

УДК 546.65:547.836.3:535.37

## НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2011 г. Д. В. Колечко, Ф. А. Колоколов, А. И. Офлиди, А. А. Пикула,  
В. Т. Панюшкин, И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко

Представлено академиком В.И. Минкиным 10.05.2011 г.

Поступило 07.07.2011 г.

Получение люминесцирующих в видимой области спектра комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами привлекает к себе значительное внимание благодаря их использованию в системах отображения информации и энергосберегающих технологиях [1]. Это обусловлено тем, что люминесцирующие комплексы лантаноидов являются фосфоресцентными люминофорами, а их лиганды, находящиеся в возбужденном триплетном состоянии, передают энергию иону лантаноида, которая испускается с его излучающего уровня, а не с уровня лиганда. Благодаря этому полюсы испускания таких соединений интенсивнее и гораздо уже (до 10 нм), чем у органических люминофоров, что позволяет получать “чистые” цвета.

В работах [2, 3] было показано, что введение в состав комплексных соединений лантаноидов нейтральных лигандов — гетероциклических диминнов (2,2-дипиридила, 1,10-фенантролина и др.) приводит к увеличению их квантового выхода люминесценции. Например, при введении 1,10-фенантролина в состав ароматических карбоксилатов (бензоатов, салицилатов, нитробензоатов и т.д.) европия и тербия интенсивность люминесценции возрастала на порядок.

Авторы связывают это с вытеснением молекул воды из координационной сферы и с участием нейтральных лигандов в механизме передачи энергии возбуждения иону лантаноида. Однако при синтезе смешанно-лигандных комплексных соединений лантаноидов, содержащих в качестве одного из лигандов гетероароматические основания, достаточно сложно контролировать состав и свойства комплексов из-за слабой координирующей способности атомов азота с ионами лантано-

идов. Поэтому можно ожидать, что комплексные соединения лантаноидов с гетероароматическими основаниями, имеющими карбоксильные группы, будут обладать высокой устойчивостью, простотой получения и высокими квантовыми выходами люминесценции. Оказалось, что до настоящего времени синтез таких комплексов в литературе не описан.

В этой работе впервые получен ряд новых координационных соединений некоторых лантаноидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбонической кислотой, определены их характеристики и люминесцентные свойства.

1,10-Фенантролин-2,9-дикарбоническая кислота ( $H_2Phdic$ ) была получена из неocupроина по методике, описанной в работе [4]. Ее идентифицировали методами ИК-,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии.

Комплексные соединения  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбонической кислотой синтезировали из водно-спиртовых растворов, содержащих ацетат лантаноида и лиганд в мольном соотношении  $Ln : H_2Phdic = 1 : 3$  при pH 6. Полученные комплексы представляют собой устойчивые на воздухе светло-желтые вещества, состав которых отвечает общей формуле  $Ln_2(Phdic)_3 \cdot 2H_2O$  (табл. 1).

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 1), до  $140^\circ C$  присутствует незначительный *эндо*-эффект, который соответствует отщеплению молекул внутрисферной воды (согласно потере массы — двух молекул). Затем наблюдается область термостабильности до  $400^\circ C$ , после чего при  $450^\circ C$  наблюдается *экзо*-эффект, соответствующий термической деструкции комплексного соединения. Остаточная масса соответствует оксиду лантаноида и подтверждает предполагаемый состав.

Для определения способа координации 1,10-фенантролин-2,9-дикарбонической кислоты с ионами лантаноидов были сопоставлены ИК-спектры лиганда и полученных комплексных соединений

