

УДК 546.654 + 546.657 + 547.785.51

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО
КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) НА ОСНОВЕ N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ, АЦЕТИЛАЦЕТОНА И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА**

Сарнит Е. А.¹, Сайдахмедова Н. Н.¹, Мельникова Е. Д.²

¹Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

²Медицинская академия имени С. И. Георгиевского (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

E-mail: easarnit@mail.ru

Получен и исследован смешаннолигандный комплекс европия(III) на основе N-додецилиминодиуксусной кислоты, 1,10-фенантролина и ацетилацетона, обладающий квантовым выходом люминесценции 9,66 %. Синтезированные соединения исследованы методами элементного анализа и термогравиметрии; способ координации определен по данным инфракрасной спектроскопии. **Ключевые слова:** смешаннолигандные комплексы европия(III), N-додецилиминодиуксусная кислота, ацетилацетон, 1,10-фенантролин, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразование f-элементов с органическими реагентами используется для разделения, концентрирования и количественного определения катионов металлов в растворах. Успешное решение подобных химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования данных комплексов. Явление люминесценции можно использовать как для исследования люминесцирующих комплексов металла с органическими реагентами, так и для определения малых концентраций металла [1–3]. Для синтеза смешаннолигандных комплексов подходящими лигандами выступают иминодиуксусная кислота и её производные, так как расположение донорных атомов азота и кислорода в молекуле кислоты благоприятно для образования устойчивых пятичленных хелатных циклов, а 1,10-фенантролин в составе комплекса выполняет роль своеобразной «фотоантенны» для передачи энергии излучения на орбитали центрального атома. Кроме этого, N-додецилиминодиуксусная кислота является перспективным объектом для получения пленок Лэнгмюра-Блоджетт, поскольку молекула кислоты имеет в составе достаточно длинный додецильный углеводородный радикал. Координационные соединения лантанидов способны к фото- и электролюминесценции, обусловленной f–f-переходами, поэтому сочетание свойств центрального атома и органического лиганда позволяет придавать подобным плёнкам заданные свойства [4, 5].

Целью работы был синтез и исследование смешаннолигандных комплексов европия(III) с N-додецилиминодиуксусной кислотой и дополнительными хелатообразующими лигандами (ацетилацетоном и 1,10-фенантролином).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы следующие реагенты: ацетилацетон (пентандион-2,4; х.ч.), моногидрат 1,10-фенантролина (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.), N-додецилиминодиуксусная кислота (х.ч.), хлороформ (х.ч.), кристаллогидраты следующих солей: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

Элементный CHN-анализ выполнен на элементном CHN-анализаторе “Euro EA Elemental Analyser” (кафедра общей и физической химии ТА КФУ, г. Симферополь).

Инфракрасные спектры поглощения зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре “ООО Инфраспек” и ИК-Фурье спектрометре “Perkin Elmer” (кафедра общей и физической химии ТА КФУ, г. Симферополь).

Термогравиметрические исследования проведены на Q-дериватографе на базе Центра коллективного пользования «Биопозитивное строительство и ресурсосбережение» (Академия строительства и архитектуры КФУ, г. Симферополь).

Спектр возбуждения и люминесценции зарегистрирован с использованием спектрофлюориметра «Fluoromax-4» (HORIBA Scientific) с Хе-лампой (кафедра общей и физической химии ТА КФУ, г. Симферополь).

1) Методика синтеза комплекса на основе ацетилацетона, 1,10-фенантролина и нитрата европия(III) (схема 1а).

К раствору 225 мг (0,5 ммоль) нитрата европия ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 20 мл воды добавили 150 мг (1,5 ммоль) ацетилацетона и 100 мг (0,5 ммоль) моногидрата 1,10-фенантролина. Полученную смесь нагревали при перемешивании на магнитной мешалке до окончательного растворения исходных веществ, раствор выдержали 1 сутки. Затем добавляли по каплям водный раствор аммиака (10 %) до слабощелочной среды (pH 7–8). Полученный осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе при комнатной температуре. Масса полученного комплекса 110 мг (выход 52 %).

2) Методика синтеза комплекса на основе ацетилацетона, 1,10-фенантролина и ацетата европия(III) (схема 1б).

