

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III), ЕВРОПИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С *o*-АРИЛБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. А. А. Николаев*, А. Н. Кулясов, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: map_kompass@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 сентября 2020 г.

После доработки 5 ноября 2020 г.

Принято к печати 14 ноября 2020 г.

Координационные соединения тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с *o*-арилбензойными кислотами получены в оптимальных условиях из их натриевых солей. Методами ИК спектроскопии и комплексонометрического титрования установлены их состав и способ координации карбоксилат-анионов. Определены квантовые выходы люминесценции комплексов тербия(III) и европия(III). Комплексы тербия(III) перспективны для применения в органических светодиодах и светопреобразующих покрытиях.

Ключевые слова: лантаниды, *o*-арилбензойные кислоты, комплексные соединения, квантовый выход люминесценции, люминесцентные материалы

DOI: 10.31857/S0044460X21010145

Координационные соединения лантанидов привлекают внимание исследователей как перспективные люминофоры [1, 2] благодаря их уникальной характеристичной люминесценции в узких полосах спектра, а также из-за возможности варьировать их свойства без качественных изменений люминесценции [2, 3]. Эти особенности открывают широкие перспективы для применения координационных соединений лантанидов в различных люминесцентных материалах. Актуален поиск новых люминофоров, обладающих высокими квантовыми выходами люминесценции, с целью их применения в светопреобразующих покрытиях, электролюминесцентных устройствах, люминесцентных метках и сенсорах [1, 3–5].

Координационные соединения тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с 2-феноксibenзойной кислотой (HPhBz), 2-бензоилбензойной кислотой (HBVz) и 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислотой (HClVBz) получены нами при варьировании способов их синтеза с целью достижения максимальной чистоты образцов.

Методика синтеза в этаноле [6, 7] оказалась неэффективной, так как продукты синтеза не выделялись в виде осадков, а при выпаривании растворов досуха они были сильно загрязнены исходной органической кислотой и хлоридом калия.

Вместо этанола в качестве растворителя мы использовали воду [реакция (1)], однако и в этом случае доля примесей составляла 20 мас% и более. В ИК спектрах полученных соединений отчетливо видна малоинтенсивная полоса при 1700 см^{-1} , соответствующая карбоксильной группе некоординированной кислоты. Промывание продуктов реакции ацетонитрилом, хотя и снижало интенсивность указанной полосы, но не позволяло избавиться от нее полностью.

Методика синтеза с применением натриевой соли кислоты в водной среде [реакция (2)] и последующим промыванием продукта реакции сначала большим количеством воды, а затем ацетонитрилом оказалась более эффективной.

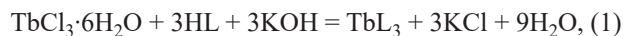
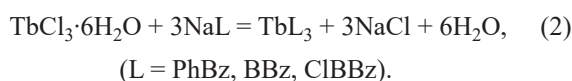


Таблица 1. Результаты комплексонометрического титрования координационных соединений

Координационное соединение	Рассчитано $\omega(\text{Ln})$, % ^a	Найдено $\omega(\text{Ln})$, %	<i>n</i>
Tb(BBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	19.02	17.70±0.13	3.5
Eu(BBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	18.36	17.08±0.17	3.5
Gd(BBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	18.88	17.81±0.17	3.0
Tb(PhBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	19.90	19.72±0.16	0.0
Eu(PhBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	19.20	19.70±0.00	–
Gd(PhBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	19.73	18.99±0.08	1.5
Tb(ClBBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	16.94	16.33±0.08	2.0
Eu(ClBBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	16.32	15.77±0.08	1.5
Gd(ClBBz) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	16.80	16.46±0.12	1.0

^a Для безводного координационного соединения.


В табл. 1 приведены результаты комплексонометрического титрования, из которых следует, что соотношение лиганд–металл в полученных координационных соединениях равно 3:1. Небольшая (0.3–1.3%) разница между рассчитанными и найденными величинами, вероятно, объясняется присутствием координированной воды. Таким образом, состав полученных координационных соединений соответствует формуле $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Gd, Tb; L = BBz, ClBBz, PhBz; *n* = 0–3.5). В координационном соединении европия с 2-фенилоксибензойной кислотой доля металла превышает рассчитанное для безводного соединения $\text{Eu}(\text{PhBz})_3$.

