

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.65;535.37;541.49

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III), ТЕРБИЯ(III),  
ДИСПРОЗИЯ(III), САМАРИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III)  
С 2-АЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2013 г. А. А. Пикула, Д. В. Колечко, В. Т. Панюшкин, А. И. Офлиди, М. А. Назаренко

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: tonya\_85@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2012 г.

Синтезированы комплексные соединения  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  с 2-ацетилбензойной кислотой ( $\text{HAcbenz}$ ) состава  $\text{LnAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Полученные вещества исследованы методами термогравиметрии, ИК- и люминесцентной спектроскопии. По данным ИК-спектроскопии, комплексобразование  $\text{Acbenz}^-$  с ионами лантаноидов осуществляется за счет бидентатно координированных карбоксильных групп. Согласно результатам термического анализа, при температуре свыше  $140^\circ\text{C}$  комплексы дегидратируются, а при температуре свыше  $250^\circ\text{C}$  начинается их термодеструкция. На основании спектров люминесценции, измеренных при 77 и 300 К, установлено, что интегральная интенсивность люминесценции комплексных соединений  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с *трис*-бензоатами этих металлов больше в 10 и 19 раз соответственно. Наиболее интенсивно люминесцирующий комплекс  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  рекомендуется в качестве перспективного люминесцентного материала.

DOI: 10.7868/S0044457X13070180

Синтез и исследование люминесцирующих координационных соединений лантаноидов — важная задача координационной химии [1–3]. Это обусловлено их потенциальным применением в органических светоизлучающих диодах, оптических покрытиях [3]. В отличие от органических флуоресцирующих люминофоров, в координационных соединениях лантаноидов положение энергии *f*-уровней (термов) мало зависит от воздействия внешних электрических и магнитных полей (при координации различных лигандов), поэтому значения длин волн полос испускания соединений лантаноидов в видимом и инфракрасном диапазонах существенно не изменяются [4]. Интенсивность люминесценции координационных соединений лантаноидов зависит от степени поглощения энергии (электрической или электромагнитной) органической частью комплекса и ее передачи иону лантаноида, поэтому поиск наиболее перспективных люминесцирующих соединений лантаноидов сводится к подбору свойств лигандов, способных поглощать и передавать энергию на ион лантаноида.

Известно [1], что ряд ароматических карбоновых кислот являются практически бесцветными, достаточно устойчивыми и интенсивно фосфоресцируют в синей области видимого диапазона (400–500 нм), т.е. имеют близкое к оптимальному

расположение триплетного уровня. Поэтому целью данной работы были синтез и исследование свойств координационных соединений лантаноидов с 2-ацетилбензойной кислотой.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 2-ацетилбензойную кислоту (Aldrich), перекристаллизованную из воды,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{KOH}$  (ч.д.а.).

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “ИНФРАЛЮМ ФТ-02” в таблетках с  $\text{KBr}$  (разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ ).

Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе Netzch STA в интервале  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона (скорость нагревания  $10\text{ град/мин}$ ).

Спектры люминесценции, кинетики люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометре “Флюорат-02-Панорама” при комнатной температуре и температуре жидкого азота с регистрацией в видимом диапазоне.

Синтез  $\text{LnAcBenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . К навеске 2-ацетилбензойной кислоты массой  $0.1\text{ г}$  ( $0.606\text{ ммоль}$ ) добавляли  $5\text{ мл}$  воды и водный раствор гидроксида калия до  $\text{pH } 5$ , затем к полученной смеси прили-