К раствору 437 мг (0,1 ммоль) ацетата европия $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл воды добавили 300 мг (0,3 ммоль) ацетилацетона и 200 мг (0,1 ммоль) моногидрата 1,10-фенантролина. Полученную смесь нагревали при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения исходных веществ, раствор выдержали 1 сутки. Затем добавляли по каплям раствор аммиака (10 %) до слабощелочной среды (pH 7–8). Полученный осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе при комнатной температуре. Масса полученного комплекса 480 мг (выход 87 %).

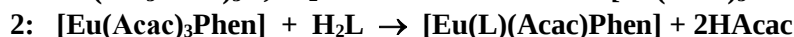
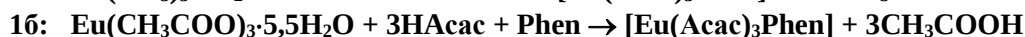
3) Методика синтеза комплекса европия(III) на основе ацетилацетона, 1,10-фенантролина, N-додецилиминодиуксусной кислоты (схема 2).

Синтез целевого координационного соединения осуществлен по следующей методике: в 20 мл хлороформа растворили 250 мг (0,4 ммоль) $[\text{Eu}(\text{Acac})_3\text{Phen}]$ (комплекс 1Б), добавили 120 мг (0,4 ммоль) N-додецилиминодиуксусной кислоты; смесь нагревали в колбе с обратным холодильником и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения реагентов; полученный раствор выдержали 1 сутки, затем упарили на воздухе и высушили в чашке Петри; масса полученного комплекса 250 мг (выход 84 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения смешаннолигандных комплексов использована N-додецилиминодиуксусная кислота. Данные её элементного анализа приведены в таблице 1. ИК-спектр поглощения: ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, см^{-1}): 3020(сл.) $\nu(\text{OH})$; 2992 $\nu_s(\text{CH}_3)$; 2960 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 2918 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; 2851 $\nu_s(\text{CH}_2)$; 1703 $\nu_{\text{C=O}}(\text{COOH})$; 1470 $\delta(\text{CH}_2)$; 1430 $\delta(\text{C-OH})$; 1386 $\tau(\text{CH}_2)$; 1338 $\nu(\text{C-N})$; 1293 $\nu_{\text{C-O}}(\text{COOH})$; 1156 $\omega(\text{CH}_2)$; 725 $\rho(\text{CH}_2)$; 606, 560, 490, 423 $\delta(\text{C-C-C})$.

Синтез координационных соединений осуществлен в две стадии: первая – получение смешаннолигандного комплекса европия(III) на основе ацетилацетона (HAcac) и 1,10-фенантролина (Phen) (схема 1). Показано, что при использовании ацетата европия(III) (схема 1а) выход продукта выше (87 %), чем при использовании нитрата европия(III) (схема 1б); выход продукта – 52 %). Вторая стадия – синтез с использованием соответствующего промежуточного комплекса и N-додецилиминодиуксусной кислоты (H_2L) в хлороформе в соотношении реагентов 1:1 (схема 2).



Полученные на основе N-додецилиминодиуксусной кислоты координационные соединения европия(III) представляют собой мелкокристаллические вещества бежевого цвета, нерастворимые в воде и малорастворимые в этаноле и хлороформе, данные элементного анализа промежуточных и итоговых комплексов представлены в таблице 1.

Для идентификации синтезированных комплексов получены инфракрасные спектры поглощения и проведено сравнение со спектром поглощения свободного 1,10-фенантролина, данные представлены в таблице 2.