Кубанский государственный университет,  
Краснодар

Южный научный центр  
Российской Академии наук, Ростов-на-Дону

**Таблица 1.** Данные элементного анализа полученных комплексных соединений

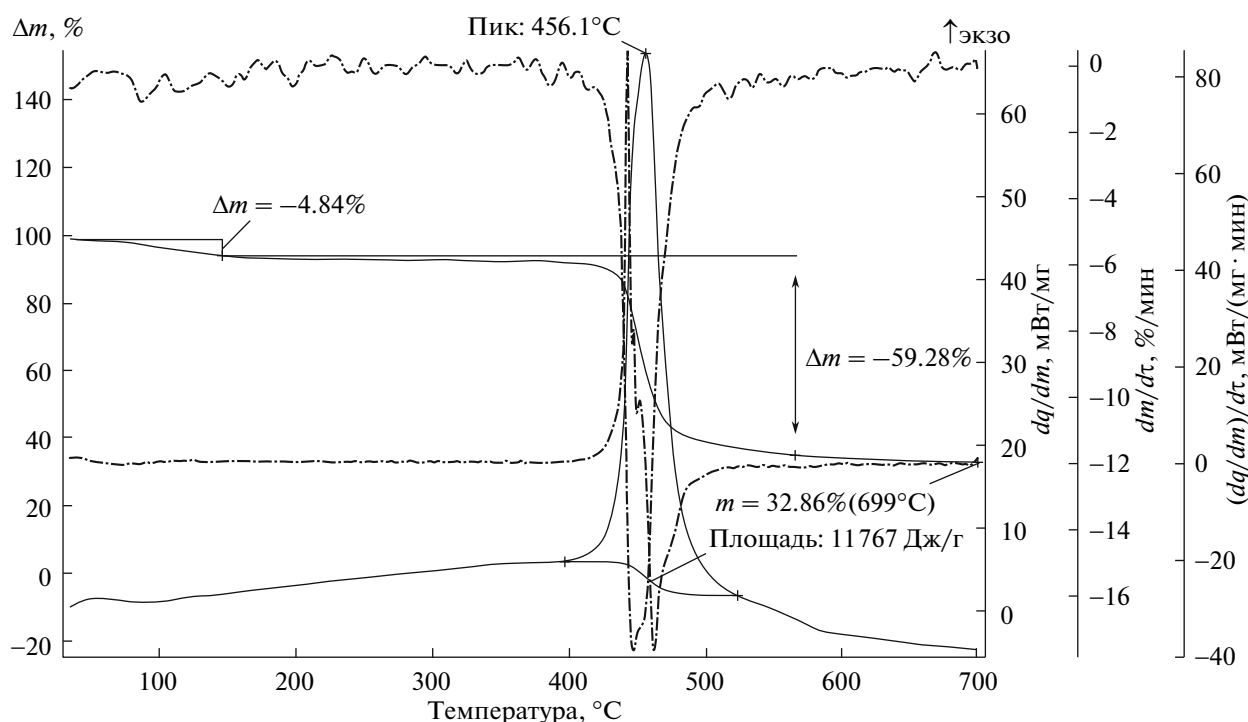
Соединение	Выход, %	Брутто-формула	Элементный анализ (найдено/вычислено), %			
			Ln	C	N	H <sub>2</sub> O
Eu <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	68	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Eu <sub>2</sub>	26.24/26.57	43.51/44.06	7.25/7.34	3.55/3.15
Tb <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	74	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Tb <sub>2</sub>	27.11/27.45	43.02/43.53	7.19/7.25	3.52/3.11
Dy <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	51	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub>	27.47/27.90	42.73/43.26	7.14/7.21	3.51/3.09
Sm <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	82	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Sm <sub>2</sub>	26.03/26.36	43.76/44.18	7.26/7.36	3.56/3.16
Gd <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	54	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Gd <sub>2</sub>	26.77/27.24	42.95/43.66	7.16/7.28	3.52/3.12

**Таблица 2.** Отнесение характеристических полос в ИК-спектрах H<sub>2</sub>Phdic и ее комплексных соединений с лантаноидами

Отнесение полос	Волновое число, см <sup>-1</sup>					
	H <sub>2</sub> Phdic	Gd <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> (Phdic) <sub>3</sub>
v(O—H)	3650–2670	3650–2640	3600–3000	3650–2700	3650–2800	3640–2700
v(C=O)	1738	—	—	—	—	—
v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	—	1638	1638	1633	1638	1634
v(C <sub>ap</sub> =N)	1454	1458	1463	1463	1457	1463
v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	—	1375	1368	1371	1375	1375
Δv(COO <sup>-</sup> ) = v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) - v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	—	263	270	262	263	259

