксициннаматы Eu(III), прозрачны и люминесцируют красным цветом при облучении ультрафиолетовым светом (рис. 2). Спектры люминесценции полученных материалов идентичны спектрам индивидуальных комплексных соединений, что свидетельствует о сохранении структуры диспергированных в полимерной матрице люминесцирующих частиц соединений. В спектрах люминесценции регистрируются отдельные линии магнитнодипольного ⁵D₀-⁷F₁ и электродипольных ⁵D₀-⁷F₂, ⁵D₀-⁷F₄ переходов Eu(III) с максимумами при 595, 615 и 700 нм соответственно (рис. 2). Интенсивность линий полос электродипольного ⁵D₀-⁷F₀ перехода незначительна. Наиболее интенсивными являются полосы электродипольного ⁵D₀-⁷F₂ перехода. Интенсивность линий магнитнодипольного перехода ⁵D₀-⁷F₁ значительно ниже интенсивности линий электродипольного ⁵D₀-⁷F₂ перехода. Интенсивным является электродипольный ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ переход, его интенсивность сопоставима с интенсивностью магнитнодипольного ${}^{5}\text{D}_{0}$ -7F₁ перехода.

Методом флуоресцентной микроскопии проведен анализ дисперсности и распределения частиц люминесцирующих соединений в полиэтилене высокого давления. Наблюдается неравномерное распределение частиц в полимерной матрице (рис. 3). В люминесцирующих полимерных материалах присутствуют как мелкие частицы округлой формы размером 2.5– 5 мкм, так и размытые агрегаты мелкодисперсных частиц размером 20–40 мкм. В полимерном материале можно выделить и очень мелкие частицы размером 1.5–2 мкм.



Рис. 2. Спектры люминесценции полиэтилена высокого давления с добавками соединений Eu(MOCin)₃·dipy·H₂O (*a*), Eu(MOCin)₃·H₂O (*b*), Eu(MOCin)₃·phen·H₂O (*b*).

MOCin — анион *пара*-метоксикоричной кислоты, dipy — 2,2'-дипиридил, phen — 1,10-фенантролин.



10 мкм

Рис. 3. Люминесцирующая полиэтиленовая пленка с Eu(MOCin)₃·phen·H₂O.

MOCin — анион *пара*-метоксикоричной кислоты, phen — 1,10-фенантролин.

Выводы

Синтезированы интенсивно люминесцирующие, термоустойчивые *пара*-метоксициннаматы Eu(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилом. В полученных комплексах реализуется бидентатная координация СОО[–]-группы *пара*-метоксикоричной кислоты ионом Eu(III). Данные соединения могут быть использованы в качестве добавок для получения светотрансформирующих полимерных материалов, характеризующихся интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 575–700 нм.

^{*} *Беллами Л*. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 2007. С. 397.

^{**} *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 252.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2014-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Задорожная Анна Николаевна, к.х.н., доцент ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1494-3769 Калиновская Ирина Васильевна, д.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6858-6595 Попов Леонид Дмитриевич, к.х.н. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9565-8005

Список литературы

 Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaya A. N. Luminescent properties of Europium(III) nitrate with 1,10-phenantroline and cinnamic acid in light — Transforming polymer materials // J. Mol. Struct. 2017. V. 1157. P. 14–18.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.035

- [2] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. Photo- and thermo-stable luminescent beads composed of Eu(III) complexes and PMMA for enhancement of silicon solar cell efficiency // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 293–297. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.165
- [3] Hasegawa Y., Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications // RSC. Adv. 2015. V. 5. P. 338–353. https://doi.org/10.1039/C4RA09255D
- [4] Carvalho Filho M. A. S., Fernandes N. S., Fertonani F. L., Ionashiro M. A thermal behaviour study of solid-state cinnamates of the latter trivalent lanlhanides and yttrium (III) // J. Therm. Acta. 2003. V. 398. P. 93–99.

https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00325-8

[5] Carvalho Filho M. A. S., Fernandes N. S., Leles M. I. G., Mendes R., Ionashiro M. Preparation and thermal decomposition of solid-state cinnamates of lighter trivalent lanthanides // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 59. P. 669–674.

https://doi.org/10.1023/A:1010181032172

- [6] Emelina T., Zadorozhnaya A., Kalinovskaya I., Mirochnik A. Unexpected luminescent and photochemical properties of europium(III) cinnamates — Theoretical and experimental study // Spectrochim. Acta. Part A. 2020. V. 225. ID 117481. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117481
- [7] Deacon G. B., Forsyth C. M., Junk P. C., Leary S. G. Synthesis and structural properties of anhydrous rare earth cinnamates, [Re(cinn)₃] // Z. anorg. allgem. Chem. 2008. V. 634. N 1. P. 91–97. https://doi.org/10.1002/zaac.200700359
- [8] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Николенко Ю. М., Карасев В. Е. Флуоресцентные свойства разнолигандных карбоксилатов европия // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 3. С. 505–509 [Kalinovskaya I. V., Nikolenko Yu. M., Karasev V. E., Zadorozhnaya A. N. Fluorescence properties of mixed-ligand europium carboxylates // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. N 3. P. 457–461.

https://doi.org/10.1134/S0036023606030181].

- [9] Oliveira V. S., Araújo Melo D. M., Rocha da Silva Z., Zinner L. B., Zinner K. Preparation and properties of complexes between rare earth trifluoroacetates and hexamethylphosphoramide (HMPA) // J. Alloys Compd. 2000. V. 303–304. P. 157–161. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00658-7
- [10] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Савченко Н. Н. Разнолигандные комплексные соединения европия(III) с 4-метилбензойной кислотой // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 11. С. 1780–1785. https://doi:10.1134/S0044460X19110192 [Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaia A. N., Savchenko N. N. Mixed-ligand complex compounds of europium(III) with 4-methylbenzoic acid // J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 11. P. 2285–2289. https://doi.org/10.1134/S1070363219110197].
- [11] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Привар Ю. О. Синтез и строение о-метилбензоатов европия // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 2. С. 238–244. https://doi.org/10.31857/S0044460X21020074 [Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaya A. N., Privar Yu. O. Synthesis and structure of europium(III) o-mehtylbenzoates// J. Gen. Chem. 2021. V. 91. N 2. P. 196–201.

https://doi.org/10.1134/S1070363221020079].

[12] Pimentel P. M., Oliveira V. S., Silva Z. R., Melo D. M. A., Zinner L. B., Vicentini G., Bombieri G. Synthesis, properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone and X-ray crystal structure of [Sm(CF₃COO)₃(AZA)₂(H₂O)]₂·2AZA // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 2651–2657. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00868-3