В ИК спектрах всех координационных соединений, кроме соединений тербия(III) и европия(III) с 2-феноксибензойной кислотой, присутствует малоинтенсивная широкая полоса в области 3600–3000 cm^{-1} , что подтверждает предположение о присутствии в составе соединений координированных молекул воды.

Согласно литературным данным [8], по ИК спектрам координационных соединений карбоновых кислот можно определить способ координации карбоксилат-анионов. Для этого сравнивают разность между частотами валентных асимметричных и симметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы в спектре координационного соединения с разностью тех же частот в спектре натриевой соли соответствующей кислоты.

Таблица 2. Отнесение характеристичных полос поглощения функциональных групп в ИК спектрах ароматических кислот, их натриевых солей и координационных соединений с тербием(III), европием(III) и гадолинием(III)

Соединение	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$, cm^{-1}	$\nu(\text{Ln-O})$, cm^{-1}
Tb(BBz) ₃ ·3.5H ₂ O	1538.99	1400.13	138.86	1666.27	416.57
Eu(BBz) ₃ ·3.5H ₂ O	1538.99	1398.20	140.79	1666.27	414.64
Gd(BBz) ₃ ·3H ₂ O	1535.13	1402.06	133.07	1668.20	416.57
BBzNa	1558.28	1388.56	169.72	1666.27, (1677.85) ^a	–
Tb(ClBBz) ₃ ·2H ₂ O	1538.99	1400.13	138.86	1664.35	430.07
Eu(ClBBz) ₃ ·1.5H ₂ O	1537.06	1398.20	138.86	1664.35	428.14
Gd(ClBBz) ₃ ·1H ₂ O	1542.85	1402.06	140.79	1664.35	428.14
ClBBzNa	1558.28	1392.42	165.86	1662.42 (1670.13) ^a	–
Tb(PhBz) ₃	1529.35	1405.92	125.43	–	420.43
Eu(PhBz) ₃	1537.06, 1521.63	1396.28, 1369.28	167.78–125.35	–	418.50
Gd(PhBz) ₃ ·1.5H ₂ O	1527.42	1403.99	123.43	–	420.43
PhBzNa	1560.20	1382.78	177.42	–	–

^a В скобках приводится положение полосы в спектре соответствующей кислоты.

Другой важный критерий – направление смещения полос указанных колебаний в спектре координационного соединения относительно соли. В спектрах всех координационных соединений (табл. 2) данная разность меньше разности в спектрах соответствующей натриевой соли, а полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксилата смещаются в область меньших и больших волновых чисел соответственно, что соответствует бидентатной координации карбоксилат-аниона.

В ИК спектре координационного соединения европия с 2-феноксibenзойной кислотой наблюдаются по две полосы, соответствующих валентным симметричным и асимметричным колебаниям депротонированной карбоксигруппы, следовательно, способы координации данной группы различаются симметрией [8].

В ИК спектрах координационных соединений 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислот наблюдается небольшое ($8\text{--}11\text{ см}^{-1}$) смещение полосы, соответствующей колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ кетогруппы. Вероятнее всего, основной вклад в этот эффект вносит не координация иона металла, а изменение в системе сопряжения вследствие депротонирования карбоксигруппы, поскольку в спектрах натриевых солей наблюдается аналогичное смещение.

В ИК спектрах всех полученных координационных соединений присутствует полоса поглощения связей $\text{Ln}-\text{O}$ в области $450\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Для определения эффективности переноса энергии возбуждения от карбоксилат-аниона на ион лантанида были записаны спектры флуоресценции координационных соединений гадолиния(III) при температуре жидкого азота (77 К). По данным спектрам определены триплетные уровни анионов: 24570 , 23700 и 23260 см^{-1} для 2-феноксibenзойной, 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислот соответственно. Эти значения позволяют предположить эффективный перенос энергии на ион тербия(III) (резонансный уровень 20500 см^{-1}). Для иона европия(III) (резонансный уровень 17264 см^{-1}) такой перенос хотя и возможен, но гораздо менее эффективен вследствие слишком большого энергетического зазора ($6000\text{--}7300\text{ см}^{-1}$).

Эти теоретические предположения полностью коррелируют с экспериментальными данными.

