

КАЛИНОВСКАЯ ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА

**ФОТОХИМИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ИТТЕРБИЯ(III) И НЕОДИМА(III)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Владивосток 2014 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный консультант

доктор химических наук

Мирочник Анатолий Григорьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Иванов Александр Васильевич

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск)

доктор химических наук, профессор

Игуменов Игорь Константинович

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск)

доктор химических наук

Казakov Дмитрий Валерьевич

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кубанский государственный университет

Защита диссертации состоится " " 2014 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан " " 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета к. х. н.

О.В.Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивная люминесценция, уникальные фотохимические и магнитные свойства, а также высокая термоустойчивость координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяют использовать их в качестве люминесцирующих добавок к прозрачным полимерным материалам (светотрансформирующие материалы). Окрашенные полимерные материалы применяют в качестве светофильтров, фотохимических сенсоров в электронике и солнечной энергетике.

Для регистрации дефектов в самолетостроении, автомобилестроении, машиностроении проводится разработка оптических сенсоров на основе координационных соединений лантаноидов, обладающих триболоминесцентными свойствами. В последнее время большое внимание уделяется получению интенсивных ИК - люминофоров – эффективных преобразователей ультрафиолетового света в излучение ближнего инфракрасного диапазона. Эти преобразователи находят широкое применение в кремниевых приемниках, в оптоэлектронике, в приборах ночного видения, в лазерной технике, при решении биомедицинских задач.

Перспективным классом соединений редкоземельных элементов являются интенсивно люминесцирующие в видимом и ближнем ИК спектральном диапазоне β -дикетонаты лантаноидов. Значительный научный и практический интерес представляют также фотоустойчивые люминесцирующие соединения с карбоксилсодержащими лигандами – трифторуксусной, толуиловой, коричной и хинальдиновой кислотами. Различный способ координации кислоты к редкоземельному иону дает возможность получить ряды новых разнолигандных соединений лантаноидов, отличающихся по физико-химическим свойствам.

В связи с поиском фотоустойчивых светотрансформирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления, поливинилхлорида и полиметилметакрилата необходим синтез ультра(нано)- дисперс-

ных люминесцирующих соединений лантаноидов с высоким квантовым выходом люминесценции, улучшенными фотохимическими характеристиками как традиционным способом, так и методом механохимической активации. Сведения о взаимосвязи геометрического, электронного строения, спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств разнолигандных соединений европия(III), иттербия(III), неодима(III), фотостабильности полимерных композиций на их основе ограничены. В настоящее время практически отсутствуют эффективные люминофоры для светотрансформирующих материалов на основе поливинилхлорида (данный полимер содержит ряд термостабилизаторов, которые разрушают люминофор при фотолизе).

Потребность в получении новых недорогих светотрансформирующих материалов с высокой интенсивностью люминесценции и фотостабильностью для нужд оптоэлектроники, аналитической химии, сельского хозяйства, медицины стимулировала исследования, представленные в диссертационной работе.

Цель работы. Изучение фотохимии и люминесценции разнолигандных комплексных соединений Eu(III), Yb(III) и Nd(III) с β -дикетонами, карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами, установление взаимосвязи между их строением, люминесцентными, триболюминесцентными и фотохимическими свойствами для получения оптических функциональных материалов.

В задачи работы входило:

- установление закономерностей образования, состава и строения разнолигандных соединений европия в органических растворах, изучение механизма замещения лигандов методами ЯМР (^1H , ^{19}F) и люминесцентной спектроскопии;
- синтез интенсивно люминесцирующих в видимой и ближней ИК-области координационных соединений лантаноидов с β -дикетонами, карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами как традиционным способом (из водно-органических растворов), так и методом

механохимической активации;

- систематизация данных о взаимосвязи строения, термических характеристик, спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств разнолигандных соединений лантаноидов;

- поиск методов фотостабилизации полимерных композиций на основе полиэтилена высокого давления и поливинилхлорида, активированных синтезированными люминесцирующими соединениями.

Научная новизна состоит в следующем:

- определены условия образования, состав и строение синтезированных разнолигандных соединений европия трис- и тетракис-типа в органических растворах методами ЯМР (^1H , ^{19}F) и люминесцентной спектроскопии, установлен механизм замещения лигандов в комплексных соединениях европия(III), позволяющий проводить направленный синтез соединений лантаноидов с заданными физико-химическими свойствами;

- синтезированы новые люминесцирующие в видимой и ближней ИК-области разнолигандные соединения европия(III), неодима(III) и иттербия(III) с β -дикетонами, карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного, димерного и полимерного строения как традиционным способом (из водно-органических растворов), так и методом механохимической активации; изучены их состав, строение, термические характеристики. Установлено влияние геометрического и электронного строения комплексных соединений лантаноидов на их люминесцентные и фотохимические свойства;

- впервые для нецентросимметричных аддуктов гексафторацетилацетоната и трифторацетата европия(III) с трифенилфосфиноксидом, полимерного комплекса европия(III) с коричной кислотой обнаружены триболоминесцентные свойства, что является перспективным для разработки оптических сенсоров;

- впервые обнаружено разгорание люминесценции европия(III) при фотолизе разнолигандных карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипи-

ридиллом, наблюдаются интенсификация люминесценции и повышение фотостабильности комплексных соединений. Увеличение интенсивности люминесценции Eu^{3+} коррелирует с увеличением содержания анион-радикала нейтрального лиганда;

- установлено, что увеличение электронной плотности на атоме европия приводит к уменьшению величины штарковского расщепления $^7\text{F}_1$ -уровня и увеличению относительной интенсивности полос электродипольного $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_4$ перехода;

- обнаружено сенсibiliзирующее влияние иона гадолиния(III) на люминесценцию европия(III) в соединениях с трифторуксусной кислотой, ацидокомплексах с азотсодержащими гетероциклами;

- впервые обнаружено фотостабилизирующее действие хинальдиновой, коричной кислот, хлорида европия с 1,10-фенантролином на люминесценцию $\text{Eu}(\text{III})$ при фотолизе комплексов европия(III) в поливинилхлориде (PVC);

- получены новые фотоустойчивые полимерные композиции, люминесцирующие в видимой и ИК-области на основе полиэтилена высокого давления (PE) и полиметилметакрилата (PMMA). Изучены люминесцентные свойства полимерных материалов, содержащих карбоксилаты европия(III) и антраниловую кислоту. При оптимальном соотношении антраниловой кислоты и разнолигандного комплекса при фотолизе наблюдаются увеличение интенсивности люминесценции и рост фотостабильности полимерной композиции.

Практическая значимость работы

Полученные данные об условиях образования комплексов европия(III) в органических растворах могут быть использованы для решения задач направленного синтеза соединений редкоземельных элементов.

Результаты исследования строения и люминесцентных свойств новых рядов разнолигандных комплексов европия с β -дикетонами, карбоновыми кислотами могут быть применены в качестве справочных данных о синтезе, строении, люминесцентных, магнитных и фотохимических свойствах комплексных соединений лантаноидов.

Обнаруженные закономерности в полученных гомологических рядах европия(III), иттербия(III) и неодима(III) позволяют выявить электронные и структурные критерии для целенаправленного поиска новых комплексных соединений и полимерных композиций с высокой интенсивностью люминесценции, оптимальными термо- и фотохимическими свойствами и могут быть использованы при решении вопросов фотохимии.

Синтезированные разнолигандные β -дикетонаты, карбоксилаты европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами, а также композиции, содержащие карбоксилаты европия(III) и антраниловую кислоту, можно рекомендовать в качестве активных добавок в светотрансформирующие полимерные материалы.

Интенсивно люминесцирующие в ближней инфракрасной области β -дикетонаты, карбоксилаты неодима(III) и иттербия(III) могут быть использованы в оптоэлектронике, лазерной технике.

На защиту выносятся следующие положения:

- закономерности образования, ЯМР(^1H , ^{19}F) контролируемый синтез, доказательство состава, строения разнолигандных соединений европия(III), неодима(III), иттербия(III) с β -дикетонами, карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного, димерного и полимерного строения;
- закономерности влияния лигандов на процессы сенсibilизации люминесценции и фотостабильность координационных соединений европия(III), неодима(III), иттербия(III) островного, димерного и полимерного строения; систематизированные данные по люминесценции, термо- и фотостабильности в перечисленных соединениях;
- фотохимическое поведение разнолигандных комплексных соединений европия(III) с карбоновыми кислотами. Модель анион-радикального механизма разгорания фотолюминесценции Eu(III) при фотолизе в ряде разнолигандных карбоксилатов европия;

- корреляционная зависимость между люминесцентными характеристиками разнолигандных соединений европия(III) и зарядовым состоянием центрального иона европия(III);
- совокупность экспериментальных данных по кинетике фотораспада и фотостабилизации комплексных соединений европия(III), иттербия(III) и неодима(III) в полиэтилене высокого давления, полиметилметакрилате, поливинилхлориде.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует специальности 02.00.04–физическая химия: п. 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Достоверность и обоснованность обеспечена применением совокупности взаимодополняющих методов исследования: УФ, ^1H , ^{19}F ЯМР, ИК, ЭПР, РЭ спектроскопии, лазерной спектроскопии с временным разрешением, термогравиметрического, химического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, атомной силовой, электронной сканирующей и флуоресцентной микроскопии, магнетохимии, а также непротиворечивостью выводов работы современным представлениям о строении и свойствах комплексных соединений редкоземельных элементов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на VII Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Душанбе, 1984); V, VI Всесоюзных совещаниях по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1985, 1987); IV, V Всесоюзных совещаниях «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 1986, 1988); 17-м Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990); Всесоюзной конференции

“Полимерные материалы” (Москва, 1991); Всероссийской конференции “Химия твердого тела и новые материалы” (Екатеринбург, 1996); Всероссийской конференции “Конструкция и технология пластических масс” (Обнинск, 1998); Национальной конференции по кристаллохимии (Черноголовка, 1999); II, III Международных симпозиумах “Химия и химическое образование” (Владивосток, 2000, 2003); XIII International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Snowmass, Colorado, 2000); Международной конференции по механохимии (Новосибирск, 2000); XI, XVIII, XX XXV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Иваново, 1981, 1999, Ростов – на – Дону, 2001, Суздаль, 2011); Международной конференции по люминесценции (Москва, 2001); Третьем Азиатско-Тихоокеанском ЭПР симпозиуме (Япония, Кобе, 2001); Третьей Международной сибирской конференции по неорганическим фторидам (Владивосток, 2008); Всероссийской конференции “Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии” (Томск, 2008); Тихоокеанской научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием (Владивосток, 2006-2010); Первой Международной конференции по люминесценции лантаноидов (Одесса, 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), International Congress on organic chemistry (Казань, 2011); IX, X Всероссийской конференции с международным участием “Спектроскопия координационных соединений” (Туапсе, 2012, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 111 печатных работ, в том числе статей в журналах – 65 (из них в журналах, рекомендованных ВАК – 65), статей в материалах конференций – 2, 2 авторских свидетельства, 4 патента РФ.

Личный вклад автора заключался в выборе объектов изучения и методологии исследования, в синтезе новых разнолигандных соединений лантаноидов, в постановке задач исследования, выполнении основного объема экспериментальной работы. Автором проведены анализ и интерпретация по-

лученных результатов, подготовлены публикации по теме диссертации, сформулированы выводы и основные положения, выносимые на защиту.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, заключения, списка литературы. Она изложена на 324 стр., включает 62 таблицы, 96 рисунков. Список цитируемой литературы включает 423 наименования.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии ДВО РАН. Работа поддержана грантами 09-I-OXHM-06, 06-I-OXHM-133, 12-I-0-П8-12, 12-I-OXHM-04.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, определены научное направление, новизна, практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена описанию методик получения разнолигандных соединений европия(III), неодима(III), иттербия(III) с β -дикетонами, монокарбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами и люминесцирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления, поливинилхлорида и полиметилметакрилата. Разнолигандные соединения лантаноидов и активированные ими полимерные композиции изучены методами элементного, рентгенофазового, термогравиметрического анализа, УФ, ЭПР, ИК, люминесцентной, рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) и стационарного фотолиза.

Вторая глава посвящена изучению закономерностей образования, ЯМР (^1H , ^{19}F) контролируемому синтезу, доказательству состава, строения разнолигандных соединений европия(III) с β -дикетонами, азотсодержащими нейтральными лигандами.

