

На правах рукописи

**ЗАДОРЖНАЯ Анна Николаевна**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И  
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ  
КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владивосток - 2008

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор

**Карасев Владимир Егорович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,

**Игнатьева Лидия Николаевна**

кандидат химических наук, доцент

**Щетинина Галина Павловна**

**Ведущая организация:**

Институт неорганической химии СО РАН

Защита состоится "26" декабря 2008 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г.Владивосток-22, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан "24" ноября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наличие люминесценции в комплексных соединениях лантаноидов позволяет использовать их в качестве активных добавок в прозрачные полимерные материалы (концентраторы солнечной энергии, светотрансформирующие материалы). Перспективным классом люминесцирующих соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) являются соединения с карбоксилсодержащими лигандами – трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами. Различный способ координации кислоты к редкоземельному иону дает возможность получить ряды новых соединений РЗЭ, отличающихся по физико-химическим свойствам. Значительный интерес представляет синтез комплексов с производными бензойных и фенилакриловых кислот, которые имеют более развитую систему сопряженных связей по сравнению с алифатическими карбоновыми кислотами. Известно, что гидраты РЗЭ с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами обладают уникальными магнитными, оптическими и фотохимическими свойствами. Сведения о разнолигандных соединениях с этим кислотами ограничены. Направленный синтез новых соединений РЗЭ, способных эффективно поглощать свет в заданной области спектра и интенсивно люминесцировать, требует выявления взаимосвязи между составом координационной сферы, природой химической связи металл-лиганд, электронным строением комплексов, флуоресцентными и фотохимическими свойствами. Критический анализ литературы свидетельствует об ограниченности исследований о взаимосвязи люминесцентных параметров  $\text{Ln}^{3+}$  с характеристиками электронного строения, полученных методами фото - и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Весьма актуальным представляется получение композиций на основе новых разнолигандных соединений РЗЭ и органического люминофора, интенсивно люминесцирующих в широком спектральном диапазоне. Данные

композиции используются в качестве активных добавок для создания светотрансформирующих полимерных материалов с перспективными флуоресцентными и фотохимическими свойствами. В связи с поиском новых полимерных светотрансформирующих материалов с избирательными границами световой энергии в синей, зеленой и красной областях спектрального диапазона фотоактивной радиации необходим синтез соединений РЗЭ с высоким квантовым выходом люминесценции, улучшенными фотохимическими характеристиками.

Цель работы заключалась в получении новых разнолигандных соединений европия с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами, изучении их состава, взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств, возможностей практического использования.

Решались следующие задачи:

- синтез разнолигандных соединений европия с карбоновыми кислотами: трифторуксусной, толуиловой и коричной;
- изучение термических характеристик карбоксилатов европия;
- определение способа координации лигандов к центральному иону  $\text{Eu}^{3+}$ ;
- установление взаимосвязи геометрического, электронного строения и люминесцентных характеристик разнолигандных карбоксилатов европия;
- изучение фотохимического поведения новых светотрансформирующих полимерных материалов на основе разнолигандных карбоксилатов  $\text{Eu}(\text{III})$  и антраниловой кислоты.

Научная новизна работы. Синтезированы новые ряды соединений европия: трифторацетаты, толуилаты и циннаматы европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами; исследовано их строение, термические, флуоресцентные и фотохимические свойства.

Определены кристаллические структуры островного, димерного и полимерного строения для полученных разнолигандных соединений европия. Максимальной интенсивностью флуоресценции обладает трифторацетат европия с двумя координированными молекулами 1,10-фенантролина,

наличие в структуре  $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{dipy}$  некоординированной молекулы дипиридила резко ослабляет эффективность переноса энергии на люминесцирующий центр ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и приводит к тушению люминесценции.

Методами рентгеноэлектронной и люминесцентной спектроскопии установлены закономерности влияния электронного строения на спектрально-люминесцентные характеристики разнолигандных соединений европия. Показано, что при координации нейтральных лигандов донорным атомом азота наблюдается приращение электронной плотности на атоме европия. Уменьшение зарядового состояния  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к увеличению относительной интенсивности полос электродипольного  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_4$  перехода  $\text{Eu}^{3+}$  и уменьшению величины штарковского расщепления  $^7\text{F}_1$  уровня ( $\Delta F_1$ ).

Впервые обнаружено эффективное разгорание интенсивности люминесценции европия в кристаллах разнолигандных карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем. На основе данных ЭПР и люминесцентной спектроскопии установлено, что увеличение интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  коррелирует с увеличением содержания анион-радикала нейтрального лиганда.

Методами люминесцентной спектроскопии и флуоресцентной микроскопии исследовано взаимное влияние новых люминесцирующих карбоксилатов европия и антралиловой кислоты в полиэтилене высокого давления (ПЭВД). Наличие двух центров флуоресценции приводит к значительному расширению спектрального диапазона люминесценции полимерной композиции. При оптимальном соотношении антралиловой кислоты и разнолигандного комплекса наблюдается увеличение фотостабильности полимерной композиции.

Практическая значимость. Результаты исследования строения и люминесцентных свойств новых рядов разнолигандных комплексов европия с карбоновыми кислотами могут быть использованы в качестве справочных данных о синтезе, строении, люминесцентных и фотохимических свойствах

комплексных соединений лантаноидов. Обнаруженные закономерности и корреляции для гомологических рядов европия позволяют выявить электронные и структурные критерии для целенаправленного поиска новых соединений и полимерных материалов с высокой интенсивностью люминесценции, оптимальными термо- и фотохимическими свойствами и могут быть применены при решении вопросов фотохимии.