Таблица 1

Состав и данные элементного анализа исходных
и синтезированных соединений

Соединение (№)	Брутто- формула	Массовая доля, %, вычислено / найдено		
		C, %	H, %	N, %
H ₂ L – N-додецилимино- диуксусная кислота	C ₁₆ H ₃₁ NO ₄	63,91 / 63,76	10,04 / 10,37	4,27 / 4,65
[Eu(Асас) ₃ Phen] (комплекс 1-А) (исходная соль – нитрат европия(III))	C ₂₇ H ₂₉ N ₂ EuO ₆	51,51 / 50,31	4,61 / 4,09	4,45 / 4,41
[Eu(Асас) ₃ Phen] (комплекс 1-Б) (исходная соль – ацетат европия(III))	C ₂₇ H ₂₉ N ₂ EuO ₆	51,51 / 50,25	4,61 / 4,19	4,45 / 4,32
[Eu(L)(Асас)Phen] (комплекс 2)	C ₃₃ H ₄₄ N ₃ EuO ₆	55,78 / 55,25	3,38 / 3,49	5,92 / 5,16

Таблица 2

Данные ИК спектроскопии ($\bar{\nu}$ max, см⁻¹) смешаннолигандных комплексов
европия(III) с ацетилацетоном (HAcac) и 1,10-фенантролином (Phen)

Соединение	Полосы поглощения лигандов	
	Асac ⁻	1,10-фенантролин
[Eu(Асac) ₃ Phen] (комплекс 1-А) (исходная соль – нитрат европия(III))	ν (C=O): 1620 ν (C–O): 1139	ν (C _{ар} –N): 1427 γ (C _{ар} –H): 844; 758; 725; 625
[Eu(Асac) ₃ Phen] (комплекс 1-Б) (исходная соль – ацетат европия(III))	ν (C=O): 1630 ν (C–O): 1135	ν (C _{ар} –N): 1425 γ (C _{ар} –H): 858; 776; 725; 636

На основании полученных данных синтезированным комплексам можно приписать следующее строение: 1,10-фенантролин координирован катионом металла через атомы азота с образованием хелатного пятичленного цикла; ацетилацетон координирован в однократно депротонированной енольной форме через два атома кислорода с образованием шестичленного хелатного цикла, природа исходной соли не влияет на состав образующегося комплекса (рисунок 1а). Для идентификации смешаннолигандного комплекса, синтезированного на основе 1,10-фенантролина, ацетилацетона и N-додецилиминодиуксусной кислоты,

проведено сравнение положения полос поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксилат-аниона (таблица 3) и на основе данных [6] определен способ координации карбоксилатной группы (рисунок 2, б).

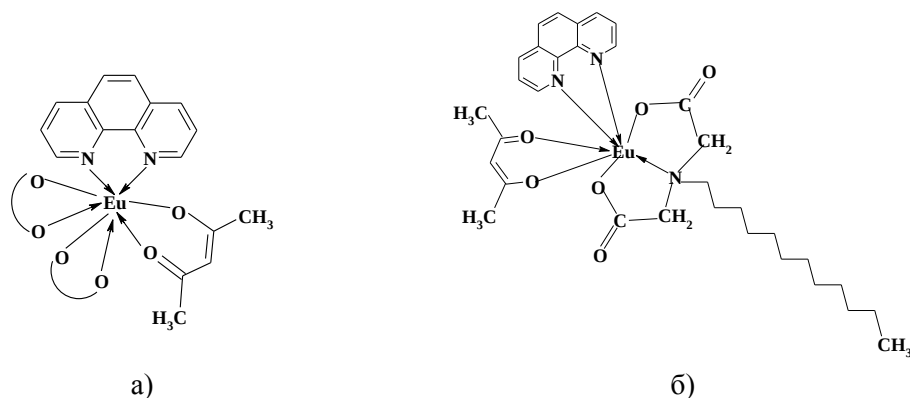


Рис. 1. Структура смешаннолигандного комплекса $[Eu(L)(Acac)_3Phen]$ (а) и $[Eu(L)(Acac)Phen]$ (б), H_2L – N-додецилиминодиуксусная кислота.