(табл. 2). В ИК-спектрах комплексных соединений наблюдается исчезновение полос поглощения неионизированных и появление полос по-

глощения ионизированных карбоксильных групп v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) и v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) при 1638 и 1368 см<sup>-1</sup> соответственно, что свидетельствует об участии обеих



**Рис. 1.** Термограмма комплексного соединения Eu<sub>2</sub>(Phdic)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

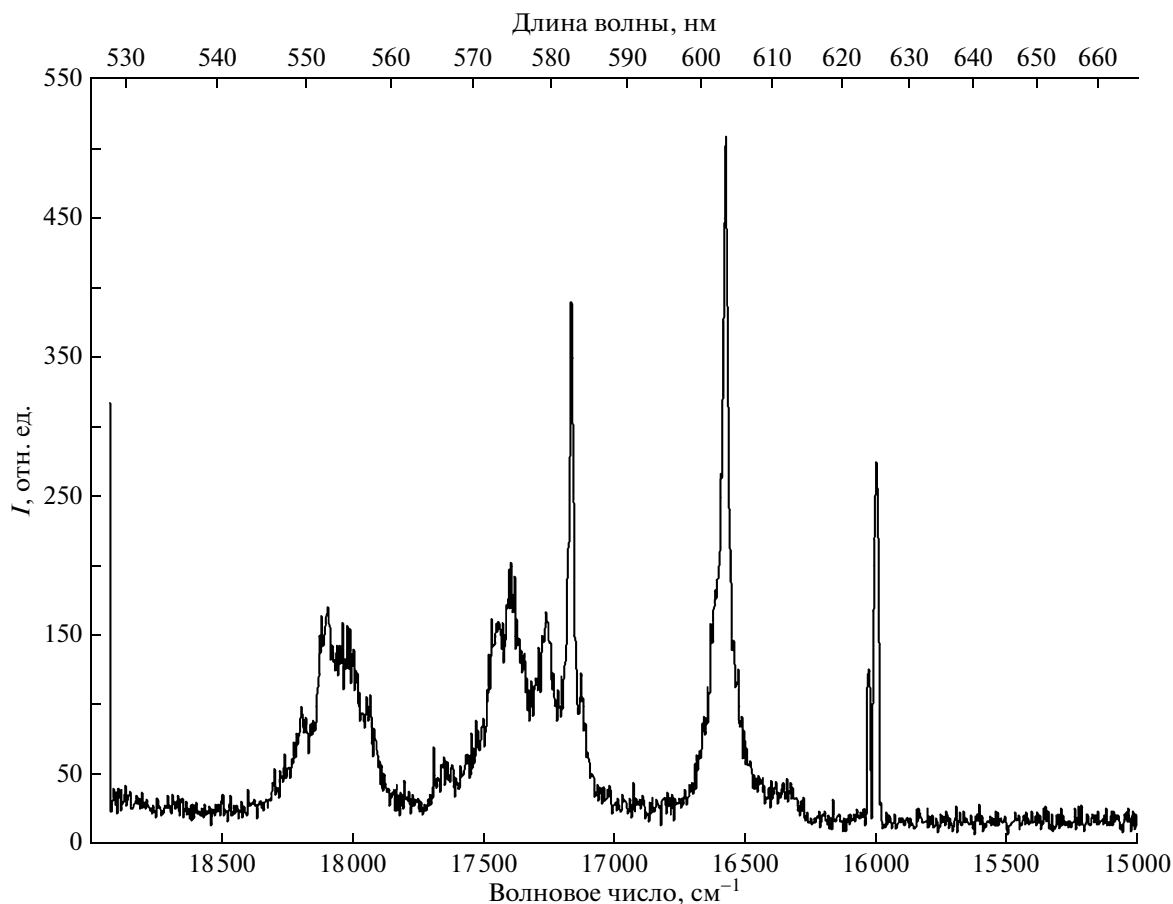


Рис. 2. Спектр люминесценции  $\text{Sm}_2(\text{Phdic})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

карбоксильных групп в координации с ионом металла. Поскольку разница частот асимметричного и симметричного валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы для всех синтезированных комплексных соединений составляет больше  $250 \text{ см}^{-1}$ , то карбоксильные группы 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты координированы с ионами лантаноидов(III) монодентатно [5]. Смещение полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}$  в ароматическом кольце в спектрах комплексов может говорить об участии одного пиридинового атома азота в координации (стерический фактор не позволяет участвовать в координации обоим атомам азота).