Таблица 3. Некоторые характеристики люминесценции координационных соединений тербия(III) и европия(III)

Координационное соединение	φ^a	τ , мкс
$\text{Tb}(\text{BBz})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	0.50	1040
$\text{Eu}(\text{BBz})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	0.21	310
$\text{Tb}(\text{ClBBz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.58	980
$\text{Eu}(\text{ClBBz})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	0.03	310
$\text{Tb}(\text{PhBz})_3$	0.58	1030
$\text{Eu}(\text{PhBz})_3$	0.02	310

^a Значения представлены в долях единицы с точностью $\pm 10\%$.

Квантовые выходы для координационных соединений тербия(III) значительно превышают квантовые выходы соединений европия(III) (табл. 3).

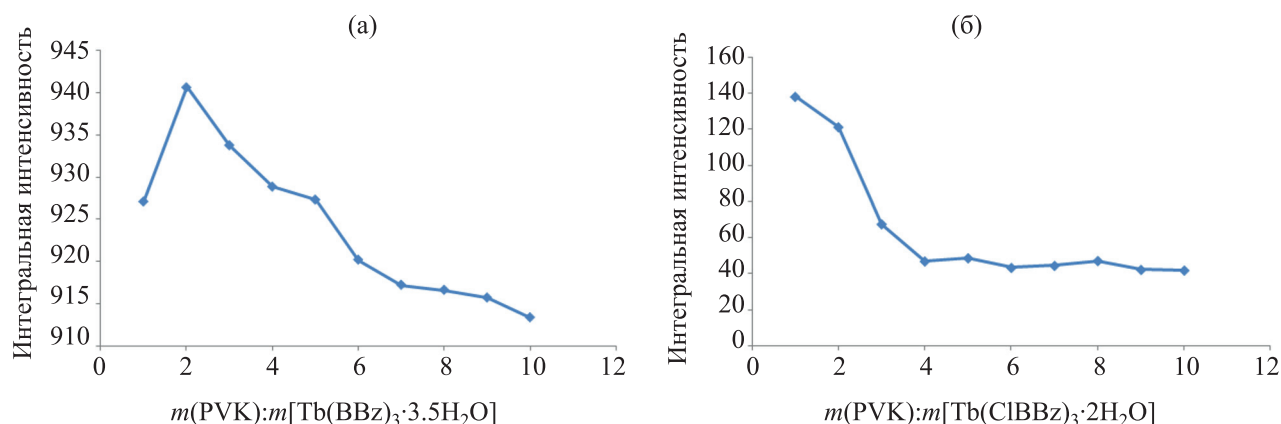
Высокие квантовые выходы люминесценции координационных соединений тербия(III) позволяют предположить перспективность их применения в светотрансформирующих материалах для солнечных элементов. Кроме того, данные соединения могут найти применение в органических светодиодах (OLED).

Несмотря на низкую эффективность люминесценции, координационные соединения европия(III) могут иметь практическое применение, поскольку на этапе синтеза этих соединений было замечено, что эффективность их собственной люминесценции значительно повышалась при нагревании. Визуально данный эффект наиболее сильно проявляется в соединении с 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислотой и присутствует у других координационных соединений европия.

По кривым затухания люминесценции координационных соединений определены их времена люминесценции (табл. 3). Время люминесценции всех соединений европия(III) значительно меньше времени люминесценции соединений тербия(III). Эти данные коррелируют с данными о соотношении триплетных уровней анионов и излучательных термов лантанидов и свидетельствуют о том, что в передаче энергии возбуждения на ион европия участвуют только относительно короткоживущие возбужденные состояния аниона.

Во всех случаях форма кривых затухания люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер, и, следовательно, все центры люминесценции в соединениях эквивалентны.

На основе координационных соединений тербия(III) с 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)



Зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции координационных соединений тербия(III) от массового соотношения $m(\text{PVK}):m[\text{Tb}(\text{BBz})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ (а), $m(\text{PVK}):m[\text{Tb}(\text{ClBBz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (б).

бензойной кислотами были получены тонкопленочные материалы [9], представляющие собой допированную координационным соединением полимерную матрицу поли(*N*-винилкарбазола) (PVK). Для установления оптимального соотношения полимера и координационного соединения в пленке были получены серии образцов с массовыми соотношениями PVK–координационное соединение от 1:1 до 10:1 и записаны спектры их люминесценции, на основе которых получены зависимости интегральной интенсивности люминесценции координационного соединения в пленке от массового соотношения компонентов (см. рисунок).