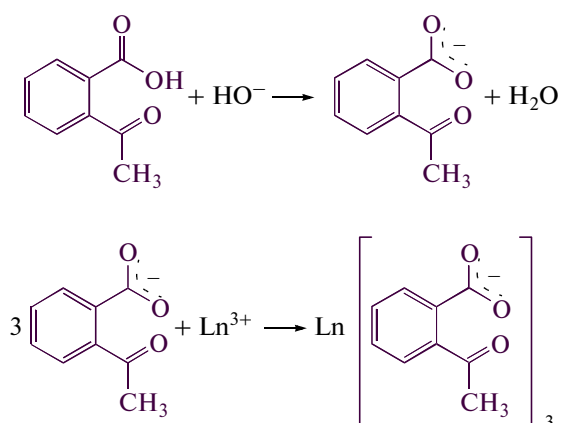
**Таблица 1.** Данные элементного анализа полученных комплексных соединений

Соединение	Выход, %	Брутто-формула	Элементный анализ (найдено/вычислено), %		
			Ln	C	H <sub>2</sub> O
EuAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	65	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>12</sub> Eu	21.76/21.85	46.86/46.63	7.15/7.76
TbAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	70	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>12</sub> Tb	22.32/22.63	46.84/46.17	6.75/7.69
DyAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	76	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>12</sub> Dy	22.84/23.02	46.12/45.93	7.02/7.65
SmAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	71	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>14</sub> Sm	21.52/21.67	47.02/46.74	7.12/7.78
GdAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	68	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>14</sub> Gd	22.04/22.44	46.58/46.28	7.14/7.71

**Таблица 2.** Отнесение характеристических полос в ИК-спектрах 2-ацетилбензойной кислоты и ее комплексных соединений с лантаноидами

Отнесение полос	Волновое число, см <sup>-1</sup>					
	HAcbenz	GdAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	EuAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	TbAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	SmAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	DyAcbenz <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O
ν(O—H)	3260	3400	3400	3400	3400	3400
ν(C=O) <sub>карб</sub>	1729	—	—	—	—	—
ν(C=O) <sub>ацетил</sub>	1702	1702	1702	1702	1702	1702
ν <sub>ас</sub> (COO <sup>-</sup> )	—	1553	1554	1553	1551	1553
ν <sub>с</sub> (COO <sup>-</sup> )	—	1402	1404	1403	1400	1405
Δν(COO <sup>-</sup> ) = ν <sub>ас</sub> (COO <sup>-</sup> ) - ν <sub>с</sub> (COO <sup>-</sup> )	—	151	150	150	151	148

вали раствор хлорида лантаноида (0.202 ммоль). Полученную прозрачную реакционную смесь выпаривали при комнатной температуре до формирования прозрачного кристаллического осадка. Выход 0.098 г (70%). Схема синтеза (Ln = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>):



Содержание лантаноида определяли комплексонометрическим титрованием раствора, полученного после сжигания навески комплекса и растворения образовавшегося оксида лантаноида в соляной кислоте.

Содержание углерода и водорода определяли на CHN-анализаторе Vario EL III. Состав полученных соединений представлен в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным элементного анализа (табл. 1), полученные комплексные соединения имеют состав LnAcbenz<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, где Ln = Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>.

В ИК-спектрах (табл. 2) комплексных соединений наблюдается исчезновение полос поглощения групп C=O неионизированных карбоксильных групп в области 1729 см<sup>-1</sup> и появление полос поглощения симметричных и асимметричных колебаний ионизированных карбоксильных групп COO<sup>-</sup> в области 1400 и 1550 см<sup>-1</sup> соответственно. Отсутствие смещения полосы поглощения ацетильных групп лиганда свидетельствует о неучастии кислорода ацетильной группы лиганда в координации с ионом лантаноида. Разница частот асимметричного и симметричного валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы для синтезированных соединений составляет 150 см<sup>-1</sup>, что позволяет сделать вывод о би-