Полученные разнолигандные трифторацетаты, толуилаты и циннаматы европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами, а также композиции, содержащие соединение европия и антраниловую кислоту можно рекомендовать в качестве активных добавок в полимерные материалы для получения более эффективных светотрансформирующих материалов.

На защиту выносятся:

- доказательства состава, исследование взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств карбоксилатов  $\text{Eu}^{3+}$ ;
- фотохимическое поведение разнолигандных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами;
- возможность использования композиций, содержащих разнолигандные соединения европия и антраниловую кислоту, в качестве активных добавок светотрансформирующих материалов.

Личный вклад автора. В работе представлены результаты исследований, выполненные лично автором или при его непосредственном участии. Автором был проведен синтез соединений, установлен их состав и строение, определены спектрально-люминесцентные характеристики соединений, получены полимерные материалы. Автор принимал непосредственное участие в формулировании выводов. Кристаллические структуры соединений определены к.ф.-м.н. Буквецким Б.В., съемка ИК спектров выполнена Жирко И.Н., съемка термограмм соединений выполнена Кухлевской Т.С., съемка спектров РФЭС выполнена к.х.н. Николенко Ю.М., съемка ЭПР спектров, определение микроструктуры и дисперсности порошков соединений проведено к.х.н. Курявым В.Г., определение

микроструктуры и дисперсности соединений в полимерной матрице проведено к.б.н. Карпенко А.А. (ИБМ ДВО РАН).

Апробация работы. Материалы настоящей работы докладывались на XIII International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Snowmass, Colorado, 2000), II Международном симпозиуме “Химия и химическое образование” (Владивосток, 2000), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), Международной конференции по люминесценции (Москва, 2001), Третьем Азиатско-Тихоокеанский ЭПР симпозиуме (Япония, Кобе, 2001), Тихоокеанской научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием (Владивосток, 2006 – 2008 гг.).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 11 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунка и 20 таблиц. Список литературы включает 170 наименований.

Работа выполнена по тематическим планам Института химии ДВО РАН при финансовой поддержке ОХНМ РАН (Программа № 3 "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов").

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость исследования, сформулирован перечень положений, выносимых на защиту.

В первой главе рассмотрены вопросы, касающиеся синтеза и исследования флуоресцентных и фотохимических свойств комплексов РЗЭ с

монокарбонными кислотами. Проведен анализ литературных данных о механизмах переноса энергии в лантанидсодержащих комплексах. Сформулированы основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию методик получения разнолигандных соединений европия с монокарбонными кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами.

Координационные соединения европия получали путем смешивания водных растворов нитратов или хлоридов европия с водно-спиртовыми растворами карбоновых кислот и нейтральных лигандов взятых в стехиометрическом соотношении и создании определенного pH реакционной среды.

Индивидуальность и чистота новых разнолигандных комплексов европия подтверждена методами элементного, рентгенофазового, термогравиметрического анализа, UV-, ЭПР, ИК- и люминесцентной спектроскопии.

Светотрансформирующие полимерные материалы получали путем введения в матрицу навесок исследуемых соединений.

Третья глава посвящена синтезу новых рядов разнолигандных карбоксилатов европия, изучению их строения и физико-химических свойств. Были синтезированы разнолигандные соединения европия с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами различного строения:

1)  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где ТФА - трифторацетат анион, D - phen, ГМФА, ТБФ, ДМСО, ДМФА, БТА ( $n=2, x=1$ ), ДФГА ( $n=1, x=2$ ), ТФФО, dipy, ( $n=2, x=3$ ); 2)  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot n\text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где Тол - толуилат анион, D – ДМФА, БТА, ТФФО, ГМФА ( $n=1, x=2$ ); ПП, dipy, phen ( $n=1, x=0$ ) и  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3]_2 2\text{D}$ , где D – ДФГА; 3)  $[\text{Eu}(\text{Кор})_3]_n$  и  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где Кор - циннамат анион, D - phen, dipy  $n=2, x=1$ ; БТА, ДМФА,  $n=2, x=0$ ; ГМФА, ДФГА  $n=1, x=2$ ; ТФФО  $n=1, x=1$ .

Показано, что термическое разложение синтезированных комплексных соединений европия на воздухе протекает в две-три стадии. В интервале



температур 90-250°C происходит потеря молекул воды, связанных в комплекс. Процесс дегидратации сопровождается термическими эффектами. Далее при нагревании карбоксилатов европия идет постоянная убыль массы, связанная с потерей как молекул нейтральных лигандов, так и карбоксилат иона. Конечным продуктом термического разложения всех разнолигандных карбоксилатов европия является оксид европия (III).

Проведенный термогравиметрический анализ исследуемых комплексов показал, что при переходе от разнолигандных трифторацетатов европия к толуилатам и циннаматам европия термическая устойчивость соединений повышается.

На основании данных ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа сделан вывод о способе координации аниона кислоты и нейтральных лигандов редкоземельным ионом в исследуемых соединениях. В ИК спектрах комплексов европия с трифторуксусной кислотой отчетливо проявляются две группы полос поглощения ( $1700-1600\text{ см}^{-1}$  и  $1480-1440\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующие о наличии различно координированных анионов трифторуксусной кислоты.

Интенсивные полосы в области  $1700-1600\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  мостиковых ТФА групп. Низкочастотная составляющая во второй группе полос поглощения ( $1480-1440\text{ см}^{-1}$ ) принадлежит к колебаниям одиночной связи С-О.

Полоса выше  $1700\text{ см}^{-1}$ , в случае трифторацетата европия с 2,2'-дипиридиллом относится к валентным колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$  монодентатно координированного ТФА-аниона.