Для серии образцов на основе Tb(BBz)₃·3.5H₂O наблюдается максимум при соотношении 2:1. В спектре образца на основе Tb(ClBBz)₃·2H₂O максимумов не наблюдается, напротив, с понижением доли комплекса в пленке уменьшается интегральная интенсивность. Обобщая данные приведенных зависимостей, можно сделать вывод, что полимерная матрица принимает участие в фотолюминесценции пленки только при допировании соединением Tb(BBz)₃·3.5H₂O, а в случае соединения Tb(ClBBz)₃·2H₂O такого участия нет.

Были получены органические светодиоды: ITO/PEDOT:PSS/PVK:KC/PBD/LiF/Al [ITO – оксид индия–олова, PEDOT – поли(3,4-этилендиокситиофен), PSS – поли(стирол-4-сульфонат), PBD – 5-(4-бифенил)-2-(4-*tert*-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол; KC – Tb(BBz)₃·3.5H₂O, Tb(ClBBz)₃·2H₂O], для которых зарегистрировали спектры электролюминесценции. В обоих устройствах преобла-

дает свечение органической матрицы, однако в спектре светодиода на основе Tb(BBz)₃·3.5H₂O отчетливо видны полосы люминесценции иона Tb³⁺, соответствующие переходам ⁵D₄→⁷F₆ (490 нм, плечо) и ⁵D₄→⁷F₅ (545 нм); в спектре светодиода на основе Tb(ClBBz)₃·2H₂O таких полос не наблюдается, что коррелирует с выводами об участии полимерной матрицы PVK в люминесценции пленок PVK–координационное соединение.

На основе соединения Tb(PhBz)₃ было получено [10] светопреобразующее покрытие на основе полимерной матрицы полиметилметакрилата, допированной координационным соединением (доля координационного соединения 25 мас%). Данное покрытие способно, поглощая свет в спектральной области 240–330 нм, излучать его в области 480–640 нм, в которой наблюдается характерная люминесценция иона Tb³⁺. Указанный эффект позволяет повысить ток короткого замыкания трехкаскадного солнечного элемента GaInP/GaAs/Ge при освещении ртутной лампой, $I = 0.761$ мА (ток под стеклом с покрытием из чистого полиметилметакрилата), 0.778 мА – ток под стеклом с покрытием, включающим соединение Tb(PhBz)₃.

Состав большинства полученных координационных соединений соответствует формуле LnL₃·*n*H₂O (*n* = 0–3.5), состав и строение координационного соединения европия(III) с 2-феноксibenзойной кислотой требует отдельного детального изучения. Во всех соединениях ионы Ln³⁺ координированы бидентатно.

Полученные координационные соединения тербия(III) и европия(III) перспективны для

применения в люминесцентных материалах и в устройствах: OLED, светопреобразующих покрытиях, температурных люминесцентных датчиках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза координационных соединений использовали 2-бензоилбензойную, 2-феноксibenзойную, 2-(4-хлорбензоил)бензойную кислоты (98%, Sigma-Aldrich), гидроксид калия (ХЧ). Натриевые соли указанных кислот получали при смешении спиртовых растворов эквимольных количеств соответствующей органической кислоты и гидроксида натрия (ХЧ) с последующим упариванием досуха. Выделенные порошки сушили 3 ч в вакууме при 80°C.

Хлориды лантанидов получали при действии соляной кислоты (ХЧ, 36%) на оксид соответствующего лантанида (ХЧ) с последующим упариванием растворов досуха. Выделенные порошки сушили 3 ч в вакууме при 80°C. Координационные соединения синтезировали в спиртовой (этанол, 96%) или в водной (дистиллированная вода) среде.

Перед комплексонометрическим титрованием комплексы прокаливали при 900°C до образования оксидов металлов, которые затем растворяли в азотной кислоте и титровали ЭДТА с ксиленовым оранжевым и уротропиновым буфером (рН ~5.5).

ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (Bruker) в области 4000–400 см⁻¹ с использованием приставки НПВО с алмазным кристаллом. Спектры возбуждения и регистрации люминесценции, а также кривые затухания люминесценции записывали на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама (Люмэкс) с использованием оптоволоконной приставки для измерения спектров твердых образцов. Для регистрации спектров фосфоресценции координационных соединений гадолиния(III) при 77 К образец, закрепленный на оптоволокне, помещали в жидкий азот. Квантовые выходы люминесценции определяли по методике [11], адаптированной под спектрофлуориметр Флюорат-02 Панорама. Образец координационного соединения тщательно растирали и прессовали таблетку, на которой проводили все необходимые измерения. В качестве эталонного образца отражения служила таблетка KBr (ОСЧ). Точность методики составляла ±10%. Спек-

тры свечения полученных диодов измеряли на высокочувствительном спектрофотометре Avantes при напряжении на диоде 12–15 В.