Проведено изучение реакций внутрисферного замещения ацидолигандов в системах $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\cdot\text{dphg}\text{-ацетон}-(\beta\text{-dic})^*$, $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\cdot\text{phen}\text{-CDCl}_3 - (\beta\text{-dic})^*$

dic)*, $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\cdot\text{phen}\text{-CDCl}_3\text{-(HTFA)}^*$, где $\beta\text{-dic} \neq \beta\text{-dic}^*$, $\beta\text{-dic}$ –ион- ацетил-ацетонат (асас), бензоилацетонат (bzac), дибензоилметанат (dbm), трифтор-ацетилацетонат (tfac), бензоилтрифторацетонат (btfac), теноилтрифторацетонат (tta), гексафторацетилацетонат (hfac); HTFA–трифторуксусная кислота, 1,10-фенантролин (phen), дифенилгуанидин (dphg), CDCl_3 – дейтерированный хлороформ, методами ЯМР (^1H , ^{19}F) и люминесцентной спектроскопии. Соотношение конкурирующих β -дикетонов ($m = (\beta\text{-dic}/(\beta\text{-dic})^*)$) в растворах изменялось от 20 до 0.

Введение Насас в растворы $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]\cdot\text{dphg}$ ($\beta\text{-dic} = \text{tfac}, \text{tta}, \text{hfac}$) не приводит к замещению фторированных β -дикетонов ни при каких изученных значениях m . При добавлении гексафторацетилацетона к раствору $[\text{Eu}(\text{btfac})_4]\cdot\text{dphg}$ (рисунок 1) уже при $m \sim 18$ происходит замещение части внутрисферных анионов гексафторацетилацетона и образование разнолигандного комплекса $[\text{Eu}(\text{btfac})_3\cdot(\text{hfac})]^-$, доля которого возрастает с уменьшением m . По мере уменьшения концентрации гексафторацетилацетона в растворе ($m \sim 12$) появляется комплекс $[\text{Eu}(\text{btfac})_2(\text{hfac})_2]^-$, который становится доминирующим при $m = 6$. С уменьшением m ($m \sim 3,3$) в растворе появляется разнолигандный комплекс $[\text{Eu}(\text{btfac})\cdot(\text{hfac})_3]^-$.

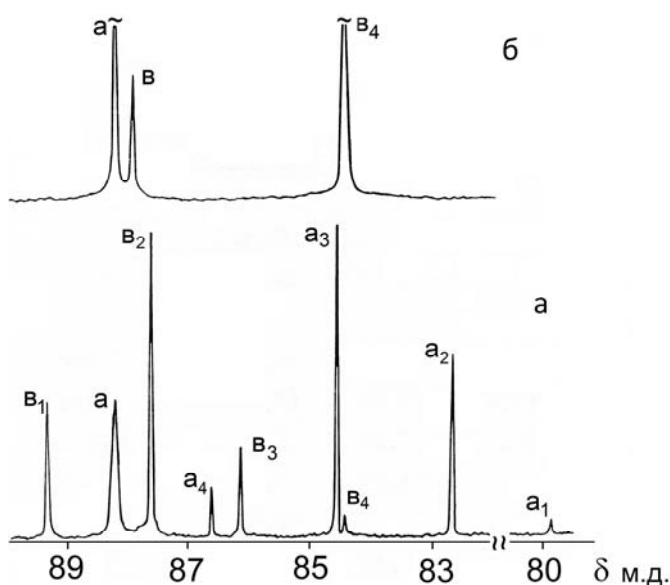
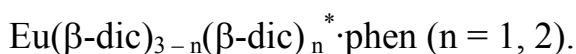


Рисунок 1 – Спектры ЯМР ^{19}F ацетонового раствора $\text{dphg}\cdot[\text{Eu}(\text{btfac})_4]$ + Nhfac при $m = \text{btfac}/\text{hfac}: \approx 2,5$ (а) и $m \approx 0,9$ (б) 213 К

Определены состав и строение всех комплексов, существующих в растворах, установлено, что образование разнолигандных хелатных комплексов европия $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_{4-n}(\beta\text{-dic})_n^*] \cdot \text{dphg}$, где $n = 1-3$; происходит путем последовательного замещения β -дикетонатов в координационной сфере иона европия по уравнениям: $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4] \cdot \text{dphg} + n(\beta\text{-dic})^* \rightarrow [\text{Eu}(\beta\text{-dic})_{4-n}(\beta\text{-dic})_n^*] \cdot \text{dphg} + n(\beta\text{-dic})$, где $n = 1-3$.

По аналогичной схеме, но при несколько других значениях m , осуществляется и последовательное замещение фторированными β -дикетонатами ацидолигандов с метильными и арильными заместителями.

Изучение реакций замещения β -дикетонатов в системах $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3 \cdot \text{phen}$ –хлороформ– $\beta\text{-dic}^*$ показало, что фторсодержащие β -дикетонаты обладают большей конкурентной способностью, процесс вытеснения β -дикетонатов из координационной сферы иона европия также происходит через ступенчатое замещение последних с образованием разнолигандных комплексов европия:



Из анализа температурной зависимости спектров ЯМР (^1H , ^{19}F) изучаемых систем следует, что исходные и образующиеся в процессе замещения комплексы европия имеют одинаковый способ координации лигандов. В β -дикетонатах с 1,10-фенантролином три бидентатных β -дикетоната атомами кислорода, а нейтральный лиганд двумя атомами азота координируются к иону Eu^{3+} . Таким образом, при замене одного ацидолиганда на другой координационное число иона европия(III), равное в данном случае восьми, сохраняется, что указывает на происходящие процессы замещения лигандов по механизму “взаимного обмена”. Линейность температурных зависимостей химических сдвигов сигналов ^1H и ^{19}F и характер спектров ЯМР свидетельствует о наличии медленного, в шкале ЯМР, обмена лигандов как внутри комплексов, так и между ними.

Введение НТФА в раствор $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3 \cdot \text{phen}$ приводит к регистрации в спектрах ЯМР ^{19}F изучаемой системы новых резонансных линий в областях,

характерных для сигналов как нейтральных молекул, так и ацидолигандов (рисунок 2). Из характера спектров ЯМР следует, что замещение ацидолигандов в координационной сфере европия происходит последовательно по следующим уравнениям: $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen} + (\text{HTFA})_n \rightarrow \text{Eu}(\text{acac})_{3-n}(\text{TFA})_n \cdot \text{phen} + (\text{Hacac})_n$, где TFA – трифторацетат анион, ($n = 0, 1, 2$).

Показано, что направление реакций замещения не зависит от состава и строения исходных комплексов, а определяется донорно-акцепторными свойствами лиганда и их соотношением. Дополнен и уточнен ряд замещения лигандов: $\text{HTFA} > \text{Hhfac} > \text{Htta} \geq \text{Htfac} \geq \text{Hbtfac} > \text{Hdbm} > \text{Hbzac} > \text{Hacac}$.

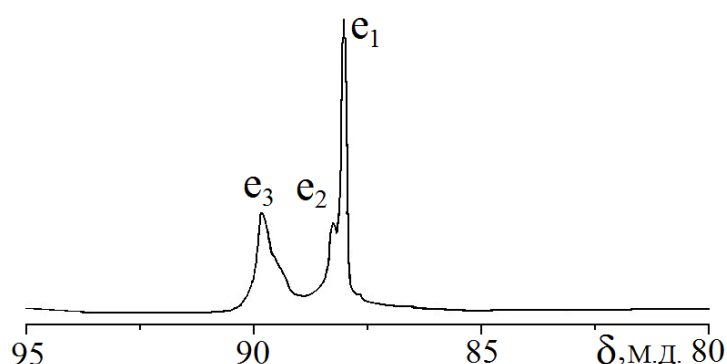


Рисунок 2 – Спектр ЯМР ^{19}F системы $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen} + \text{HTFA}$ в CDCl_3 при $m \approx 1$; 273 К

Третья глава посвящена изучению комплексообразования и исследованиям методами ИК и люминесцентной спектроскопии, рентгенографии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии и стационарного фотолиза координационных соединений европия(III), иттербия(III) и неодима(III) –трис- β -дикетонатов состава $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3 \cdot 2\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\beta\text{-dic}$ – hfac, fod (гептафтордиметилоктандионат ион), D – hmpa (гексаметилфосфотриамид), Et₆pa (гексаэтилфосфотриамид), tbro (трибутилфосфиноксид), tppo (трифенилфосфиноксид), $n = 0$, bipy (2,2'-дипиридил), $n=1$; $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_{3-n}(\beta\text{-dic})_n^* \cdot x\text{D}$, $n=1, 2$; где $\beta\text{-dic}$, $\beta\text{-dic}^*$ – acac, bzac, dbm, tfac, tta, hfac; D – H₂O ($x = 2$); phen ($x = 1$); $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_{3-n}(\text{TFA})_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 2$; $\text{Eu}(\text{Quin})_2\beta\text{-dic} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Quin – анион хинаяльдиновой кислоты; Rh6G[Eu($\beta\text{-dic}$)₄]·3H₂O, где Rh6G – родамин 6Ж.

$\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3 \cdot 2\text{D}$, где $\text{Ln} - \text{Yb(III), Nd(III)}$, и $\text{Nd(Lig)}_3 \cdot 2\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Lig} - \text{Cin}$ (анион коричной кислоты), TFA, Quin, D – phen, tppo, bipy, dphg.

Для синтезированных β -дикетонатов характерна островная структура.

В ИК-спектрах соединений европия с двумя различными β -дикетонами отсутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильной группы свободных β -дикетонов, появляются две интенсивные полосы поглощения в области более низких частот $1597\text{--}1651 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о бидентатно-циклической координации двух различных β -дикетонов кислородными атомами карбонильных групп к центральному атому европия. Установлено, что в синтезированных β -дикетонатах европия(III) с карбоновыми кислотами (HTFA, HQuin) реализуется бидентатная координация β -дикетона и карбоновой кислоты.

Проведено термогравиметрическое исследование полученных β -дикетонатов. Показано, что с усилением донорных свойств нейтральных лигандов термическая устойчивость соединений повышается.

Отличительной особенностью соединений европия с двумя различными β -дикетонами, β -дикетонами и карбоновыми кислотами является более сложный по сравнению с “обычными” трис- β -дикетонатами вид электронных спектров поглощения и возбуждения люминесценции. В электронных спектрах поглощения комплексных соединений проявляются полосы поглощения в широком спектральном диапазоне (200–400 нм), соответствующие $\pi\text{--}\pi$ -переходам β -дикетонов и карбоновых кислот. Такие спектральные характеристики комплексов могут способствовать более эффективной трансформации УФ-излучения в видимую область. В спектрах возбуждения люминесценции соединений европия с двумя различными β -дикетонами присутствуют полосы $\pi\text{--}\pi$ -переходов двух различных β -дикетонов, что приводит к эффективной передаче энергии с их триплетных уровней на европий(III) и росту интенсивности люминесценции Eu(III) .

Обнаружение “аномальной” штарковской структуры спектров люминесценции соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и β -дикето-

нами (необычайно высокая относительная интенсивность линии синглетного перехода $^5D_0-^7F_0$, ближайший к основному 7F_1 -уровень расположен аномально близко ($\sim 175 \text{ см}^{-1}$) и практически полное отсутствие люминесценции при 300 К стимулировали детально исследовать их люминесцентные свойства (рисунок 3).

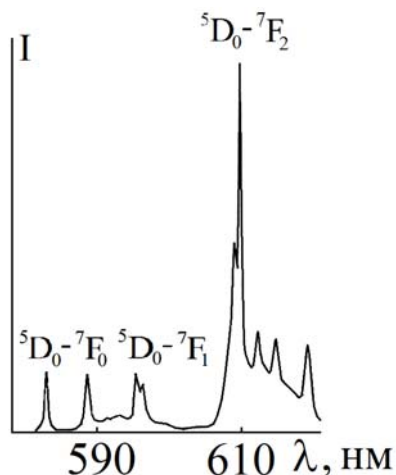


Рисунок 3 – Спектр люминесценции (77 К) $\text{Eu}(\text{Quin})_2(\text{acac})\cdot\text{H}_2\text{O}$

В спектрах возбуждения люминесценции данных соединений находится дополнительная полоса (250–270 нм), отнесенная к высоколежащему состоянию переноса заряда, что обуславливает тушение люминесценции при комнатной температуре. Усиление электронодонорных свойств заместителя β -дикетона способствует формированию состояния переноса заряда, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции при комнатной температуре.