Как известно [6], люминесценция комплексов лантаноидов существенно зависит от взаимного расположения энергий триплетного уровня лиганда и излучающего уровня иона лантаноида(III). Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния используют для определения триплетных уровней лигандов [6], так как для иона  $\text{Gd}^{3+}$  ближайший возбужденный терм лежит в УФ-области и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда с возбужденного триплетного уровня на основной синглетный.

Нами была установлена энергия триплетного уровня аниона 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты из спектра фосфоресценции  $\text{Gd}_2(\text{Phdic})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которая равна  $18800 \text{ см}^{-1}$ .

Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда лежал выше излучающего уровня лантаноида на  $1800\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ . Этому условию удовлетворяют комплексные соединения самария и европия, что и было подтверждено экспериментальными данными. Именно у них наблюдается люминесценция, характерная для этих ионов лантаноидов (рис. 2 и 3), причем в случае комплекса европия интегральная интенсивность по сравнению с бензоатом европия, используемым нами для сравнения, в 5.23 раза больше. Штарковское расщепление перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  на два компонента свидетельствует о  $C_{4v}$ -симметрии координационного полиэдра [7].

У комплексов тербия и диспрозия наблюдается лишь люминесценция органического лиганда, что говорит о неэффективной передаче энергии с его триплетного уровня на излучающие уровни лантаноидов.