В ИК спектрах большинства толуилатов и циннаматов европия появляются полосы в области  $1630-1640$ ,  $1580-1510$  и  $1400-1420\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о бидентатной координации карбоксильной группы к иону  $\text{Eu}^{3+}$ .

Для соединений  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3]_2 \cdot 2\text{БТА}$  и  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{ТФФО}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наличие полосы средней интенсивности в области  $1676\text{--}1679\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о монодентатной координации толуилат-иона к европию (III).

Координация молекул нейтральных лигандов к атому европия в полученных комплексах осуществляется через атомы функциональных групп, о чем свидетельствует появление в ИК спектрах и спектрах поглощения дополнительных полос *dipy*, *phen*, ДМФА, ДМСО, ПП, ДФГА, БТА, ТФФО, ГМФА.

Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры островного, димерного и полимерного строения для полученных комплексных соединений. Обнаружено, что соединения  $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{dipy}$  и  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют островную структуру.

Структура соединения  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющего максимальную интенсивность люминесценции среди трифторацетатов европия, построена из обособленных молекул указанного состава, объединенных в трехмерный каркас Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. Четыре атома азота двух молекул фенантролина со средним расстоянием  $\text{Eu-N} = 2,635\text{ \AA}$ , четыре атома кислорода одного бидентантного и двух монодентантных ацидолигандов со средним расстоянием  $\text{Eu-O} = 2,511\text{ \AA}$  и кислород молекулы воды с расстоянием  $\text{Eu-O} = 2,337\text{ \AA}$  выстраивают вокруг европия девятивершинник состава  $[\text{EuN}_4\text{O}_4\text{O}_w]$  близкий к искаженной четырехгранной призме с центрированной гранью.

Основу кристаллической структуры соединения  $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{dipy}$  составляют обособленные комплексы состава  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и отдельные группы дипиридила. Ион  $\text{Eu}^{3+}$  координирует три атома кислорода трех монодентатных трифторацетатных лигандов, два атома азота молекулы дипиридила и три атома кислорода молекул воды. Таким образом, координационный полиэдр европия состава  $[\text{EuO}_6\text{N}_2]$  представлен искаженной квадратной антипризмой с переломленными квадратными

гранями. Вторая молекула *dipy* непосредственно некоординирована центральным ионом и располагается между двумя другими молекулами дипиридила соседних комплексов, образуя своеобразный “сэндвич”. Наличие в структуре  $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{dipy}$  некоординированной молекулы дипиридила резко ослабляет эффективность переноса энергии на люминесцирующий центр и приводит к уменьшению интенсивности люминесценции иона европия.

Рентгеноструктурное исследование разнолигандных толуилатов европия обнаружило их димерное строение. Координационный полиэдр  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3]_2 \cdot 2\text{ДФГА}$  и  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{dipy}]_2$  представлен искаженной квадратной антипризмой с переломленными квадратными гранями. В  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{dipy}]_2$  каждый ион европия координирует шесть атомов кислорода: два атома кислорода от бидентатного и четыре атома кислорода от мостикового карбоксилат иона; два атома азота молекулы дипиридила. Основу кристаллической структуры  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3]_2 \cdot 2\text{ДФГА}$  составляют островные двудерные комплексы состава  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3]_2$  и обособленные молекулы дифенилгуанидина. Толуилат-ионы, координированные атомами европия centrosymmetric двудерного комплекса, выполняют разные функции построения структуры: четыре из них бидентатные, две мостиковые.

Рентгеноструктурное исследование безводного циннамата европия установило его полимерное строение. Координационный полиэдр  $[\text{Eu}(\text{Кор})_3]_n$  представлен треугольной антипризмой, к.ч.=6. Одно основание трехгранной призмы значительно увеличено за счет близости соседнего в цепи европия. Структура полимера цепочечная. В  $[\text{Eu}(\text{Кор})_3]_n$  каждый ион европия координирует три атома кислорода от мостикового карбоксилат иона.

Исследование циннаматов европия методами электронно-сканирующей (ЭСМ) и атомно-силовой микроскопии (АЭМ) показало, что соединения  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot \text{TFFO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  состоят из пластинчатых либо игольчатых кристаллов прямоугольной формы размерами от 0,1 до 15 мкм. На атомно-силовом микроскопе дополнительно видна их блочная

подструктура из нанокристаллитов с треугольными и прямоугольными гранями, которые составляют вместе слои. Согласно ЭСМ  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot \text{ДФГА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  состоит из бесформенных частиц размерами  $\sim 10$  мкм. Эти частицы в свою очередь составлены из более мелких частиц, имеющих размеры  $\sim 0,5$  мкм.

Для ряда трифторацетатов европия (таб.1) наблюдается интересная особенность - температурное разгорание люминесценции при переходе от 77К к 300К (табл.1).

Анализ спектров диффузного отражения трифторацетатов европия показал увеличение поглощения трифторацетат-аниона при комнатной температуре, что способствует более эффективному переносу энергии с уровней

Таблица 1.

Значения интенсивности люминесценции ( $I_{\text{отн.}}$ ) при 77К и 300К  
разнолигандных трифторацетатов европия

Соединение	I (77К)	I (300К)
$[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$	16,7	100
$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	43,3,	100
$[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{dipy}$	74,1	100

трифторуксусной кислоты на уровне европия и интенсификации люминесценции при комнатной температуре.

Четвертая глава посвящена изучению люминесценции и фотохимического поведения разнолигандных карбоксилатов европия.

#### 4.1. Механизм переноса энергии в разнолигандных карбоксилатах европия

Разнолигандные соединения европия с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами обладают люминесценцией красного цвета, как при

комнатной температуре, так и при 77К. Анализ спектров люминесценции (рис.1) исследуемых соединений позволил разделить их на две группы.