Представлены результаты исследования кристаллического строения и люминесцентных свойств гомологического ряда гексафторацетилацетонатов с нейтральными лигандами. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединения $\text{Eu}(\text{hfac})_3\cdot 2\text{tppo}$ и $\text{Eu}(\text{hfac})_3\cdot 2\text{bipy}\cdot\text{H}_2\text{O}$ имеют островное строение, координационные многогранники представлены квадратной антипризмой. В $\text{Eu}(\text{hfac})_3\cdot 2\text{tppo}$ шесть вершин координационного полиэдра заняты атомами кислорода гексафторацетилацетона, две – атомами фосфорильного кислорода трифенилфосфиноксида. Координационное число Eu^{3+} в данном комплексе

равно восьми. Максимальной интенсивностью люминесценции обладает гексафторацетилацетонат европия с двумя молекулами трифенилфосфиноксида. Данный нецентросимметричный комплекс (пр. гр. P2(1)) помимо интенсивной люминесценции обладает трилюминесцентными свойствами. В $\text{Eu}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$ одна молекула *bipy* не входит в координацию европия(III), что ослабляет эффективность переноса энергии на люминесцирующий центр и приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

Уникальные свойства проявляют синтезированные тетракис- β -дикетонаты с родамином 6Ж – известным лазерным красителем.

В кристаллическом состоянии у родамина 6Ж люминесценция отсутствует. Спектр люминесценции тетракис-соединений, в которых родамин 6Ж является внешнесферным катионом, необычный: наблюдается два люминесцирующих центра – суперпозиция люминесценции родамина 6Ж и иона европия(III). Методом времязрешенной спектроскопии изучена эволюция спектра люминесценции родамина 6Ж и тетракис-соединений с родамином 6Ж. В момент возбуждения лазерным излучением в растворах родамина 6Ж и тетракис β -дикетонатов с родамином 6Ж присутствуют как мономеры, так и эксимеры родамина 6Ж. С течением времени растет вклад эксимеров. Коротковолновая полоса в спектрах возбуждения люминесценции концентрированных растворов родамина 6Ж и комплексных соединений указывает на наличие димеров.

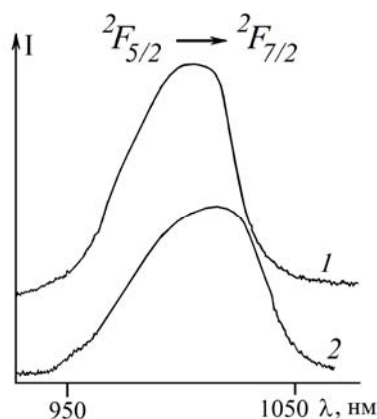


Рисунок 4 – Спектры люминесценции $\text{Yb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{tppo}$ (1), $\text{Yb}(\text{dbm})_3 \cdot 2\text{tppo}$ (2)

Синтезированы и исследованы спектрально-люминесцентные свойства новых ИК-люминофоров- β -дикетонатов неодима(III) и иттербия(III).

Выявлено влияние состава и строения разнолигандных β -дикетонатов неодима(III) и иттербия(III) на их люминесцентные свойства. 4f-люминесценция синтезированных соединений неодима(III) наблюдается в области 850–1100 нм (переходы ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$), а иттербия(III) – в области 950–1050 нм (${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ – переход). В синтезированных рядах соединений наиболее интенсивно люминесцирующими являются гексафторацетилацетонаты и дибензоилметанаты неодима(III) и иттербия(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами (рисунок 4).

Четвертая глава посвящена синтезу новых рядов интенсивных люминофоров в видимом и ближнем ИК-диапазоне – разнолигандных соединений европия(III), иттербия(III) и неодима(III) с HQuin, антраниловой (НАВА), толуиловой (НМВА) и коричной (НСin) кислотами островного, димерного и полимерного строения, изучению их строения, термических и спектрально-люминесцентных характеристик.

Согласно данным термогравиметрического анализа при переходе от карбоксилатов островного строения к соединениям димерного и полимерного строения термическая устойчивость повышается.

Синтезированы две группы хинальдинатов и антранилатов европия, резко различающиеся спектрально-люминесцентными свойствами. Хинальдинаты полимерного строения и антранилаты европия с нитратогруппой обладают яркой оранжевой люминесценцией – наиболее интенсивны линии, относящиеся к штарковским переходам ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (580 – 590 нм) и ${}^5D_0 - {}^7F_4$ (700 нм) (рисунок 5). В спектрах люминесценции хинальдинатов островного типа $Eu(Quin)_3 \cdot xD$ и гидроксоантранилатах европия, люминесцирующих красным цветом, наиболее интенсивны линии, относящиеся к электродипольному ${}^5D_0 - {}^7F_2$ -переходу (612 нм). Методами ИК, электронно-колебательной (ЭК) и рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что в хинальдинатах островного строения и гидроксоантранилатах – бидентатная координация

карбокисильной группы кислоты, в полимерных комплексах европия координирование кислоты к Eu^{3+} осуществляется одновременно атомами азота и кислорода (монодентатная и мостиковая координация карбоксилатогрупп).

Изучены молекулярное строение и люминесцентные свойства гомологических рядов разнолигандных карбоксилатов европия(III) – трифторацетатов, толуилатов и циннаматов европия(III).

Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что соединения $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{bipy}$ имеют островную структуру. Структура интенсивно люминесцирующего $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ построена из обособленных молекул указанного состава, объединенных в трехмерный каркас ван – дер – ваальсовым взаимодействием. Четыре атома азота двух молекул phen со средним расстоянием $\text{Eu}-\text{N} = 2,635 \text{ \AA}$, четыре атома

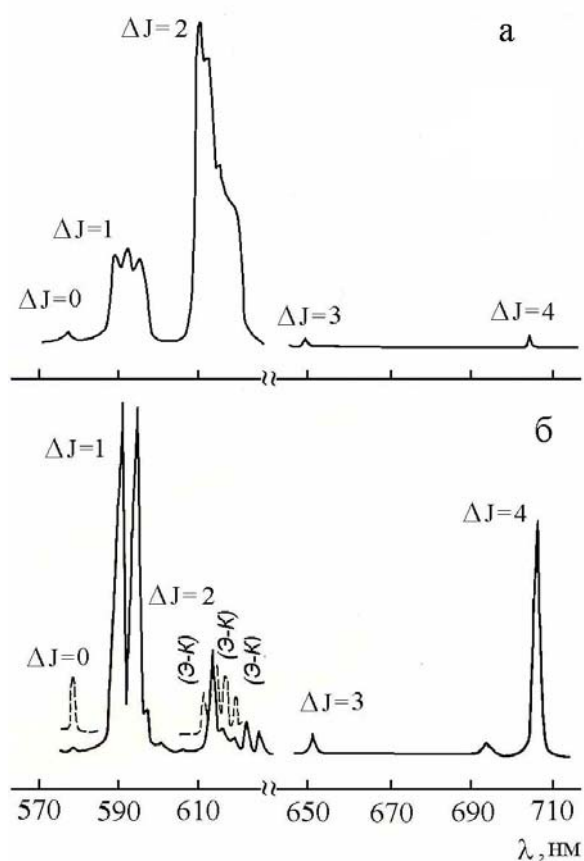


Рисунок 5 – Спектры люминесценции хинальдинатов европия:

а – $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, б – $[\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

кислорода одного бидентатного и двух монодентатных ацидолигандов со средним расстоянием $\text{Eu}-\text{O} = 2,511 \text{ \AA}$ и кислород молекулы воды с расстоя-

нием $\text{Eu}-\text{O}=2,337 \text{ \AA}$ выстраивают вокруг европия(III) девятивершинник состава $[\text{EuN}_4\text{O}_4\text{O}_w]$, близкий к искаженной четырехгранной призме с центрированной гранью (рисунок 6).

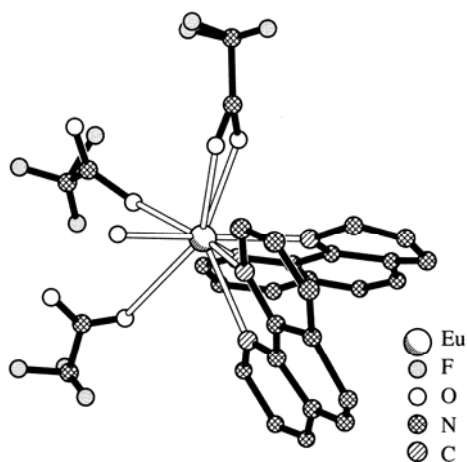


Рисунок 6 – Кристаллическая структура $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Кристаллическую структуру соединения $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{bipy}$ составляют обособленный комплекс состава $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и молекула 2,2'-дипиридила. Ион европия(III) координирует три атома кислорода трех монодентатных трифторацетатных лигандов, два атома азота молекулы 2,2'-дипиридила и три атома кислорода молекул воды (рисунок 7).

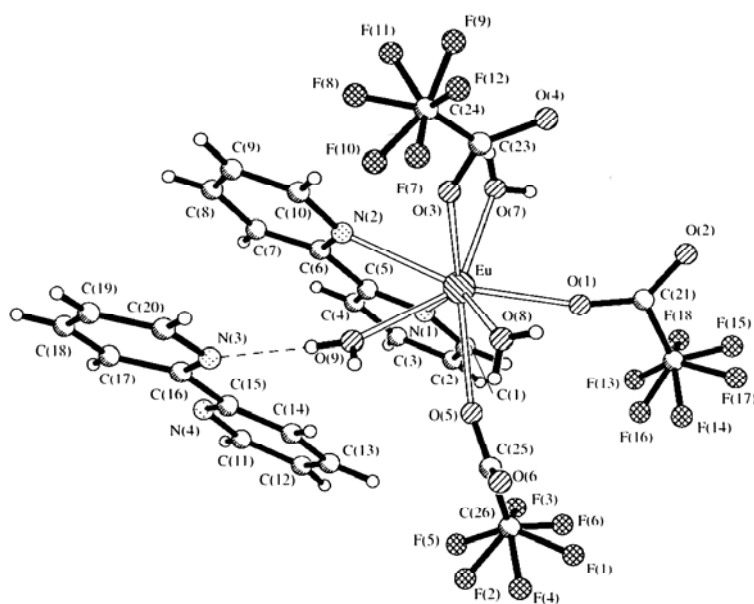


Рисунок 7 – Кристаллическая структура комплекса $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{bipy}$

Координационный полиэдр европия состава $[\text{EuO}_6\text{N}_2]$ представлен искаженной квадратной антипризмой с переломленными квадратными гранями. Вторая молекула *віру* непосредственно не координирована центральным ионом и располагается между двумя другими координированными европием(III) молекулами 2,2'-дипиридила соседних комплексов, образуя «сэндвич». Ориентированные таким образом, независимые молекулы *віру* попарным чередованием в направлении координатной оси «с» выстраивают в слое комплексных соединений бесконечный пакет из молекул 2,2'-дипиридила. π -стекинг-взаимодействия между фенильными кольцами соседних молекул 2,2'-дипиридила в таком пакете характеризуются перекрытием до 50 % их площадей. Расстояния от плоскостей фенильных колец молекул *віру* до ближайших атомов соседних циклов в местах их перекрытия лежат в интервале 3.37–3.70 Å.