Тонкие пленки получали методом центрифужного полива подложки (spin coating) раствором смеси комплекса и соответствующего полимера в хлороформе. Скорость вращения подложки 1000–3000 об/мин, объем нанесения 90–150 мкл. Толщину пленок (~90 нм) контролировали при помощи микроинтерференционного микроскопа МИИ-4М (ЛОМО).

Органические светодиоды получали последовательным нанесением пленок PEDOT-PSS (spin coating), PVK-координационное соединение (spin coating), PBD (вакуумное термическое напыление), LiF (вакуумное термическое напыление) и Al (вакуумное термическое напыление) на очищенную стеклянную подложку, покрытую оксидом индия-олова (ITO).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность заместителю руководителя отделения сепарационных методов анализа группы компаний «Люмэкс» М.И. Зинченко за помощь в адаптации методики определения квантовых выходов люминесценции к спектрофлуориметру Флюорат-02 Панорама.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Министерства образования и науки России № 20/65Т-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bünzli J.-C.G. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 293–294. P. 19. doi 10.1016/j.ccr.2014.10.013
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. хим. 2005. Т. 74. С. 1193; Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. doi 10.1070/RC2005v-074n12ABEH002481
3. Mikhalyova E.A., Pavlishchuk V.V. // Theor. Exp. Chem. 2019. Vol. 55. N 5. P. 293. doi 10.1007/s11237-019-09622-5
4. SeethaLekshmia S., Ramyaa A.R., Reddya M.L.P., Varughese S. // J. Photochem. Photobiol. (C). 2017. Vol. 33. P. 109. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.001

5. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. N 9. P. 4283. doi 10.1021/cr8003983
6. Ma R.-X., Chen Z.-M., Gao Z.-H., Wang S.-P., Wang R.-F., Zhang J.-J. // Synth. Met. 2009. Vol. 159. N 13. P. 1272. doi 10.1016/j.synthmet.2009.02.024
7. Du Ya., Zheng J. // Inorg. Chem. Commun. 2016. Vol. 66. P. 59. doi 10.1016/j.inoche.2016.01.020
8. Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandowska H. // J. Inorg. Biochem. 2005. Vol. 99. P. 1407. doi 10.1016/j.jinorgbio.2005.04.010
9. Панюшкин В.Т., Капустина А.А., Николаев А.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А., Колоколов Ф.А. // Ж. прикл. спектр. 2018. Т. 85. № 6. С. 1011; Panyushkin V.T., Kapustina A.A., Nikolayev A.A., Ofliidi A.I., Nazarenko M.A., Kolokolov F.A. // J. Appl. Spectr. 2019. Vol. 85. N 6. P. 1132. doi 10.1007/s10812-019-00770-z
10. Панюшкин В.Т., Николаев А.А., Скачков А.Ф., Скляр Д.С., Соколов М.Е. // Ж. прикл. спектр. 2019. Т. 86. № 5. С. 826; Panyushkin V.T., Nikolaev A.A., Skachkov A.F., Sklyarov D.S., Sokolov M.E. // J. Appl. Spectr. 2019. Vol. 86. N 5. P. 908. doi 10.1007/s10812-019-00914-1
11. Wrighton M.S., Ginley D.S., Morse D.L. // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78. N 22. P. 2229. doi 10.1021/j100615a009

Synthesis and Luminescent Properties of Coordination Compounds of Terbium(III), Europium(III) and Gadolinium(III) with *o*-Arylbenzoic Acids

A. A. Nikolaev*, A. N. Kulyasov, and V. T. Panyushkin

Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: map_kompass@mail.ru

Received September 10, 2020; revised November 5, 2020; accepted November 14, 2020

Coordination compounds of terbium(III), europium(III), and gadolinium(III) with *o*-arylbenzoic acids were obtained under optimal conditions from their sodium salts; their composition and method of coordination of carboxylate anions were determined by IR spectroscopy and complexometric titration. The quantum yields of luminescence of terbium(III) and europium(III) complexes were determined. Terbium(III) complexes are promising for use in organic light-emitting diodes and light-converting coatings.

Keywords: lanthanides, *o*-arylbenzoic acids, complex compounds, luminescence quantum yield, luminescent materials