В спектрах люминесценции соединений первого типа наиболее интенсивны полосы, относящиеся к электродипольному  $^5D_0-^7F_2$  переходу, что характерно для большинства люминесцирующих соединений европия. В спектрах люминесценции соединений второго типа довольно интенсивными являются полосы магнитодипольного  $^5D_0-^7F_1$  перехода (580-590 нм). Так, для большинства координационных соединений, содержащих заместители с сильным отрицательным эффектом ( $-CF_3$ ) интенсивность магнитодипольного  $^5D_0-^7F_1$  перехода сопоставима или в 2 раза ниже интенсивности электродипольного  $^5D_0-^7F_2$  перехода.

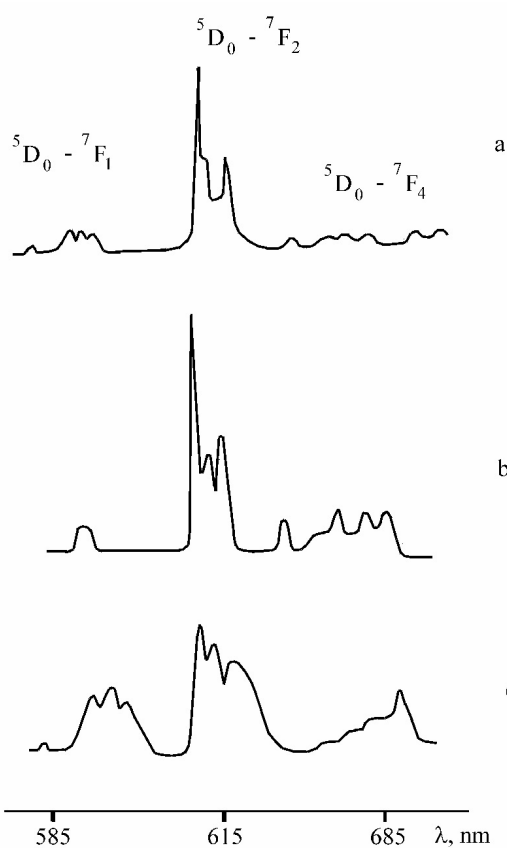


Рис.1. Спектры люминесценции (77К) комплексов европия:  
 а- $[Eu(Тол)_3 \cdot dipu]_2$ ,  
 б-  $Eu(Кор)_3 \cdot 2phen \cdot H_2O$ ,  
 с- $Eu(ТФА)_3 \cdot ДФА \cdot 2 H_2O$

Спектры люминесценции координационных соединений структурированы, количество полос соответственно равно трем для  $^5D_0-^7F_1$  и четырем – шести для  $^5D_0-^7F_2$  переходов. Обнаружено увеличение интенсивности люминесценции европия при переходе от гидратов к комплексным соединениям с нейтральными лигандами для трифторацетатов и толуилатов европия. Для толуилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом характерно максимальное значение интенсивности люминесценции, обусловленное наличием более

развитой  $\pi$ -сопряженной системой нейтральных молекул и отсутствием молекул воды в координационной сфере комплекса.

В случае синтезированных циннаматов европия интенсивность люминесценции наибольшая для безводного циннамата европия, имеющего полимерное строение. При замене нейтральных лигандов интенсивность люминесценции европия изменяется несущественно.

Анализ спектров возбуждения люминесценции разнолигандных трифторацетатов и толуилатов европия показал присутствие полос  $\pi\pi^*$  и  $n\pi^*$  переходов карбоновой кислоты и нейтрального лиганда. В спектрах циннаматов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами интенсивность полосы  $n\pi^*$  перехода коричной кислоты незначительна, при этом присутствуют полосы переходов с участием неподеленных пар электронов нейтральных лигандов. Исходя из полученных данных можно утверждать о передаче энергии возбуждения в циннаматах европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами только с уровней нейтрального лиганда на резонансные уровни Eu (III). В разнолигандных трифторацетатах и толуилатах европия, обладающих максимальной интенсивностью люминесценции, передача энергии осуществляется одновременно с уровней кислоты и нейтрального лиганда.

#### 4.2. Взаимосвязь зарядового состояния $\text{Eu}^{3+}$ и люминесцентно-спектроскопических параметров карбоксилатов европия

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучено электронное строение разнолигандных карбоксилатов европия и рассмотрено распределение интенсивностей полос в спектрах люминесценции исследуемых рядов соединений европия. В табл. 2 приведены люминесцентные характеристики и энергии связывания внутренних электронов. Данные РЭС позволили изучить изменение зарядового состояния центрального атома европия в исследуемых комплексах европия.

Установлено, что в синтезированных гомологических рядах карбоксилатов европия при переходе от гидратов к разнолигандным соединениям с нейтральными лигандами энергии связи  $\text{Eu } 4d_{5/2}$  электронов уменьшаются, свидетельствуя о донировании электронной плотности с нейтральных лигандов на ион европия.

Проведен анализ изменения величин штарковского расщепления  ${}^7F_1$  уровня  $\text{Eu}^{3+}$  в исследуемых комплексах европия. Показано, что в однотипных рядах комплексных соединений европия с усилением электронодонорной активности нейтральных молекул происходит последовательное уменьшение величины штарковского расщепления  ${}^7F_1$  уровня (табл. 2), причем минимальные значения величины  $\Delta F_1$  наблюдается в аддуктах с азотсодержащими нейтральными молекулами (dipy, phen).

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  ${}^5D_0$ - ${}^7F_j$  ( $j=1,4$ ) переходов к электродипольному  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  переходу ( $\eta_1, \eta_2$ ) (табл.2).