Наличие в структуре $[\text{Eu}(\text{TFA})_3\text{віру}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{віру}$ некоординированной молекулы *віру* резко ослабляет эффективность переноса энергии на люминесцирующий центр и приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

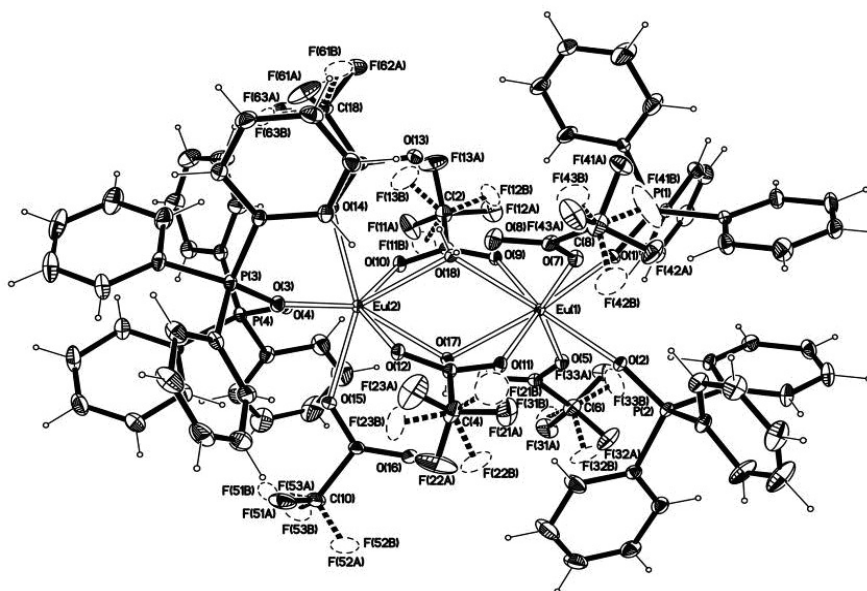


Рисунок 8 – Элементарный фрагмент кристаллической структуры $[\text{Eu}(\text{TFA})_3\cdot 2\text{tpro}\cdot \text{H}_2\text{O}]_2$

Проведено определение атомной структуры кристаллов трифторацетата европия с трифенилфосфиноксидом при 298 К димерного строения (рисунок 8), обладающего интенсивной люминесценцией и триболюминесценцией (рисунок 9). Атомная структура нецентросимметричного комплекса (пр. гр. P2(I)) составлена островными двудерными комплексами состава $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{trpo} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$, которые посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия объединены в трехмерный каркас. В двудерном комплексе трифторацетат-ионы, координируемые атомами европия, выполняют разные функции: две – монодентатную и две – мостиковую.

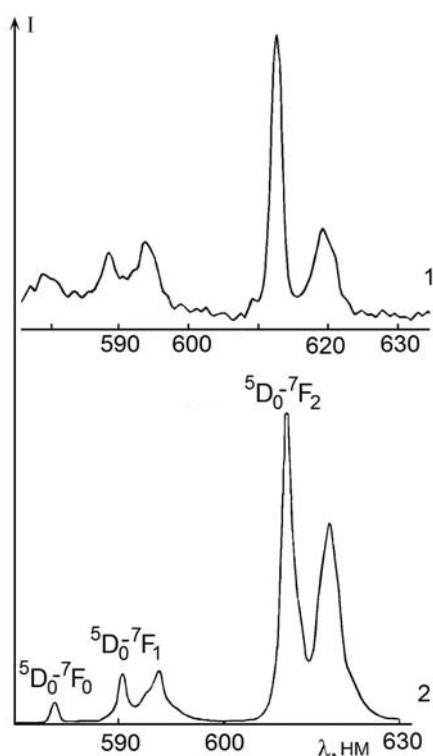


Рисунок 9 – Спектры триболюминесценции (1),
и спектры люминесценции (2) $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{trpo} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$

Каждый из двух кристаллографически независимых ионов европия координирует восемь атомов кислорода: два атома кислорода монодентатного и два атома кислорода двух мостиковых карбоксилат – ионов, два атома кислорода двух молекул трифенилфосфиноксида и два атома кислорода молекул воды. Таким образом, атомы кислорода вокруг обоих атомов $\text{Eu}(\text{III})$ выстраивают координационные полиэдры состава $[\text{EuO}_8]$, которые могут быть представле-

ны как слабо искажённые квадратные антипризмы с к. ч. = 8. Атомы водорода координированных европием молекул воды посредством образования водородных связей типа О-Н...О замыкаются на вторые некоординированные атомы кислорода монодентатных трифторацетат-ионов и, таким образом, задействованы на внутримолекулярные взаимодействия.

Обнаружена сенсбилизация люминесценции Eu(III) ионами Gd(III) (колюминесценция) в разнометальных соединениях европия и гадолиния с трифторуксусной кислотой, нитратах с азотсодержащими гетероциклами при изоморфном замещении ионов – соактиваторов. Данные люминесцентной спектроскопии и анализ спектров возбуждения люминесценции разнометальных соединений свидетельствуют о наличии эффективного переноса энергии с иона Gd(III) на Eu(III). Максимальное увеличение интенсивности флуоресценции европия(III) при 615 нм наблюдается при соотношении европия(III) и гадолиния(III) = 1:1 (рисунок 10).

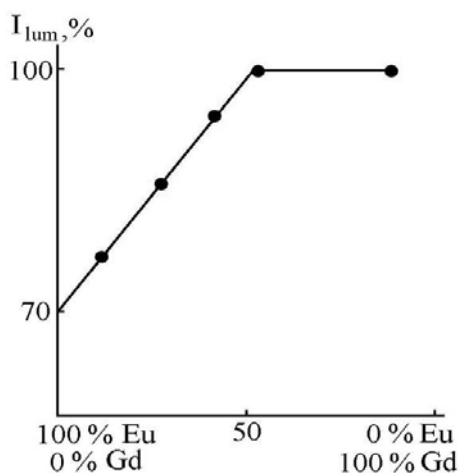


Рисунок 10 – Зависимость интенсивности люминесценции соединений от содержания Gd(III) в $[Gd_xEu_{1-x}(TFA)_3 \cdot 3H_2O]_2$

Методом рентгеноструктурного анализа установлено димерное строение разнолигандных толуилатов европия(III). Расшифрованы кристаллические структуры соединений европия(III) с толуиловой кислотой: $[Eu(MBA)_3 \cdot bipy]_2$, $[Eu(MBA)_4]_2 dphg$. Координационный полиэдр комплексных соединений представлен искаженной квадратной антипризмой с переломленными квад-

ратными гранями. В соединении $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{bipy}]_2$ центральный атом европия координирует два атома кислорода от бидентатного и четыре атома кислорода от мостикового карбоксилат иона, два атома азота молекулы 2,2'-дипиридила (рисунок 11).

Обнаружено, что для толуилатов $\text{Eu}(\text{III})$, имеющих димерное строение, максимальное значение интенсивности люминесценции наблюдается в комплексах с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином, что обусловлено наличием более развитой π -сопряженной системы нейтральных молекул и отсутствием молекул воды в координационной сфере европия(III).

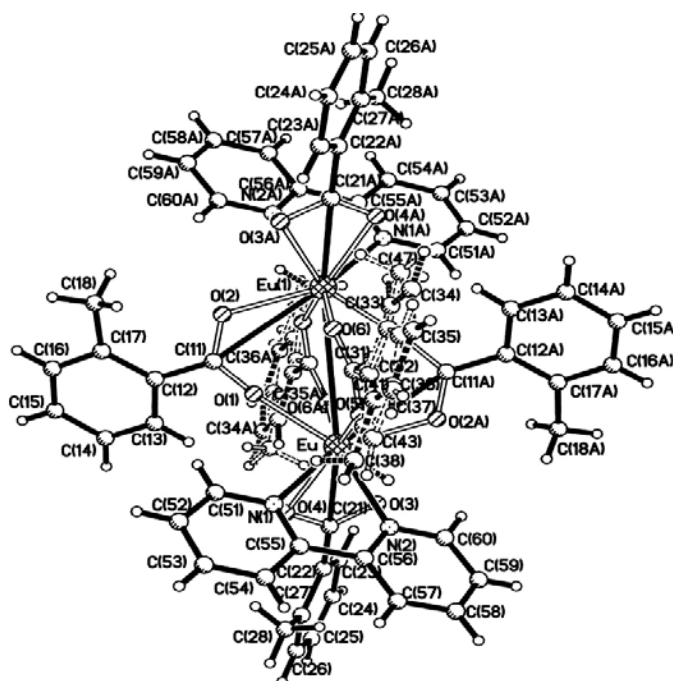


Рисунок 11 – Кристаллическая структура $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{bipy}]_2$

Установлено, что в ряду соединений с коричной кислотой наибольшей интенсивностью люминесценции и триболоминесценцией обладает нецентросимметричное соединение (пр. гр. $R3/c$) $[\text{Eu}(\text{Cin})_3]_n$ (рисунок 12). Кристаллическая структура составлена бесконечными вдоль оси “с” полимерными цепочками $[\text{Eu}(\text{Cin})_3]_n$, сочлененными ван-дер-ваальсовым и π -стекинг-взаимодействием. Координационный полиэдр европия – искаженная

тригональная призма с тремя центрированными гранями. Структура комплекса имеет уникальное строение: π -стекинг-взаимодействием одного типа (C-H ... Cg) создан бесконечный тор π -стекинг-связанных фенильных колец от циннамат-ионов. Полимерное строение и эффективное π -стекинг-взаимодействие типа C-H... π между анионами коричной кислоты способствует усилению интенсивности люминесценции и повышению фотостойчивости циннамата Eu(III).

С целью получения интенсивных люминофоров в ИК-области синтезированы и изучены спектрально – люминесцентные характеристики разнолигандных соединений неодима(III) с карбоновыми кислотами азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Установлена зависимость между интенсивностью люминесценции и составом координационной сферы комплексов. Обнаружено, что наиболее интенсивно люминесцирующими соединениями неодима(III) в ближней ИК-области (850–1100 нм) являются комплексы с толуиловой и коричной кислотами.

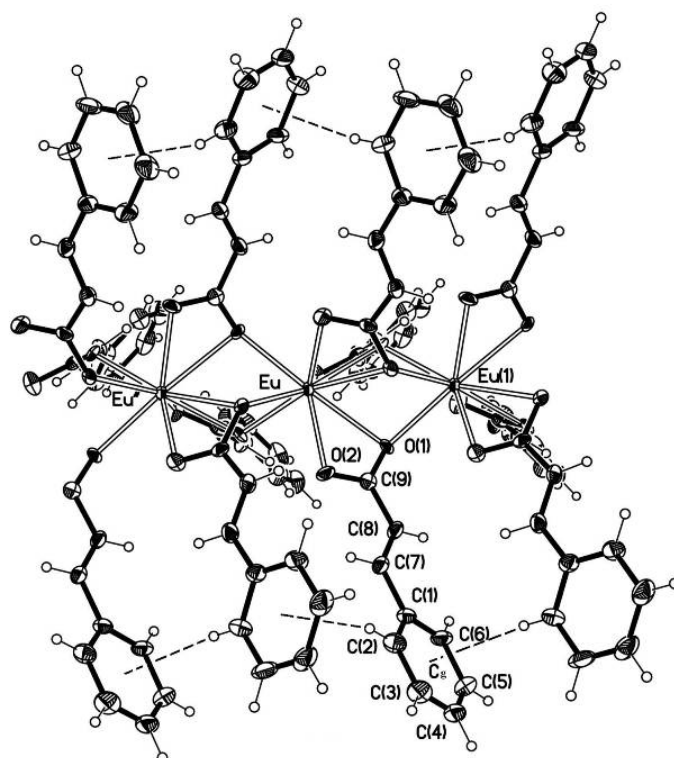


Рисунок 12 – Кристаллическая структура $[\text{Eu}(\text{Cin})_3]_n$

Изучены люминесцентные и магнитные свойства карбоксилатов европия(III), определяемые структурой штарковских и зеемановских подуровней.

Получены корреляции между люминесцентными и магнетохимическими характеристиками для разнолигандных соединений европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами (таблица 1).

Обнаружено, что значения энергетических расстояний $\lambda_{\text{люм.}}$ между основным уровнем 7F_0 и термом 7F_1 в спектрах люминесценции и $\lambda_{\text{магн.}}$, полученных из магнетохимических измерений, хорошо коррелируют. Как известно, низкотемпературный предел магнитной восприимчивости ионов Eu^{3+} не является нулевым и определяется зеемановским взаимодействием между 7F_0 и 7F_1 -уровнями. Молярная магнитная восприимчивость $\chi_{\text{моль}}$ определяется из температурной зависимости по формуле Каро и Порше:

$(\chi_{\text{моль}})_{\text{LT}} = 8N \beta^2 / \lambda$ (I), где $(\chi_{\text{моль}})_{\text{LT}}$ – экспериментальное значение $\chi_{\text{моль}}$, взятое в области низких температур.