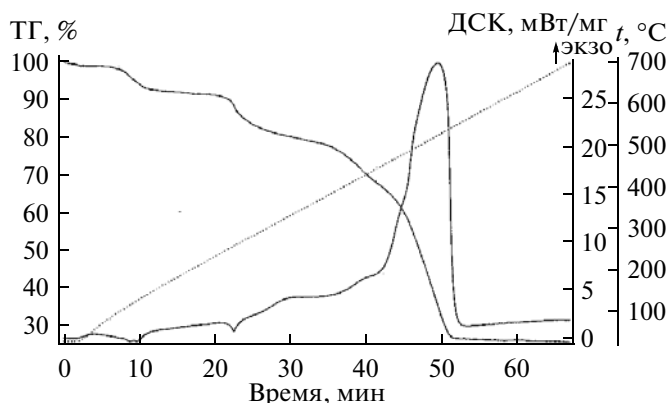


Рис. 1. Термограмма комплексного соединения  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

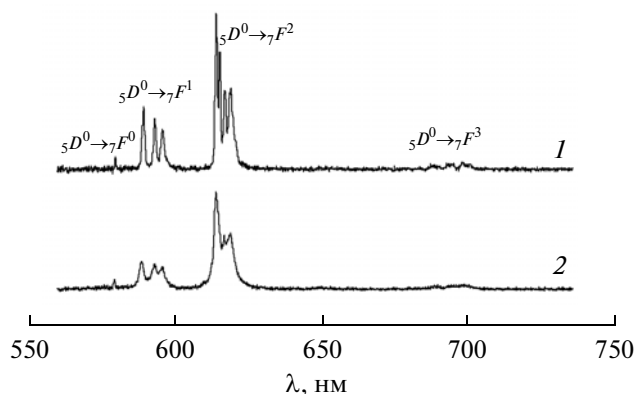


Рис. 3. Спектры люминесценции комплексного соединения  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , записанные при 77 (1) и 298 К (2).

дентатной координации карбоксильных групп с ионами лантаноидов [5, 6].

Для подтверждения состава и получения данных о дегидратации и термической устойчивости синтезированные соединения были исследованы методом термогравиметрического анализа. На рис. 1 представлена термограмма  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , из которой следует, что диапазоне 80–140°C происходит изменение массы 6.75%, что соответствует потере трех молекул воды. В интервале 140–250°C наблюдается область термостабильности. При температуре >250°C происходит термодеструкция комплексов, остаточная масса 26.25% соответствует  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  и подтверждает состав  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

В отличие от изученных нами ранее координационных соединений [7, 8], соли  $\text{KAcBenz}$  и  $\text{GdAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  практически не фосфоресцируют, тем не менее комплексы с европием и тербием интенсивно люминесцируют уже при комнатной температуре (рис. 2, 3). Для определения длины

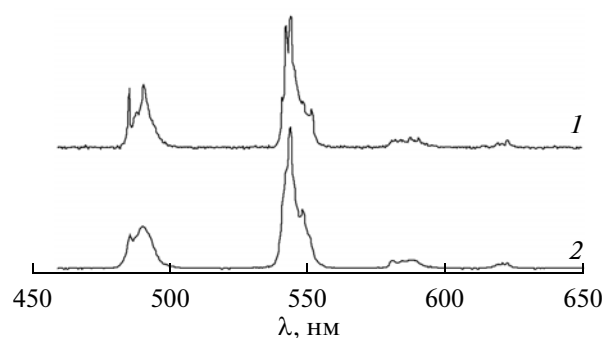


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексного соединения  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , записанные при 77 (1) и 298 К (2).

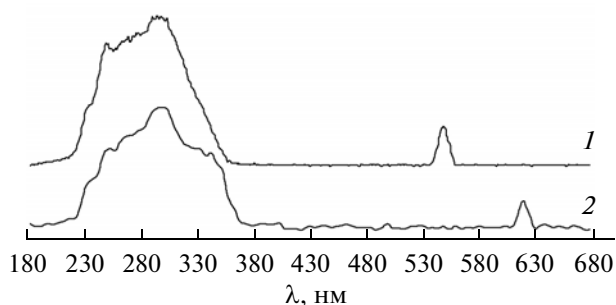


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции комплексных соединений  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2).