Обнаружено, что при переходе от гидратов к соединениям с электронодонорными нейтральными лигандами величина  $\eta_1$  увеличивается только для циннаматов европия. Для изученных рядов координационных соединений величина  $\eta_2$  по сравнению с  $\eta_1$  изменяется существенно. При переходе от комплексного соединения  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{ТБФ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  к  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\eta_1$  увеличивается в 2,4 раза, а для толуилатов и циннаматов европия при переходе от  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{ТФФО}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{phen}]_2$  и от  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot \text{ДФГА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  эта величина возрастает в 3,6 и 1,3 раза, соответственно (табл. 2). Согласно данным РЭС для комплексных соединений с высокой интенсивностью  ${}^5D_0$ - ${}^7F_4$  перехода характерно наименьшее значение энергии связи  $\text{Eu } 4d_{5/2}$  (электронная плотность на атоме европия увеличивается).

Люминесцентные характеристики и энергии связи внутренних электронов (эВ) в разнолигандных карбоксилатах европия

Соединение	$\eta_1$	$\eta_2$	$\Delta F_1$	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_0$	Eu 4d <sub>5/2</sub>	N1s	P2p
[Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>	0,45	0,10	40	17248	16	137,5		
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2ТБФ·H <sub>2</sub> O	0,24	0,12	164	17250	14			
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·ДФГА·2H <sub>2</sub> O	0,24	0,15	161	17251	13			
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2ДМФА·H <sub>2</sub> O	0,35	0,17	158	17253	11	137,0	400,5	
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2ТФФО·3H <sub>2</sub> O	0,25	0,19	154	17255	9	136,7		133,2
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2ГМФА·H <sub>2</sub> O	0,25	0,20	149	17256	8			
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2БТА·H <sub>2</sub> O	0,24	0,22	142	17258	6			
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2ДМСО·H <sub>2</sub> O	0,24	0,25	126	17260	4			
[Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·dipy·3H <sub>2</sub> O]dipy	0,27	0,28	90	17262	2	136,3	399,5	
Eu(ТФА) <sub>3</sub> ·2phen·H <sub>2</sub> O	0,24	0,28	72	17263	1	136,3	399,5	
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	0,20	-	200	17228	36	137,3	-	
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·ТФФО] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,14	0,05	161	17230	34	136,8		133,2
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·ГМФА] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,15	0,11	159	17232	32			
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·ПП] <sub>2</sub>	0,20	0,16	157	17235	29			
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·ДМФА] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,14	0,15	155	17241	23			
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·2ДФГА	0,13	0,16	154	17246	18			
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·БТА] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,13	0,16	151	17248	16			
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·dipy] <sub>2</sub>	0,17	0,18	149	17250	14	136,5	399,5	
[Eu(Тол) <sub>3</sub> ·phen] <sub>2</sub>	0,16	0,20	146	17253	11	136,4	399,5	
[Eu(Кор) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	0,10	0,11	21	17237	27	137,3	-	
Eu(Кор) <sub>3</sub> ·ДФГА·2H <sub>2</sub> O	0,20	0,13	120	17246	18	136,8	400,5	
Eu(Кор) <sub>3</sub> ·ТФФО·H <sub>2</sub> O	0,17	0,14	108	17252	12	136,7	-	133,3
Eu(Кор) <sub>3</sub> ·2dipy·H <sub>2</sub> O	0,18	0,17	86	17256	8	136,6	399,5	
Eu(Кор) <sub>3</sub> ·2БТА	0,15	0,18	80	17257	7			
Eu(Кор) <sub>3</sub> ·2phen·H <sub>2</sub> O	0,16	0,20	73	17259	5	136,4	399,5	



Таким образом, данные рентгеноэлектронной и люминесцентной спектроскопии показывают, что величины расщепления магнитно-дипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  перехода ( $\Delta F_1$ ), соотношений полос люминесценции и зарядовое состояние центрального атома европия взаимосвязаны: в однотипных рядах разнолигандных карбоксилатов европия с увеличением электронной плотности на атоме европия (увеличение ковалентности связи Eu–Lig) уменьшается величина штарковского расщепления  ${}^7F_1$  уровня и увеличивается интенсивность электродипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_4$  перехода ( $\eta_2$ ).

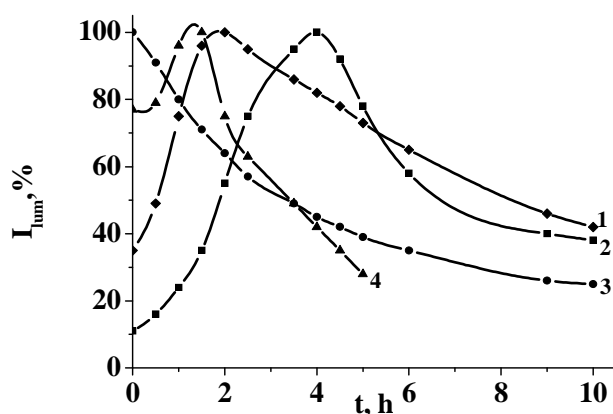
#### 4.3. Фотохимическое поведение карбоксилатов европия, влияние нейтрального лиганда на эффективность фотодеструкции комплексов

Методом стационарного фотолиза исследовано влияние длительности УФ облучения на флуоресцентные свойства полученных разнолигандных карбоксилатов европия с азот- и фосфорсодержащими лигандами. Впервые было обнаружено, что при фотолизе карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем интенсивность люминесценции не уменьшается, а наблюдается разгорание люминесценции европия в 1,5-5 раз в зависимости от состава и строения комплексных соединений (рис.2). При этом в спектрах люминесценции исследуемых соединений наблюдается заметное перераспределение интенсивностей отдельных линий, а также наблюдаются значительные изменения в тонкой структуре расщепления магнитнодипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  и электродипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  уровней.