Таблица 1 – Люминесцентные (ν , см^{-1}) и магнетохимические характеристики разнолигандных трифторацетатов европия(III)

Переход	$[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$	$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{tppo} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$
${}^5D_0 - {}^7F_0$	17257	17263	17256	17265
${}^5D_0 - {}^7F_1$	16960	16879	17000	16937
	16837	16841	16938	16872
	16818	16807	16843	16811
$\Delta\lambda_{\text{люм}}, \text{см}^{-1}$	385	421	329	392
$\Delta\lambda_{\chi}, \text{см}^{-1}$	409	431	380	366
$I_{\text{люм}}$	1,0	19,7	1,8	1,2

При исследовании магнитных свойств соединений европия впервые обнаружено, что величина молярной магнитной восприимчивости больше у наноразмерного нитрата европия с 1,10-фенантролином, синтезированного

методом механохимии, по сравнению с комплексом, полученным традиционным способом. Данное соединение европия составлено из глобул размерами порядка 100–300 нм, для него получены спектры ЭПР, которые могут быть отнесены к Eu^{2+} (сигнал при $g = 2,1$) (рисунок 13). Для соединения, синтезированного традиционным способом, сигналы Eu^{2+} отсутствуют.

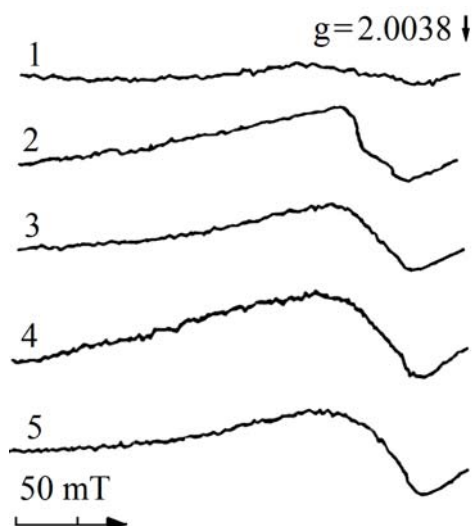


Рисунок 13 – Спектры ЭПР системы $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{phen}$, время механообработки 1 мин (1), 2 мин (2), 5 мин (3), 7 мин (4), 10 мин (5)

Пятая глава посвящена синтезу разнолигандных соединений европия(III) с β -дикетонами и карбоновыми кислотами методом механохимической активации и изучению их спектрально-люминесцентных свойств. Впервые определены оптимальные условия образования нескольких гомологических рядов разнолигандных соединений европия(III) (более 60 соединений): соотношение массы полезной загрузки и шаров (1: 2–4), степень заполнения барабанов (60–70 %), соотношение соли РЗЭ и лигандов (1:3:1–2), время механосинтеза (2,5–7 мин). Добавление небольших количеств растворителей (вода, этанол, ацетон) в реакционную среду ускоряет механосинтез разнолигандных комплексных соединений европия(III). Построены кривые образования разнолигандных соединений европия(III) с β -дикетонами и карбоновыми кислотами (рисунок 14).

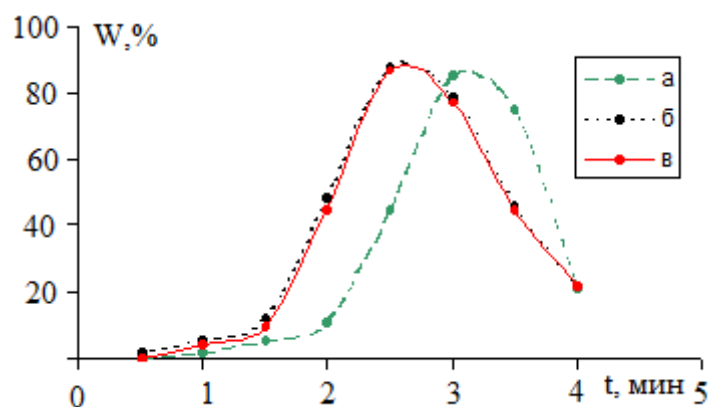


Рисунок 14 – Кривые образования соединений европия: $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Eu}(\text{bzac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Eu}(\text{btfac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в)

Анализ кривых образования показывает, что лимитирующей стадией механохимического процесса является деформационное перемешивание. Рассчитан энергетический выход механохимического синтеза соединений $G = \delta N / \delta D$, где δN – число молей продукта, $\delta D = It$, D – доза энергии, I – энергонапряженность аппарата, t – время механосинтеза. Для исследуемых систем энергетический выход составляет 1–2 моль/МДж, что характерно для протекания процессов деформационного перемешивания и механосинтеза.

Реакции механохимического синтеза разнолигандных соединений с β -дикетонами и карбоновыми кислотами изучались методами рентгенофазового, термогравиметрического анализа, РЭС и ЭПР.

Рентгенофазовое исследование указывает на то, что механохимический синтез комплексных соединений проходит через несколько стадий: измельчения и перемешивания, активации компонентов, получения конечного продукта.

В случае разнолигандных β -дикетонатов европия с азотсодержащими гетероциклическими основаниями (phen, bipy, dphg) анализ кривых ДТА, ДТГ показал, что механическая обработка смеси исходных веществ (β -дикетонатов щелочных элементов, солей европия, bipy и phen) приводит к появлению на кривой ДТА и ДТГ как небольшого эндотермического эффекта при 90–100 °С, так и экзотермического эффекта при 110 °С. Экзотермиче-

ский эффект явно выражен в случае β -дикетонатов с 2,2'-дипиридиллом и 1,10-фенантролином. Превращение активированной смеси в комплекс может проходить за счёт выделившегося в ходе реакции тепла (в режиме самораспространения).

Подтверждение образования комплексных соединений европия(III) дает метод рентгеноэлектронной спектроскопии. В частности, методом РЭС были изучены механохимические реакции синтеза нитрата европия(III) с 1,10-фенантролином. Процесс образования связей между нитратом европия(III) и 1,10-фенантролином сопровождается уменьшением энергии связи $Eu\ 4d_{5/2}$. Значения энергии связывания $Eu\ 4d_{5/2}$ конечного продукта идентичны энергии связывания $Eu\ 4d_{5/2}$ нитрата европия(III) с 1,10-фенантролином, полученным традиционным способом синтеза (из водно – органических растворителей).

В спектрах ЭПР исследуемых систем после 1 мин механоактивации регистрируются дополнительные линии, что указывает на появление парамагнитных центров. Интенсивность и положение линий спектров ЭПР зависят от времени активации. Момент появления спектров совпадает с началом выхода продукта. В частности, при получении нитрата европия(III) с 1,10-фенантролином обнаружены парамагнитные центры, которые относятся к иону $Eu(II)$ (рисунок 13). При механоактивации в течение 2 мин интенсивность сигнала спектра ЭПР выше \sim в 4 раза по сравнению с данными для 1 мин. При больших временах механоактивации (5, 7, 10 мин) спектры ЭПР незначительно изменяются по интенсивности и мало изменяются по своей форме.

Индивидуальность полученных разнолигандных соединений с β -дикетонами и карбоновыми кислотами подтверждена методами химического элементного анализа, ИК и люминесцентной спектроскопии. ИК-спектры и спектры люминесценции соединений европия(III), полученных методом механохимии и традиционным способом, идентичны (рисунок 15).

На электронном сканирующем и атомном микроскопе для изучаемых

систем до и после обработки в центробежно – планетарной мельнице выявлены основные отличия в микроструктуре полученных соединений. Смесь исходных реагентов состоит из двух морфологически различающихся компонент – огранных частиц (мелкокристаллической фракции) солей лантаноидов и неогранных частиц карбоновых кислот, азотсодержащего нейтрального лиганда, средние размеры которых 300–450 мкм. После механоактивации в течение 1 мин в центробежно-планетарной мельнице частицы соединений еще сохраняют частично огранный вид, размеры частиц составляют 30–50 мкм. Просматривается их расположение слоями. После дальнейшего перемешивания в течение 2,5 мин (для β -дикетонатов), 4 мин (для карбоксилатов) реакционная смесь полностью состоит из нового люминесцирующего соединения, представленного в виде глобул (овальных частиц) с размерами 15–20 мкм. Глобула люминесцирующего разнолигандного соединения составлена из некоторых наслоений мелких частиц с поперечными размерами $\approx 0,3$ мкм.

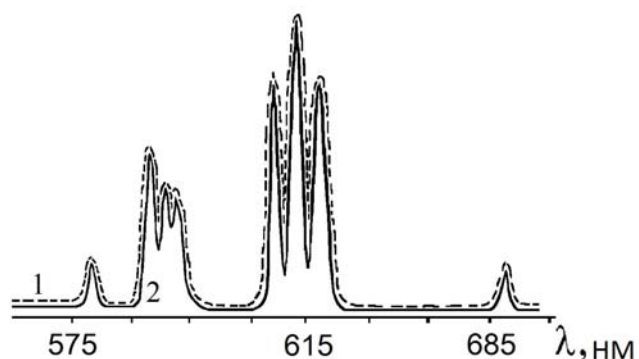


Рисунок 15 – Спектры люминесценции хинальдината европия $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{phen}$ (77К), синтезированного методом механохимии (1) и традиционным способом (2)

Методом атомной силовой микроскопии установлено, что в состав полученных частиц входят частицы размером до 50–300 нм, которые могут быть отнесены к наночастицам. Методом механохимии получены ультра(нано)-дисперсные люминесцирующие соединения европия, которые могут быть использованы для получения светотрансформирующих материалов.

Шестая глава посвящена анализу и систематизации результатов исследования электронного строения и выявлению взаимосвязи электроно-донорных свойств лигандов и люминесцентных параметров разнолигандных соединений европия(III) с β -дикетонами, карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами, изучению люминесцентных и фотохимических свойств разнолигандных соединений европия(III).

На основании анализа данных РЭС сделан вывод о способе координации карбоновых кислот в полученных карбоксилатах европия(III). Так, в рентгеноэлектронных спектрах полимерных хинальдинатов европия, в отличие от хинальдинатов европия островного строения, полоса N1s представляет собой суперпозицию частично разрешенных линий с максимумами $\approx 400,1$ и 401 эВ, что указывает на координацию хинальдинатных групп атомами азота (рисунок 16). При этом наблюдается заметное увеличение энергии связывания N1s-электронов в данных комплексах по сравнению со свободной хинальдиновой кислотой и хинальдинатами европия(III), имеющими островную структуру.

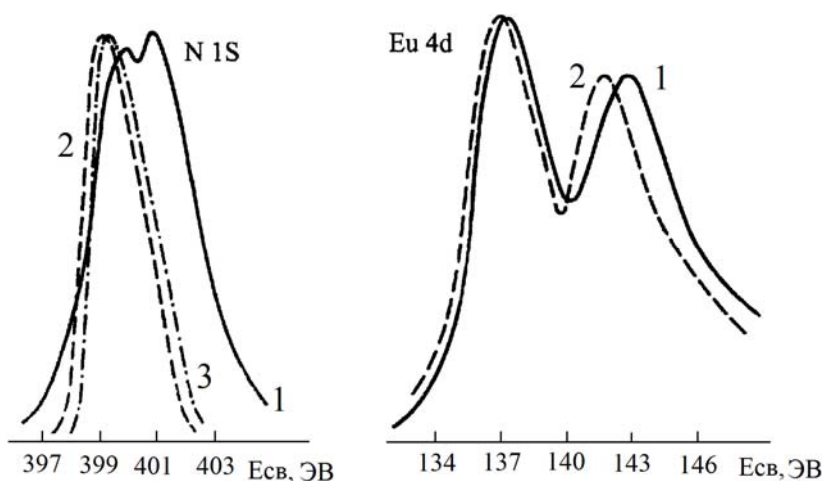


Рисунок 16 – Рентгеноэлектронные спектры основных уровней хинальдинатов европия: $[\text{Eu}(\text{Quin})_3]_n$ (1); $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2); HQuin (3)

Существенное различие энергий связывания полосы N1s наблюдается и для синтезированных антранилатов европия(III). Из сравнения энергий связывания N1s-электронов антраниловой кислоты и комплекса $\text{Eu}(\text{MBA})_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует, что координация кислотного остатка к Eu^{3+} осуществляется

только карбоксильной группой. Смещение максимума N1s- электронов на 1.8 эВ в комплексе $\text{Eu}(\text{MBA})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ указывает на то, что антраниловая кислота дополнительно координирована к центральному иону Eu^{3+} аминогруппой.