Данные инфракрасных спектров поглощения смешаннолигандного комплекса на основе N-додецилиминодиуксусной кислоты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Данные ИК спектроскопии ($\bar{\nu}$ max, cm^{-1}) смешаннолигандного комплекса европия(III) с ацетилацетоном, 1,10-фенантролином и N-додецилиминодиуксусной кислотой (H_2L)

Тип колебания	H_2L	$[Eu(L)(Acac)Phen]$ (комплекс 2)
$\nu(OH)$	3020	—
$\nu(C=O)_{(-COOH)}$	1703	—
$(COH)_{(-COOH)}$	1430	—
$\nu(C-N)$	1338	1330
$\nu(CO)_{(-COOH)}$	1293	—
$\nu_{as}(COO^-)$	—	1587
$\nu_s(COO^-)$	—	1346
$\Delta\nu$	—	241

На основании полученных данных синтезированному комплексу 2 можно приписать следующее строение: 1,10-фенантролин координирован катионом металла через атомы азота с образованием хелатного пятичленного цикла;

ацетилацетон координирован в однократно депротонированной енольной форме через два атома кислорода с образованием шестичленного хелатного цикла; N-додецилиминодиуксусная кислота координирована через атомы кислорода однократно депротонированных карбоксильных групп, о чем свидетельствует значение разности асимметричных и симметричных валентных колебаний ($\Delta\nu=241\text{ см}^{-1}$); в координации участвует также атом азота с образованием двух пятичленных хелатных циклов, о чем свидетельствует низкочастотное смещение полосы валентных колебаний связи C–N (от 1338 до 1330 см^{-1}).

Для определения термической устойчивости синтезированного соединения 2 был выполнен термогравиметрический анализ комплекса. Результаты анализа представлены в следующей таблице 4.

Таблица 4

Данные дифференциального термического и термогравиметрического анализа смешаннолигандного комплекса европия(III) на основе N-додецилиминодиуксусной кислоты (H_2L), ацетилацетона (HAcac) и 1,10-фенантролина (Phen)

Соединение	Интервал температур по кривой ДТА, °C	Экстремум по кривой ДТА, °C	Δm , % найдено/вычислено	Процесс
[Eu(L)(Acac)Phen] (2)	100–210	–	6,94 / 6,78	– HAcac
	210–240	229,0 (+)	34,26 / 32,68	– 2CO_2
	240–350	–	62,93 / 63,20	– Phen
	350–450	435,5 (+)	65,90 / –	выгорание органического остатка
	450–490	470,5 (+)		
	490–778	–	76,89 / –	окончательная потеря массы

Установлено, что данный комплекс устойчив до 100 °C, далее начинается потеря массы без видимого эффекта на кривой ДТА. Потеря массы в 6,94 % на кривой ТГА предположительно отвечает удалению одного остатка ацетилацетона от двух единиц комплекса: найдено 6,94 %, вычислено 6,78 %, процесс заканчивается при 210 °C. Далее в интервале температур от 210 до 240 °C с максимумом слабого экзоэффекта при 229 °C происходит декарбоксилирование координированной N-додецилиминодиуксусной кислоты; процент потери массы составляет 34,26 %, а вычислено 32,68 %. Далее происходит термоокислительная деструкция и выгорание органического остатка с максимумами при 435,5 и 470,5 °C. Окончательная потеря массы наступает при 778 °C, процент потери массы порядка 77 %.

В таблице 5 приведены значения положения максимумов и интенсивность полос возбуждения и люминесценции твердого образца комплекса европия(III), квантовый выход люминесценции Q_y составляет 9,66 %.

Таблица 5

**Параметры спектров люминесценции твёрдого образца комплекса
([Eu(L)(Acac)Phen] (H_2L – N-додecilиминодиуксусная кислота)**

Спектр возбуждения		Спектр люминесценции	
$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	$I \times 10^{-6}$	$\lambda_{\text{люм.}}$, нм	$I_{\text{люм.}} \times 10^{-5}$
339	25,4	590	14,1
347	27,7	620	43,2
396	13,6	688	11,7
		700	18,2

На рисунке 2 приведена точка максимума люминесценции твердого образца комплекса на цветовой диаграмме, положение максимума отвечает красно-оранжевой области.