Дополнительная информация о процессах, происходящих при фотолизе комплексных соединений европия, была получена методом ЭПР спектроскопии. В спектрах ЭПР разнолигандных карбоксилатов европия присутствует линия с шириной  $\Delta H > 100$  Гаусс и дополнительная узкая линия шириной  $\sim 10$  Гаусс (рис.3).

Широкая линия может быть отнесена к ионам  $\text{Eu}^{2+}$ , находящимся в соединении в качестве ионов с нестехиометрической валентностью. Узкая

а



б

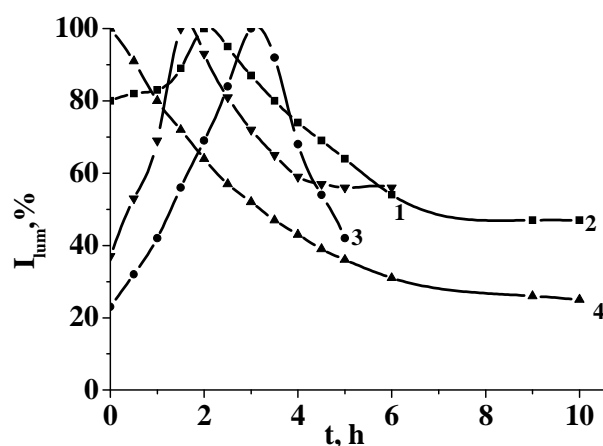


Рис.2. Зависимость интенсивности люминесценции европия от времени облучения УФ светом: **а** - 1-Eu(Кор)<sub>3</sub>·2dipy·H<sub>2</sub>O, 2-[Eu(ТФА)<sub>3</sub>·dipy·3H<sub>2</sub>O]dipy, 3-Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·phen, 4-[Eu(Тол)<sub>3</sub>·dipy]<sub>2</sub>; **б**-1-Eu(Кор)<sub>3</sub>·2phen·H<sub>2</sub>O, 2-[Eu(Тол)<sub>3</sub>·phen]<sub>2</sub>, 3-Eu(ТФА)<sub>3</sub>·2phen·H<sub>2</sub>O, 4- Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·phen

линия с  $g = 2.0038$  по своему положению и ширине типична для спектров ЭПР свободных радикалов. В молекуле 1,10- фенантролина имеется две сравнимые по энергии низколежащие  $\pi^*$  орбитали ( $a_2(\chi)$  и  $b_1(\psi)$ ), способные играть роль акцепторов избыточного отрицательного заряда молекулы. В отличие от молекулы 1,10-фенантролина, квантово- механические расчеты 2,2'-дипиридила показали наличие в ней только одной низколежащей незанятой МО с симметрией  $b_1$ .

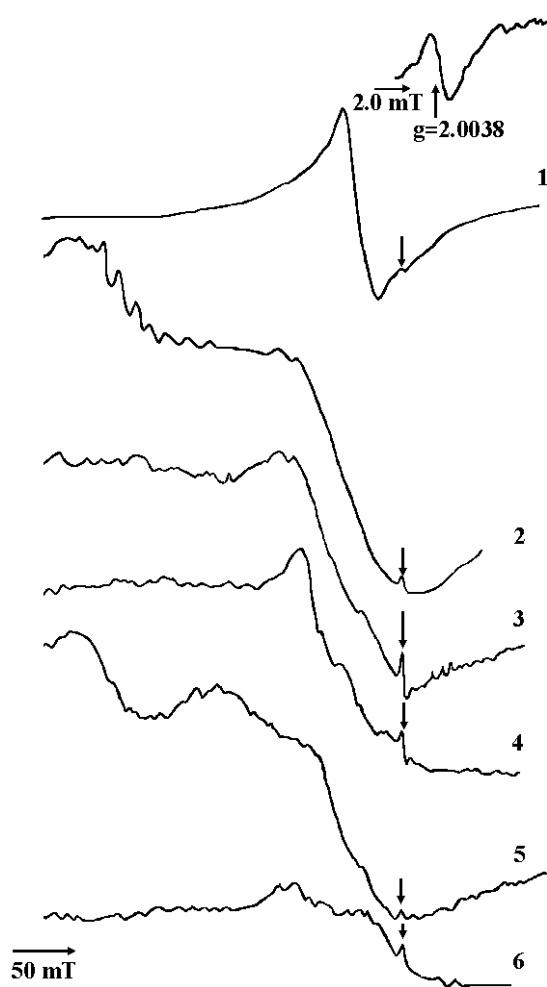


Рис. 3. Спектр ЭПР соединений европия (необл.):

- 1-  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- 2-  $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \text{dipy}$ ,
- 3-  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{phen}]_2$ ,
- 4-  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{dipy}]_2$ ,
- 5-  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- 6-  $\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Наблюдаемое разгорание интенсивности люминесценции комплексов европия симбатно увеличению содержания анион радикала дипиридила и фенантролина. По-видимому, при облучении соединений УФ светом электроны с ионов  $\text{Eu}^{2+}$  переходят на молекулу нейтрального лиганда, тем самым, увеличивая концентрацию анион радикала. При этом увеличивается количество ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в возбужденном состоянии, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Таким образом, нами установлено, что эффективность разгорания люминесценции комплексов европия симбатна увеличению содержания анион радикала 2,2'- дипиридила и 1,10-фенантролина.