Данные РЭС позволили изучить изменение зарядового состояния центрального атома европия в исследуемых разнолигандных соединениях европия (таблица 2). Рентгеноэлектронные исследования синтезированных гомологических рядов карбоксилатов и β -дикетонатов европия(III) показывают, что при переходе от гидратов к разнолигандным соединениям с нейтральными лигандами энергия связи $\text{Eu } 4d_{5/2}$ -электронов уменьшается, свидетельствуя о донировании электронной плотности с нейтральных лигандов на ион европия(III). Данный эффект наиболее заметен в случае комплексных соединений с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем, координированных к европию атомами азота. Действительно, значение $E_{\text{св}} \text{N1s}$ комплексов относительно нейтральных лигандов в свободном состоянии (например, 1,10-фенантролина) увеличивается на 0,4 эВ. В случае трифторацетатов европия энергия связи остовных электронов $\text{Eu}4d_{5/2}$ изменяется следующим образом: $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2 > \text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O} > [\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{bipy} = \text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (таблица 2).

О влиянии кристаллического поля на изменения в спектрах люминесценции разнолигандных комплексов можно судить по величине соотношения интенсивностей полос люминесценции. Проведен расчет величин отношения интегральных интенсивностей полос ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ перехода к электродипольному ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ переходу. На примере гомологических рядов комплексных соединений европия установлено, что усиление электронодонорных свойств координируемых (ацидо- и нейтральных) лигандов, как правило, приводит к увеличению величины соотношения интегральных интенсивностей полос переходов $I({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4)/I({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2)$.

Проведен анализ изменения величин штарковского расщепления ${}^7\text{F}_1$ -уровня Eu^{3+} в спектрах люминесценции исследуемых комплексов европия.

Таблица 2 – Люминесцентные характеристики и энергии связи внутренних электронов (эВ) в разнолигандных карбоксилатах европия(III)

<i>Соединение</i>	$\eta = \frac{{}^5D_0 - {}^7F_4}{{}^5D_0 - {}^7F_2}$	ΔF_1	Eu 4d _{5/2}	N1s
[Eu(Quin) ₃] _n	0,72	195	135,8	399,9; 400,9
[Eu(Quin) ₃ ·H ₂ O] _n	0,57	211	137,3	400,1; 401,0
Eu(Quin) ₃ ·pybi	0,50	206	136,5	400,1
Eu(Quin) ₃ ·(NO ₂ – phen)	0,49	250	136,3	399,2; 401,4
Eu(Quin) ₃ ·3H ₂ O	0,03	177	137,2	399,0
Eu(Quin) ₃ ·phen	0,34	109	136,8	399,1; 401,0
[Eu ₂ (Quin) ₄ (NO ₃) ₂ 2tppo] ₂	0,25	161	137,0	399,6; 400,7
[Eu ₂ (Quin) ₄ (NO ₃) ₂ ·2hmpa] ₂	0,29	157	136,8	399,6; 400,7
[Eu ₂ (Quin) ₄ (NO ₃) ₂ 2bipy] ₂	0,30	154	136,7	399,1; 402,5
Eu(MBA) ₂ OH·2H ₂ O	0,20	149	137,1	399,8
Eu(MBA) ₂ NO ₃ ·2H ₂ O	0,64	146	136,8	401,6; 406,4
[Eu(TFA) ₃ ·3H ₂ O] ₂	0,10	40	137,5	–
Eu(TFA) ₃ ·2dmf·H ₂ O	0,17	158	137,0	400,5
[Eu(TFA) ₃ ·2tppo·H ₂ O] ₂	0,19	154	136,7	–
[Eu(TFA) ₃ ·bipy·3H ₂ O] bipy	0,28	90	136,3	399,5
Eu(TFA) ₃ ·2 phen·H ₂ O	0,28	72	136,1	399,5
[Eu(MBA) ₃ ·2H ₂ O] _n	-	200	137,3	–
[Eu(MBA) ₃ ·tppo] ₂ ·2H ₂ O	0,05	161	136,8	–
[Eu(MBA) ₃ ·bipy] ₂	0,18	149	136,5	399,5
[Eu(MBA) ₃ ·2phen] ₂	0,20	146	136,4	399,5
[Eu(Cin) ₃] _n	0,11	25	137,3	–
Eu(Cin) ₃ ·dphg ·2H ₂ O	0,13	120	136,8	399,5
Eu(Кор) ₃ ·2bipy·H ₂ O	0,17	86	136,6	399,5
Eu(Кор) ₃ ·2phen·H ₂ O	0,20	73	136,4	399,5

Примечание: pybi -2-(пиридил-2)-бензимидазол.

Установлено, что в одготипных рядах комплексных соединений европия с усилением электронодонорных свойств нейтральных молекул происходит последовательное уменьшение величины штарковского расщепления 7F_1 -уровня.

Таким образом, методами рентгеноэлектронной и люминесцентной спектроскопии показано, что в гомологических рядах разнолигандных соединений европия(III) приращение электронной плотности на атоме европия способствует уменьшению величины штарковского расщепления 7F_1 -уровня (увеличению ковалентности связи металл–лиганд) и возрастанию относительной интенсивности полос электродипольного 5D_0 – 7F_4 -перехода.

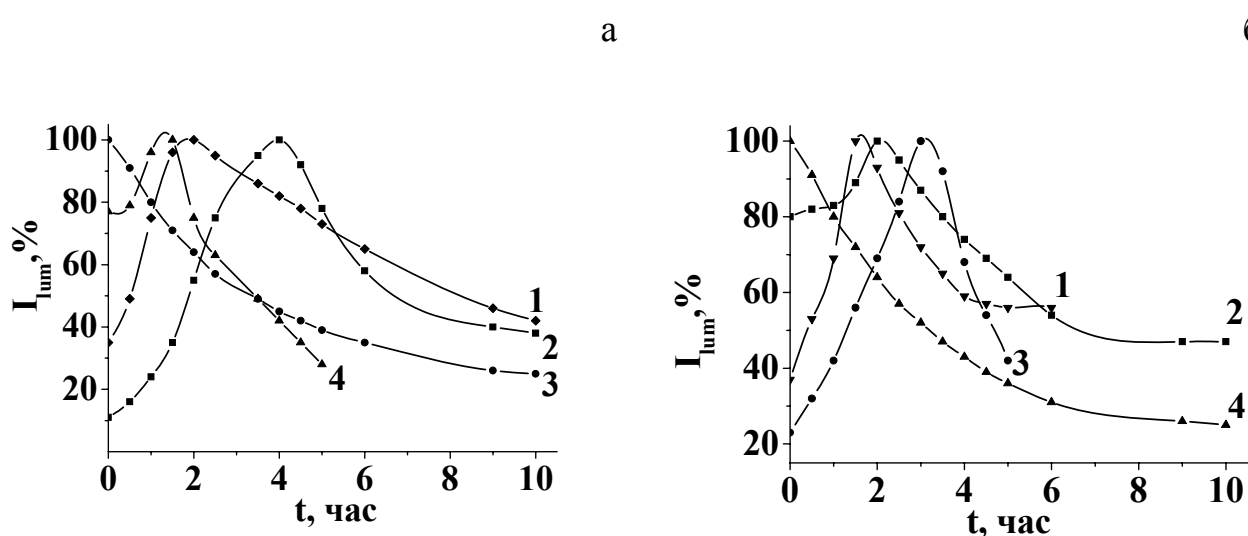


Рисунок 17 – Зависимость интенсивности люминесценции европия от времени облучения УФ-светом: а – 1 – $\text{Eu}(\text{Cin})_3 \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{bipy}$, 3 – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{phen}$, 4 – $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{bipy}]_2$; б – 1 – $\text{Eu}(\text{Cin})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 3 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{phen}$

Методом стационарного фотолиза исследовано влияние длительности УФ-облучения на флуоресцентные свойства полученных разнолигандных β -дикетонатов и карбоксилатов европия с азот- и фосфорсодержащими лигандами. Впервые обнаружено, что при фотолизе карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом наблюдается разгорание люминесценции европия в 1,5–5 раз (рисунок 17).

Спектры ЭПР разнолигандных карбоксилатов европия содержат линию шириной $\Delta H > 100$ Гаусс, которая может быть отнесена к ионам Eu^{2+} , находящимся в соединении в качестве ионов с нестехиометрической валентностью. В спектрах ЭПР комплексов европия(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем появляется дополнительная узкая линия шириной ~ 10 Гаусс (рисунок 18). Узкая линия с $g = 2.0038$ типична для спектров ЭПР свободных радикалов.

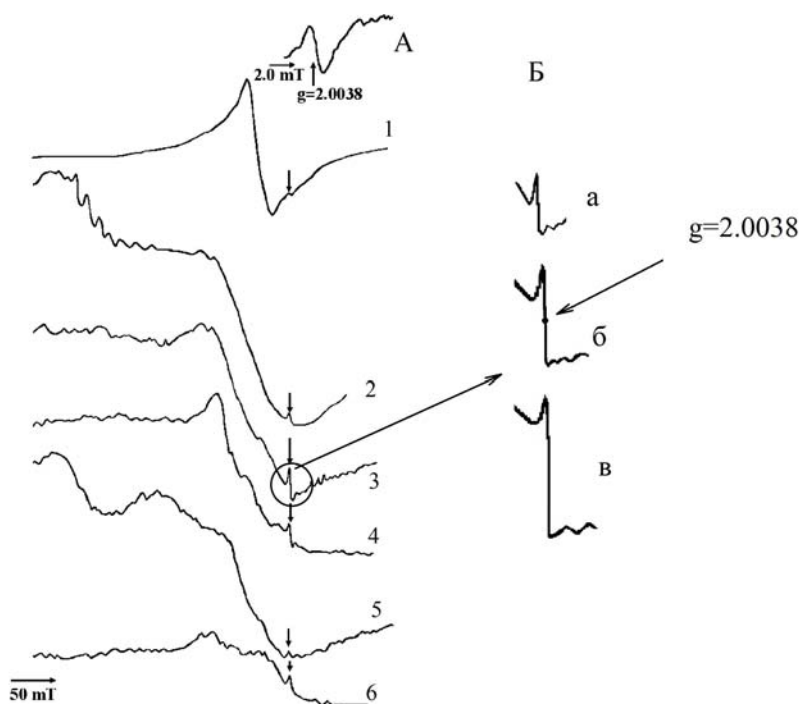


Рисунок 18 – Спектр ЭПР соединений европия:

- А 1 – $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{bipy}$, 2 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 3 – $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$, 4 – $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{bipy}]_2$,
 5 – $\text{Eu}(\text{Cin})_3 \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6 – $\text{Eu}(\text{Cin})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Б – сигнал от свободного радикала phen для $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$:
 а – необлученный комплекс, б – время облучения 2 часа,
 в – время облучения 3 часа

Согласно квантово-химическим расчетам в молекуле 1,10-фенантролина имеются две сравнимые по энергии низколежащие π^* -орбитали ($a_2(\chi)$ и $b_1(\psi)$), способные играть роль акцепторов избыточного отрицательного заряда молекулы [1]. В отличие от молекулы 1,10-фенантролина, квантовохими-

ческие расчеты 2,2'-дипиридила показали наличие в ней только одной низколежащей незанятой молекулярной орбитали с симметрией b_1 . Разгорание интенсивности люминесценции комплексов европия симбатно увеличению содержания анион-радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина (рисунок 18 Б). По-видимому, при облучении соединений УФ-светом электроны с ионов Eu^{2+} переходят на молекулу нейтрального лиганда, тем самым увеличивая концентрацию анион-радикала $\text{phen}^{\bullet-}$. При этом увеличивается количество ионов Eu^{3+} в возбужденном состоянии, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции и фотоустойчивости соединения.

Седьмая глава посвящена изучению фотохимического поведения разнолигандных β -дикетонатов и карбоксилатов европия(III) и иттербия(III) в полиметилметакрилате, полиэтилене высокого давления и поливинилхлориде. Получены новые светотрансформирующие фотоустойчивые полимерные композиции, люминесцирующие в видимом и инфракрасном диапазонах.

Впервые для увеличения спектрального диапазона люминесценции получены светотрансформирующие полимерные композиции на основе PE с использованием двух люминофоров – антраниловой (аминобензойной) кислоты (ABA) и разнолигандных карбоксилатов европия(III) состава $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ABA}$, где L – TFA, MBA, Cin; D – phen, bipy, обладающие интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 400–700 нм.