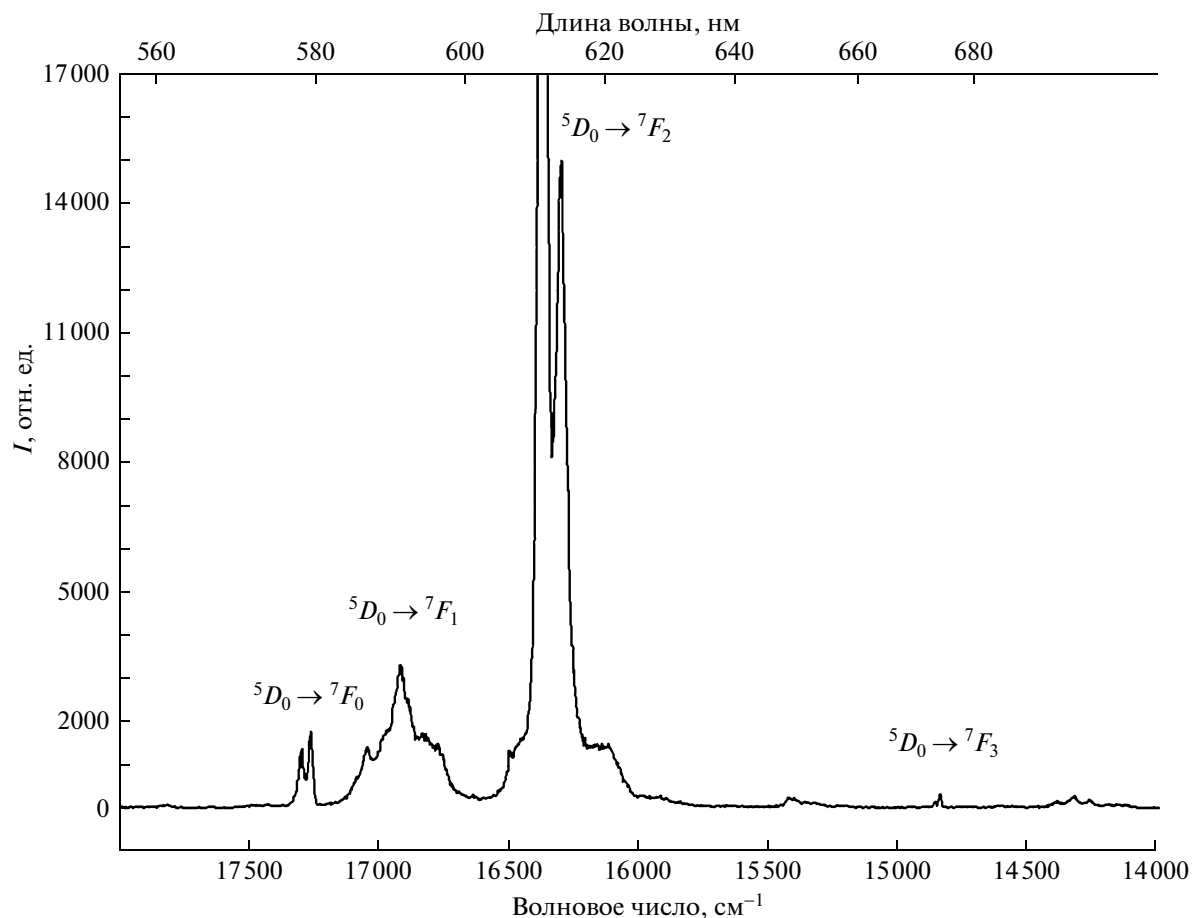


Рис. 3. Спектр люминесценции  $\text{Eu}_2(\text{Phdic})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Исходя из данных по спектрам люминесценции, можно сделать вывод, что из всех полученных комплексных соединений координационное соединение европия можно рекомендовать как перспективный люминесцентный материал.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра ИНФРАЛЮМ ФТ-02. Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе Netzch STA в области  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре SPEX Ramalog (возбуждение излучением азотного лазера с длиной волны  $337\text{ нм}$ ) при комнатной температуре и температуре жидкого азота в диапазоне  $29500\text{--}13000\text{ см}^{-1}$ .

Элементный анализ проводили комплексометрическим титрованием на содержание лантаноида и газоволюметрическим анализом на содержание углерода и азота.

Ацетаты лантаноидов предварительно получали взаимодействием свежесажженных гидроксидов

лантаноидов с ледяной уксусной кислотой. Все используемые реактивы имели квалификацию “х.ч.”.

**Дигидрат 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксилата европия(III).** Из гексагидрата ацетата европия готовили водный раствор с концентрацией  $0.048\text{ моль/л}$ . 1,10-Фенантролин-2,9-дикарбоновую кислоту массой  $0.775\text{ г}$  ( $2.71 \cdot 10^{-3}\text{ моль}$ ) растворяли в  $150\text{ мл}$  спирта. В раствор при перемешивании добавляли гидроксид калия до pH 6, а затем маленькими порциями – раствор соли металла ( $9.03 \cdot 10^{-4}\text{ моль}$ ). Желтовато-белый осадок начинали выпадать при добавлении первой же порции. Осадок фильтровали под вакуумом и сушили в вакуумной печи при  $90^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $20\text{ мм рт. ст.}$

Аналогично синтезировали комплексные соединения  $\text{H}_2\text{Phdic}$  с  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (грант ОХ-01, проект “Кинетика, динамика и механизмы внутримолекулярных перегруппировок  $\eta^1$ -циклополиеновых соединений”), РФФИ (гранты 11-03-00145-а, 09-03-00595-а) и ФЦП “Научные и на-

учно-педагогические кадры инновационной России” (госконтракт № П1292, № 16.740.11.0333).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каткова М.А., Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193–1215.
2. Tsaryuk V., Zhuravlev K., Zolin V., Gawryszewskab P., et al. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2006. V. 177. P. 314–323.
3. Tsaryuk V., Zolin V., Zhuravlev K., et al. // J. Alloys Comp. 2008. V. 451. P. 153–157.
4. Chandler C.J., Deady L.W., Reiss J.A. // J. Heterocycl. Chem. 1981. № 18. P. 600.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 412 с.
6. Latva M. // J. Lumin. 1997. V. 75. P. 149–169.
7. Bauer B.H., Blanc J., Ross D. // Inorg. Chem. 1964. № 5. P. 5125–5131.