В пятой главе изложены результаты исследования фотолиза полимерных материалов, содержащих люминесцирующие соединения европия и органический люминофор.

Получены светотрансформирующие полимерные материалы на основе ПЭВД, содержащие синтезированные комплексные соединения европия (III) и антраниловую кислоту состава  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{D}]_2 + \text{АНТ}$  и  $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ , где L - ТФА, Кор; D - phen, dipy, АНТ - антраниловая кислота обладающие интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 400-700 нм.

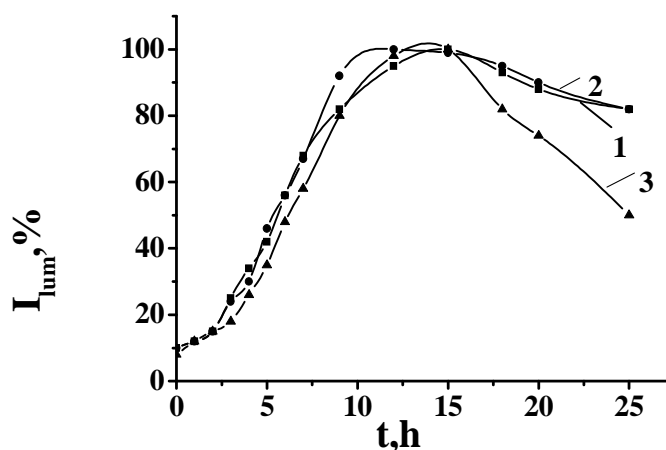
Приведены результаты исследования дисперсности и распределения частиц люминофоров композиций  $[\text{Eu}(\text{Тол})_3 \cdot \text{D}]_2 + \text{АНТ}$  и  $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$  в полимерной матрице. Установлено, что распределение частиц люминофоров имеет гетерофазный характер, т.е. наблюдается люминесценция отдельных частиц компонентов. Увеличение содержания антраниловой кислоты в композиции приводит к уменьшению степени дисперсности частиц соединений европия в ПЭВД. Люминесцирующие частицы в полиэтилене имеют средний размер 5-10 мкм.

Впервые охарактеризовано фотохимическое поведение полимерных материалов, содержащих совместно разнолигандные карбоксилаты европия и антраниловую кислоту. Установлено, что при УФ - облучении композиций на основе карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и антраниловой кислоты наблюдается сенсбилизация люминесценции как иона европия, так и антраниловой кислоты (рис. 5). Так, при облучении данных композиций (мольное соотношение 1:0,5-3) в течение 15 часов интенсивность люминесценции европия (III) увеличилась на 70-90%. Интенсивность антраниловой кислоты за это же время возросла на 20-50%.

Увеличение содержания антраниловой кислоты в композиции (мольное соотношение компонентов 1:6) приводит к уменьшению ее интенсивности люминесценции при фотолизе.

При облучении УФ светом полимерных материалов, содержащих карбоксилаты европия с 2,2'-дипиридиллом и антраниловую кислоту (мольное соотношение 1:0,5-3) интенсивность люминесценции иона

Eu



АНТ

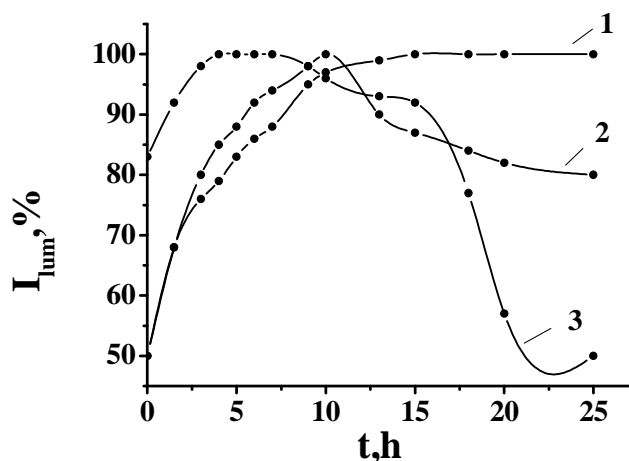
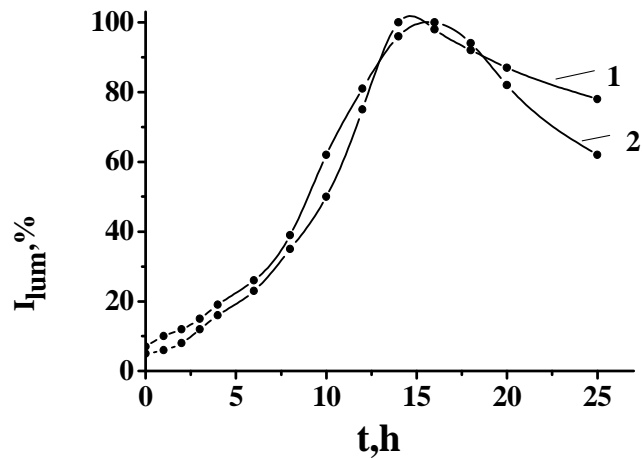


Рис.5. Зависимость интенсивности люминесценции композиций  $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$  в ПЭВД от времени облучения УФ светом: **1** - мольное соотношение 1:05; **2** - мольное соотношение 1:3; **3** - мольное соотношение 1:6

европия увеличивается на 25-90 %. Интенсивность люминесценции АНТ при этом уменьшается (рис. 6).