Приведены результаты исследования дисперсности и распределения частиц люминофоров композиций $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ABA}$ в полимерной матрице. Установлено, что распределение частиц люминофоров имеет гетерофазный характер, т. е. наблюдается люминесценция отдельных частиц компонентов. Наибольшая интенсивность люминесценции полимерной композиции наблюдается при соотношении $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{ABA}$, равном 1:0,5–1, размере частиц 2–4 мкм.

Установлено, что при УФ-облучении композиций на основе карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и антраниловой кислоты наблюдается увеличение интенсивности люминесценции как иона европия, так и

антраниловой кислоты. Так, при облучении композиции, содержащей карбоксилат Eu(III) с 1,10-фенантролином и антраниловую кислоту (мольное соотношение 1:0,5–3) в течение 15 часов интенсивность люминесценции европия(III) увеличилась на 70–90%, интенсивность люминесценции антраниловой кислоты возросла на 20–50% (рисунок 19).

При фотолизе полиэтилена высокого давления, активированного карбоксилатами европия(III) с 2,2'-дипиридилем и антраниловой кислотой (мольное соотношение 1:0,5–3), интенсивность люминесценции иона европия(III) увеличилась на 25–90%.

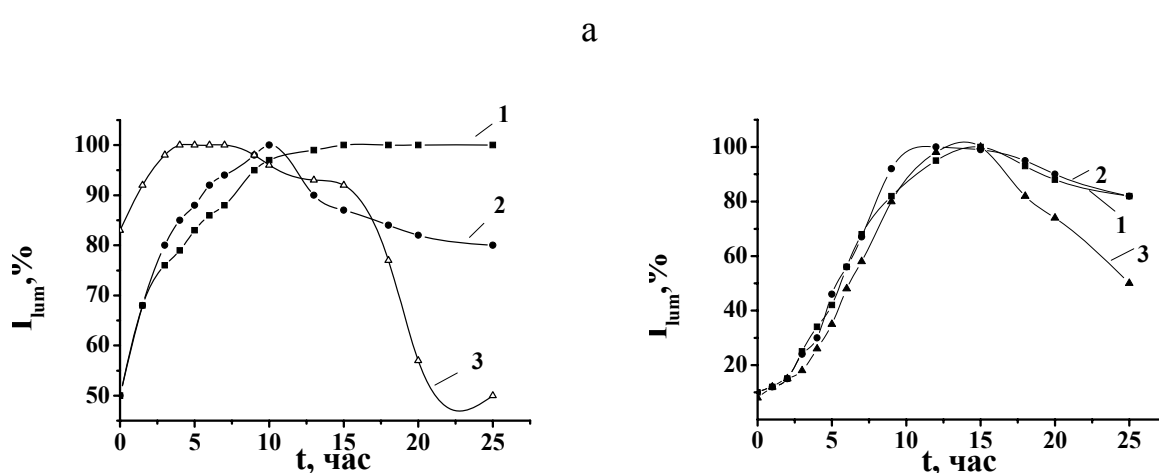


Рисунок 19 – Зависимость интенсивности люминесценции композиций $\text{Eu(TFA)}_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ABA}$ (а) и $\text{Eu(Cin)}_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ABA}$ (б) в РЕ от времени облучения УФ-светом: 1 – мольное соотношение 1:0,5; 2 – мольное соотношение 1:3; 3 – мольное соотношение 1:6

Увеличение интенсивности люминесценции иона европия(III) в разнолигандных карбоксилатах симбатно увеличению содержания анион радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Усиление люминесценции антраниловой кислоты можно объяснить эффективным переносом энергии с уровней генерированного при фотолизе анион-радикала фенантролина на уровни антраниловой кислоты.

Методами рентгенофазового анализа, люминесцентной и ИК-спектро-

скопии изучены механохимические реакции активирования соединениями европия (нитратом европия с 1,10-фенантролином, соединениями европия с коричной и бензоилбензойной кислотами) полиэтилена высокого давления. Показано, что образовавшиеся в ходе механической активации комплексные соединения европия, не разрушаясь, распределяются в полиэтиленовой матрице.

Изучена кинетика фотораспада и предложены методы фотостабилизации комплексов европия – β -дикетонатов, циннаматов и хинальдинатов европия в поливинилхлориде. Обнаружено фотостабилизирующее действие хинальдиновой, коричной кислот, хлорида европия с 1,10-фенантролином на люминесценцию Eu(III) в полимерной композиции (рисунок 20). При добавлении к β -дикетонатам и хинальдинатам европия хлорида европия с 1,10-фенантролином интенсивность люминесценции, несмотря на резкий спад в первые часы облучения, при дальнейшем фотолизе продолжительное время (более 10 ч) остается неизменной. Наблюдается устойчивая стабилизация люминофора (более 10 ч).

Стабилизирующее действие УФ-абсорберов усиливается в ряду: хинальдиновая кислота < коричная кислота < $\text{Eu(CL)}_3 \cdot 2\text{phen}$. Наиболее сильным фотостабилизирующим действием обладает хлорсодержащий УФ-абсорбер – хлорид европия с 1,10-фенантролином.

Предложен механизм фотостабилизации люминофоров, связанный с ингибированием дегидрохлорирования поливинилхлорида хлорсодержащим УФ-абсорбером.

Актуальным представляется изучение фотохимического поведения люминесцирующих в инфракрасной области полимерных материалов. Изучен фотолиз разнолигандных β -дикетонатов иттербия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами в полиэтилене высокого давления и полиметилметакрилате. Были приготовлены полимерные композиции на основе PE и PMMA, активированные координационными соеди-

нениями состава: $\text{Yb}(\beta\text{-dic})_3 \cdot 2\text{D}$, где $\beta\text{-dic}$ – hfac, dbm, tta, bzac, D – dpHg, bipy, tppo, phen.

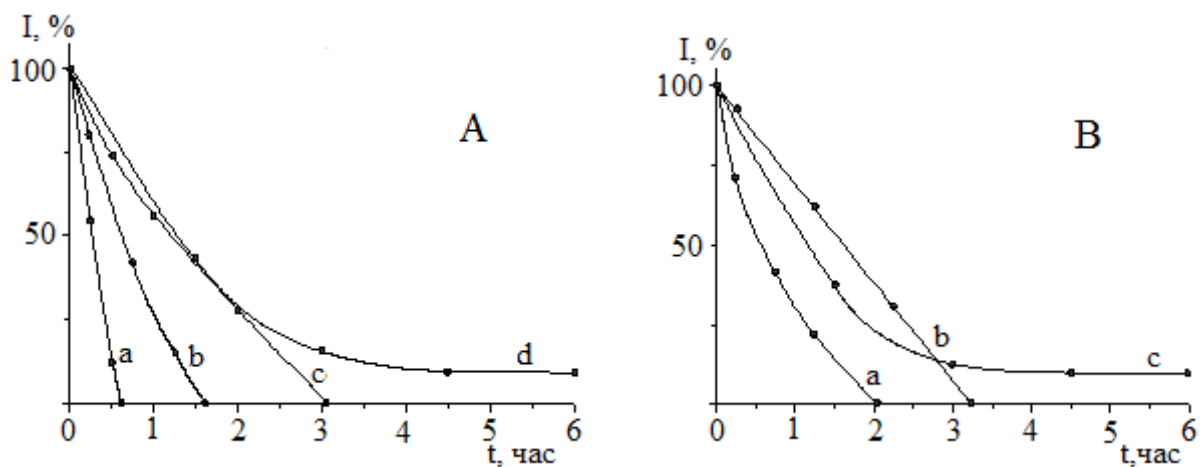


Рисунок 20 – Кинетика фотодеструкции комплексных соединений в PVC в присутствии УФ-абсорберов: А. а) $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen}$; б) $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen} + \text{HQuin}$; в) $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen} + \text{HCin}$; г) $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot \text{phen} + \text{EuCl}_3 \cdot 2\text{phen}$; В. а) $[\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$; б) $[\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n + \text{HCin}$; в) $[\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n + \text{EuCl}_3 \cdot 2\text{phen}$

Полученные полиэтиленовые и полиметилметакрилатные пленки, активированные синтезированными β -дикетонатами иттербия(III), люминесцируют в ближнем ИК-диапазоне (900-1100 нм).

Синтезированные β -дикетонаты иттербия(III) проявляют высокую фотостабильность в полимерной матрице (полиэтилене высокого давления и полиметилметакрилате). При облучении нефилтрованным светом ртутной лампы интенсивность люминесценции иона иттербия(III) в полимерных материалах, активированных большинством соединений состава $\text{Yb}(\beta\text{-dic})_3 \cdot 2\text{D}$, уменьшается незначительно. Наиболее фотоустойчивыми являются полимерные материалы, активированные дибензоилметанатами и теноилтрифторацетонатами иттербия(III) с трифенилфосфиноксидом.

На основании полученных результатов, представленных в диссертационной работе, установлены практически важные корреляции между строением новых разнолигандных комплексных соединений редкоземельных элементов, их люминесцентными и фотохимическими свойствами, которые позволили получить фотостабильные интенсивно люминесцирующие комплексные соединения и светотрансформирующие полимерные материалы на их основе. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие фотохимии и люминесценции редкоземельных элементов.

ВЫВОДЫ

1. В рамках развития теории и практики физической химии координационных соединений лантаноидов были синтезированы ряды новых люминесцирующих в видимой и ближней инфракрасной области разнолигандных комплексных соединений европия(III), иттербия(III) и неодима(III) с β -дикетонами, карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного, димерного и полимерного строения, разнометальные ацидокомплексы Eu(III). Получены и систематизированы данные о взаимосвязи между геометрическим и электронным строением, термическими, люминесцентными, триболоминесцентными и фотохимическими свойствами соединений лантаноидов.

2. Установлено, что ступенчатое замещение β -дикетонов в растворах β -дикетонатов европия осуществляется по механизму “взаимного обмена” с образованием разнолигандных комплексов трис- и тетракис-типа. Дополнен и уточнен ряд замещения лигандов: HTFA > Hhfac > Htta \geq Htfac \geq Hbtfac > Hdbm > Hbzac > Hасас. Наличие в координационной сфере Eu(III) синтезированных соединений двух различных β -дикетонов; присутствие двух центров люминесценции в тетракис- β -дикетонатах с родамином 6Ж приводит к расширению спектрального диапазона поглощения и люминесценции.

3. Впервые показано, что реализация в хинальдинатах и антранилатах европия(III) двух способов координации функциональных групп кислотного остатка (би- и тридентатная функция) приводит к значительному изменению соотношения интенсивностей электродипольного $^5D_0-^7F_2$ и магнитнодипольного $^5D_0-^7F_1$ переходов (красная и оранжевая люминесценция Eu(III)). Обнаружено, что аномальная штарковская структура спектров люминесценции в хинальдинатах европия(III) обусловлена формированием состояния переноса заряда лиганд – европий(III).

4. Выявлены факторы, способствующие усилению антенного эффекта и интенсификации люминесценции Ln(III) в комплексных соединениях: поли-

мерное строение и эффективное π -стэкинг взаимодействие между анионами коричной кислоты в циннаматах Eu(III) и Nd(III); вхождение фосфор- и азот-содержащих молекул нейтрального лиганда во внутреннюю координационную сферу ионов Eu(III), Yb(III) и Nd(III) в трифторацетатах, толуилатах и гексафторацетилацетонатах; изоморфное замещение иона Eu(III) ионом Gd(III) в трифторацетатах, в ацидокомплексах европия с нейтральными лигандами (эффект колюминесценции с участием уровней ${}^6P_{7/2}$ иона Gd(III) и 5D_0 иона Eu(III)).

5. Получены и систематизированы данные о фотостабильности разнолигандных комплексных соединений Eu(III), Yb(III) и Nd(III) с β -дикетонами, карбоновыми кислотами. Впервые обнаружено увеличение интенсивности люминесценции и повышение фотостабильности при фотолизе разнолигандных карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем, предложен анион-радикальный механизм разгорания фотолюминесценции. Впервые установлено, что наиболее фотоустойчивыми в видимой и ближней ИК области являются β -дикетонаты с фосфорсодержащими нейтральными лигандами, циннаматы полимерного строения. Данные соединения предложены в качестве люминесцирующих добавок в полимерные материалы.