волны возбуждения люминесценции нами были записаны спектры возбуждения люминесценции, из которых установлено, что 2-ацетилбензоаты лантаноидов наиболее интенсивно люминесцируют при возбуждении излучением с длиной волны 290 нм (рис. 4).

При снижении температуры интенсивность люминесценции увеличивается, что можно объяснить температурным тушением люминесценции. Люминесценцию  $\text{DyAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SmAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  зарегистрировать не удалось даже при 77 К, что, вероятно, связано со слабым переносом энергии с аниона лиганда на излучающие уровни данных катионов, а также более низкой вероятностью излучающих переходов катионов диспрозия и самария.

Из низкотемпературного спектра  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3) видно, что число компонентов переходов  $^5D_0-^7F_j$  соответствует  $2j + 1$ . На основании этого можно сделать вывод об отсутствии в составе комплекса неэквивалентных центров лю-

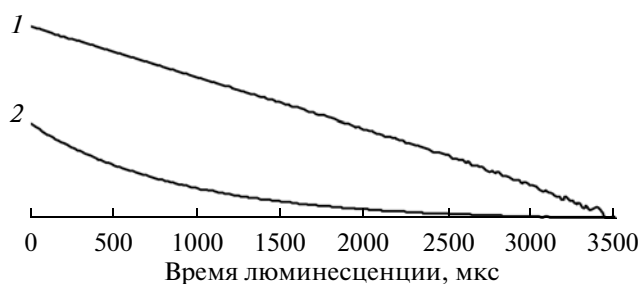


Рис. 5. Спектры кинетики люминесценции комплексного соединения  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 544$  нм.

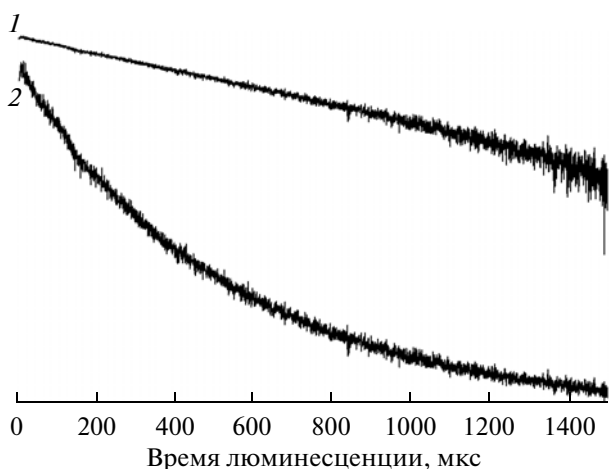


Рис. 6. Спектры кинетики люминесценции комплексного соединения  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 614$  нм.

минесценции и, следовательно, одинаковой координации всех ионов европия в комплексе [4].

На основании спектров кинетики люминесценции (рис. 5, 6) установлено, что зависимость интенсивности от времени люминесценции носит моноэкспоненциальный характер, а время люми-

несценции  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  составляет 520 и 880 мкс соответственно. Интегральная интенсивность люминесценции комплексных соединений  $\text{EuAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с *трис*-бензоатами этих металлов больше в 10 и 19 раз соответственно. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается у  $\text{TbAcbenz}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , что наряду с малым временем люминесценции и термической устойчивостью делает его перспективным люминесцентным материалом [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”, контракты П1292, 16.740.11.0333.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193.
2. Tsaryuk V., Zhuravlev K., Zolin V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2006. V. 177. P. 314.
3. Tsaryuk V., Zolin V., Zhuravlev K. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 451. P. 153.
4. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.
5. Шевченко Л.Л. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 4. С. 456.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
7. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. № 6. С. 28.
8. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Офлиди А.И. и др. // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 762.
9. Пат. 2418032 РФ, МПК С09К011/77(2006.01), С01А017/00(2006.01). Бесцветный фосфоресцирующий люминофор зеленого свечения / Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Офлиди А.И. и др. Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО КубГУ. № 2009143454/05; заявл. 24.11.09; опубл. 10.05.11.