Эффективность разгорания люминесценции иона европия в разнолигандных карбоксилатах симбатна увеличению содержания анион радикала 2,2'- дипиридила и 1,10-фенантролина. Проведенный анализ спектров поглощения показывает, что синглетные уровни 1,10-

Eu



АНТ

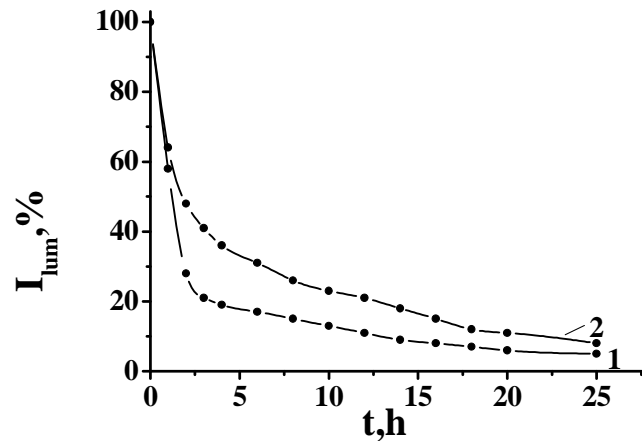


Рис.6. Зависимость интенсивности люминесценции композиций  $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{dipy} + \text{АНТ}$  в ПЭВД от времени облучения УФ светом: **1** - мольное соотношение 1:0,5; **2** - мольное соотношение 1:3

фенантролина расположены выше синглетных уровней антралиловой кислоты

Таким образом, обнаруженную сенсбилизацию люминесценции антралиловой кислоты можно объяснить эффективным переносом энергии с уровней генерированного анион-радикала фенантролина на уровни антралиловой кислоты при фотолизе.

## ВЫВОДЫ.

1. Впервые синтезировано несколько групп разнолигандных соединений: трифторацетаты, толуилаты и циннаматы европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Изучено их строение, термические, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства. Установлено, что термическая устойчивость разнолигандных карбоксилатов европия повышается в ряду трифторацетат < толуилат < циннамат.
2. Определены кристаллические структуры разнолигандных соединений европия островного, димерного и полимерного строения. Максимальной интенсивностью флуоресценции обладает трифторацетат европия с двумя координированными молекулами 1,10-фенантролина  $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , наличие в структуре  $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot \text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{dipy}$  некоординированной молекулы дипиридила резко ослабляет эффективность переноса энергии на люминесцирующий центр и приводит к тушению люминесценции.
3. Методом рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализа установлено, что в трифторацетатах и толуилатах европия реализуется бидентатная и монодентатная координация кислотного остатка; в циннаматах европия только бидентатная координация.
4. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии обнаружено, что при координации нейтральных лигандов донорным атомом азота, наблюдается увеличение электронной плотности на атоме  $\text{Eu}^{3+}$ . В однотипных группах соединений с приращением электронной плотности на атоме европия уменьшается величина штарковского расщепления уровня  ${}^7\text{F}_1$  (увеличение ковалентности связи металл-лиганд) и возрастает относительная интенсивность электродипольного  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$  перехода.
5. Установлено, что в разнолигандных толуилатах и трифторацетатах европия, обладающих максимальной интенсивностью люминесценции, передача энергии возбуждения на уровни европия осуществляется с уровней кислоты и нейтрального лиганда. В разнолигандных циннаматах европия - только с уровней нейтрального лиганда.

6. Впервые обнаружено, что в карбоксилатах европия с азотсодержащими нейтральными лигандами наблюдается разгорание интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  при воздействии УФ-светом. На основании данных ЭПР - спектроскопии установлено, что разгорание интенсивности люминесценции соединений симбатно увеличению содержания анион-радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина.

7. Получены светотрансформирующие полимерные материалы на основе синтезированных комплексных соединений европия (III), антраниловой кислоты и ПЭВД, обладающие интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 400-700 нм. Методом флуоресцентной микроскопии показано, что люминесцирующие частицы в полиэтилене имеют средний размер 5-10 мкм. Фотолиз полученных композиций приводит к разгоранию фотолюминесценции комплекса европия и антраниловой кислоты.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. Комплексные соединения европия с трифторуксусной кислотой // Журн. неорганической химии. - 1999. - Т. 44, № 3. - С. 432-435.
2. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. Спектрально-люминесцентные свойства соединений европия с трифторуксусной кислотой // Журн. неорганической химии. - 1999. - Т. 44, № 10. - С. 1679-1681.
3. 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 // Координационная химия. - 2001. - Т.27, №7. - С. 551-554.
4. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Шапкин Н.П. Разнолигандные комплексные соединения европия с толуиловой кислотой // Координационная химия. - 2001. - Т.27, №7. - С. 555-560.



5. Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Kuryavyi V.G., Karasev V.E. ESR and luminescence spectral properties of europium compounds with trifluoroacetic acid // *EPR in the 21st Century*, Ed.: A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta. - 2002. - P. 276-281.
6. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. Флуоресцентные свойства разнолигандных карбоксилатов европия // *Журн. неорган. химии.* - 2006. - Т.51, №3. - С.505-509.
7. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Курявый В.Г., Карасев В.Е. Морфологическое строение и дисперсность люминесцирующих разнолигандных циннаматов европия // *Журн. общ. химии.* - 2006. - Т. 76, № 7. - С. 1061-1064.
8. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Курявый В.Г., Карасев В.Е. Фотохимические свойства разнолигандных карбоксилатов европия // *Журн. физ. химии.* - 2007. - Т.81, № 7. - С.1302-1306.
9. 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.
10. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е. Люминесцентные свойства полиэтиленовых пленок с добавками люминофоров на основе соединений европия // *Журн. физ. химии.* - 2008. - Т.82, №11. - С.2160-2163.
11. Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е. Кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства трифторацетата европия с дипиридилем // *Журн. неорган. химии.* - 2008. - Т.53, № 4. - С.654-659.