6. Установлена корреляционная зависимость между люминесцентными характеристиками разнолигандных соединений европия(III) и зарядовым состоянием центрального иона европия(III) для гомологических рядов β -дикетонатов и карбоксилатов европия(III): с увеличением электронной плотности на атоме европия возрастает интенсивность электродипольного ${}^5D_0-{}^7F_4$ перехода;

7. Обнаружены корреляции между люминесцентными и магнетохимическими характеристиками для разнолигандных комплексных соединений с β -дикетонами и карбоновыми кислотами, определяемые одинаковой структурой штарковских и зеэмановских подуровней. Установлено, что наличие парамагнитного европия(II) в наноразмерном нитрате европия с 1,10-фенан-

тролином, полученном методом механохимии, приводит к большему значению молярной магнитной восприимчивости в сравнении с соединением, синтезированным из водно-этанольных растворов.

8. Предложены новые фотоустойчивые Eu(III), Yb(III), содержащие полимерные композиции, люминесцирующие в видимом и инфракрасном диапазоне на основе полиэтилена высокого давления, полиметилметакрилата и поливинилхлорида. Впервые установлено фотостабилизирующее действие хинальдиновой, коричной кислот, хлорида европия с 1,10-фенантролином на люминесценцию европия(III) в поливинилхлориде. Показано, что совместное использование карбоксилатов европия(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем и антраниловой кислоты в полиэтилене высокого давления приводит к значительному расширению спектрального диапазона люминесценции и повышению фотостабильности полимерных композиций.

Цитируемая литература:

1. Kaim W. Electron transfer to complex ligands. Radical anions and organomagnesium radical complexes of 2,2'-bipyridines and 1,10-phenanthrolines // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – V.104, №14. – P. 3833–3837.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Карасев В.Е., Щукина И.В. Комплексы β -дикетонатов европия с родамином 6Ж // Журн. неорг. химии. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 1323–1325.
2. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Зайцева Н.Н., Лифар Л.И. Синтез и свойства хинальдинатов некоторых редкоземельных элементов // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32, № 4. – С. 910–913.
3. Панин Е.С., Карасев В.Е., Калиновская И.В. Кристаллическая и молекулярная структура трис- (1,1,1,5,5,5- гексафтор-2,4-пентадионато) - бистрифенилфосфинооксида европия (III) // Коорд. химия. – 1988. – Т. 14, № 4. – С. 513–518.
4. Кавун В.Я., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Чернышов Б.Н. Взаимное замещение β -дикетонатов в хелатных комплексах европия // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33, № 6. – С. 1415–1421.
5. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Зайцева Н.Н. Спектроскопическое исследование хинальдинатов европия(III) // Журн. неорг. химии. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 618–622.
6. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М., Мирочник А.Г. Спектроскопическое исследование антранилатов европия (III) // Журн. неорг. химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1677–1680.
7. Кавун В.Я., Калиновская И.В., Карасев В.Е. Изучение реакций замещения β -дикетонов в тетракис комплексах европия // Журн. неорг. химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1681–1687.
8. Калиновская И.В., Мирочник А. Г., Карасев В.Е. О связи соотношений интенсивностей полос спектров люминесценции с зарядовым состоянием европия в его комплексах // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, № 7. – С. 1778–1782.
9. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Комплексные соединения европия с двумя различными β -дикетонами // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С.

3102–3106.

10. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Аддукты ацидокомплексов европия с фосфорсодержащими нейтральными лигандами // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 288–290.

11. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Николенко Ю.М., Мирочник А.Г., Зиатдинов А.М. О связи соотношений интенсивностей полос в спектрах люминесценции с зарядовым состоянием Tb³⁺ в соединениях тербия с антрапиловой кислотой // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39, № 8. – С. 1381–1382.

12. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Комплексные соединения европия с хинальдиновой кислотой и β-дикетонами // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т. 41, № 5. – С. 766–769.

13. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Механохимический синтез соединений европия и тербия с фталевой и терефталевой кислотами // Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42, № 9. – С. 1456–1458.

14. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Твердофазный синтез разнометальных комплексных соединений с бензойной и о-метоксибензойной кислотами при механической активации // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 2. – С. 261–263.

15. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. Комплексные соединения европия с трифторуксусной кислотой // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 432–435.

16. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Сенсibilизированная гадолинием(III) флуоресценция европия в разнометальных соединениях с трифторуксусной кислотой // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 7. – С. 1120–1122.

17. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Твердофазный синтез соединений европия и тербия с азотсодержащими гетероциклическими соединениями при механической активации // Журн. неорг. химии. – 2000. – Т. 45, № 9. – С. 1488–1490.

18. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Задорожная А.Н., Лифар Л.И. Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия (III) и тербия(III) с коричной кислотой // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 7. – С. 551–554.
19. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шапкин Н.П. Разнолигандные комплексные соединения европия с толуиловой кислотой // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 7. – С. 555 – 560.
20. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Ефимова Н.В., Лифар Л.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства разнолигандных соединений европия с хинолиновой кислотой // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 4, № 2. – С. 212–215.
21. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Ефимова Н.В., Лифар Л.И. Твердофазный синтез комплексных соединений европия и тербия с хинолиновой кислотой // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 77–80.
22. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Спектроскопическое исследование механохимических реакций активирования полиэтилена соединениями европия // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48, № 11. – С. 1853–1856.
23. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Механохимический синтез разнолигандных хинальдинатов европия // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48, № 8. – С. 1307–1310.
24. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Курявый В.Г. Механизм механохимического синтеза разнолигандных хинолиноватов тербия // Журн. общ. химии. – 2005. – Т. 7, № 7. – С. 1409–1411.
25. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. Флуоресцентные свойства разнолигандных карбоксилатов европия // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 3. – С. 505–509.
26. Калиновская И.В., Курявый В.Г., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Морфологическое строение и дисперсность люминесцирующих разнолигандных циннаматов европия // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 7. – С. 1061–1064.

27. Калиновская И.В., Николенко Ю.М., Карасев В.Е., Курявый В.Г. Реакция механохимического синтеза нитрата европия с 1,10-фенантролином // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 9. – С. 1574–1576.
28. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Романченко А.В. Механохимический синтез β -дикетонатов европия с азотсодержащими нейтральными лигандами // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 574–579.
29. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Курявый В.Г., Карасев В.Е. Фотохимические свойства разнолигандных карбоксилатов европия // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 7. – С. 1302–1306.
30. Калиновская И.В., Карасев В.Е. Морфологическое строение и дисперсность разнолигандных соединений европия при механической активации // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1310–1314.
31. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. Флуоресцентные свойства разнолигандных циннаматов европия // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 3. – С. 465–467.
32. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Люминесцентные свойства полиэтиленовых пленок с добавками люминофоров на основе соединений европия // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 11. – С. 2160–2163.
33. Буквецкий Б.В., Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства трифторацетата европия с дипиридилем // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 654–659.
34. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Люминесцентные свойства трифторацетатов европия // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 6. – С. 1175–1177.
35. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Дисперсность и распределение люминофоров в полиэтилене высокого давления // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 12. – С. 2392–2394.

36. Калиновская И.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Фотодеструкция и фото-стабилизация соединений европия в поливинилхлориде // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 12. – С. 2073–2075.
37. Kalinovskaya I.V., Kuryavyi V.G., Safronov P.P., Karasev V.E. Mechanochemical Synthesis of Nanosized Europium Nitrite with 1,10-Phenantroline // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 82, N 13. – P. 2173–2175.
38. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Фотолиз светотрансформирующих полимерных материалов // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 11. – С. 1874–1877.
39. Калиновская И.В., Ткаченко И.А., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Кавун В.Я. Люминесцентные и магнитные свойства разнолигандных трифторацетатов европия // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1452–1454.
40. Буквецкий Б.В., Калиновская И.В. Кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства комплекса $[Eu(Тол)_3]_2 \cdot 2ДФА$ // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 721–725.
41. Буквецкий Б.В., Калиновская И.В. Кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства комплекса $[Eu(Кор)_3]_n$ // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 775–777.
42. Калиновская И.В., Ткаченко И.А., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Кавун В.Я. Люминесцентные и магнитные свойства соединений европия с коричной кислотой // Журн. физ. химии. – 2011 – Т. 85, № 3. – С. 581–584.
43. Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. Люминесценция иттербия (III) в разнолигандных соединениях с β -дикетонами // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 1442–1445.
44. Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. Люминесценция неодима (III) в разнолигандных соединениях с β -дикетонами // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 7. – С. 1057–1060.
45. Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. Люминесценция неодима (III) в разнолигандных соединениях с карбоновыми кислотами // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 8. – С. 1242–1245.

46. Калиновская И.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Емелина Т. Б. Электронная структура и спектроскопические свойства хинальдинаатов иттрия островного и полимерного строения // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 8. – С. 1380–1383.
47. Калиновская И.В., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. Разнолигандные комплексные соединения европия с β -дикетонами и трифторуксусной кислотой // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1075–1078.
48. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Фотохимическое поведение лантанидсодержащих полимерных материалов // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 5. – С. 732–736.
49. Калиновская И.В., Коньшин В.В., Карасев В.Е., Черных Е.Н. Изучение образования смешанных β -дикетонатных комплексов европия с трифторуксусной кислотой в неводных растворах методами ЯМР и люминесцентной спектроскопии // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 312–314.
50. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Фотохимические свойства разнолигандных соединений европия состава $\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_3\text{D}$ // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 1438–1441.
51. Калиновская И.В., Ткаченко И. А., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Кавун В.Я. Люминесцентные и магнитные свойства комплекса нитрата европия(III) с 1,10-фенантролином // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 4. – С. 590–592.
52. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Люминесцентные и фотохимические свойства светотрансформирующих полимерных материалов // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 9. – С. 1409–1411.
53. Буквецкий Б.В., Калиновская И.В. Кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства трифторацетата европия с трифенилфосфиноксидом // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 2. – С. 284–288.
54. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. Люминесцентные и фотохимические свойства лантанидсодержащих полимерных материалов // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 10. – С. 1700–1703.

ПАТЕНТНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. А.с. № 1453860. МКЛ6 С07F5/00, С 08 К5/34. Аддукты трис-гексафтор-ацетилацетонатов лантаноидов с трифенилфосфиноксидом в качестве активной добавки к полимерным материалам, трансформирующим ультрафиолетовое излучение в видимую область спектра / Карасев В.Е., Щукина И.В., Карасева Э.Т., Вовна И.В., Ипполитов Е.Г., Щелоков Р.Н. – № 3699384/04; заявл. 10.31.1983.; опубл. 04.27.96, БИ. № 12.
2. А.с. № 801511, МКЛЗ С 07 F 35/ 00С 09 К 11/ 00. Координационные соединения тербия с антраниловой кислотой и нейтральными лигандами, проявляющие люминесцентные свойства // Карасев В.Е, Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н., Желонкина Н.Ф., Щукина И.В.; Институт химии ДВО РАН. – № 2794079/23 – 04; заявл. 07.11.79.; опубл. 01.1.81, Б.И. № 4.
1. Пат. РФ 2092440, МПК 6С01F 17/00. Способ получения комплексных соединений редкоземельных элементов / Калиновская И.В., Карасев В.Е. – № 96104774/ 25; заявл. 03.12.96; опубл. 10.10.97, БИ. № 28.
2. Пат. № 2036217 РФ, МПК6 С09 К11/06, С08К5/09. Полимерная композиция для получения пленки / Карасев В.Е., Калиновская И.В, Карасева Э.Т., Логинов А.А. – № 4938509/05; заявл. 4.24.91; опубл. 05.27.95, БИ. № 15.
3. Пат. РФ. № 2087022, МПК6 G03С 1/37,С08К 13/02. Полимерный материал, чувствительный к УФ-излучению / Калиновская И.В., Карасев В.Е., Мирочник А.Г. – № 95114004/04; заявл. 08.04.95; опубл. 08.10. 97, БИ. № 22.
4. Пат. РФ. № 2182761, МПК7 А01Н3/02, С09К11/06; С09К11/08. Способ воздействия на процесс фоторегуляторной деятельности биообъектов и композиция для осуществления способа / Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Калиновская И.В. – № 2000120093/13; заявл. 07.27.2000; опубл. 05.27.2002, БИ. № 15.