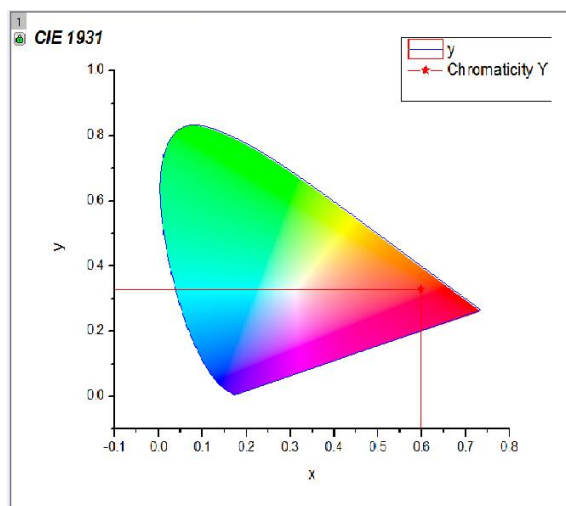


Рис. 2. Цветовая диаграмма люминесценции твердого образца комплекса [Eu(L)(Acac)Phen] ($x = 0,34$; $y = 0,60$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате работы получены и исследованы смешаннолигандные комплексы европия(III) с N-додecilиминодиуксусной кислотой, ацетилацетоном и 1,10-фенантролином; показано, что соотношение металл : кислота составляет 1:1.
2. По данным инфракрасной спектроскопии определён способ координации N-додecilиминодиуксусной кислоты и дополнительных хелатообразующих лигандов.

3. Для синтезированного комплекса европия(III) [Eu(L)(Acac)Phen] изучены спектры возбуждения и люминесценции, определен квантовый выход люминесценции.

Список литературы

1. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений / Л. А. Алакаева, Р. Д. Ульбашева. – Нальчик: Каб-Балк. ун-т, 2003. – 58 с.
2. Казгикин О. Н. Неорганические люминофоры / О. Н. Казгикин, Л. Я. Марковский, И. А. Миронов. – Л.: Химия, 1975. – 192 с.
3. Полуэктов Н. С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова. – Киев: Наукова думка, 1989. – 255 с.
4. Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарёв // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1194–1214.
5. Чечель О. В. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве регистрирующих слоев оптических носителей информации. / О. В. Чечель, В. Н. Николаев // Успехи химии. – 1990. – С. 56–58.
6. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил; [Пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева]. – М.: Мир, 1977. – С. 125–215.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF EUROPIUM(III) MIXED-LIGAND COMPLEX BASED ON N-DODECYLIMINODIACETIC ACID, ACETYLACETONE AND 1,10-PHENANTHROLINE

Sarnit E. A.¹, Saidahmetova N. N.¹, Melnikova E. D.²

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
E-mail: easarnit@mail.ru*

Complexation of *f*-elements with organic reagents is used to separate, concentrate and quantify a metal cations in solutions. Successful solution of such chemical-analytical problems is possible with sufficient information about the optimal conditions for the formation of these complexes. The luminescence phenomenon can be used both for studying luminescent metal complexes with organic reagents, and for determining low concentrations of metal. Iminodiacetic acid and its derivatives are suitable ligands for the synthesis of mixed-ligand complexes because the arrangement of the donor atoms of nitrogen and oxygen in the acid molecule is favorable for the formation of stable five-membered chelate cycles; and 1,10-phenanthroline as part of the complex serves as a kind of “photoantenna” for transmitting energy to the orbitals of the central metal atom. Moreover, N-dodecyliminodiacetic acid is a perspective object for the production of Langmuir-Blodgett films, since the acid molecule contains a long hydrocarbon radical. The coordination compounds of lanthanides are capable of photo- and electroluminescence due to *f*-*f*-transitions; therefore, the combination of the properties of the cation of metal complexing agent and the organic ligand makes it possible to impart

specified properties to such films. As a result of the work, mixed-ligand complexes of europium (III) with N-dodecyliminodiacetic acid and additional chelating ligands were obtained. The composition of the complexes was determined on the base of the data of elemental analysis: the ratio of metal to N-dodecyliminodiacetic acid is 1:1. The method of coordination of N-dodecyliminodiacetic acid and additional chelating ligands was determined by infrared spectroscopy: N-dodecyliminodiacetic acid was coordinated through oxygen atoms and a nitrogen atom to form two five-membered chelate cycles. The maxima positions of the luminescence bands of the solid sample of the europium(III) complex are: 590; 620; 688 and 700 nm, respectively. According to the chromaticity coordinates, the resulting europium(III) complex gives a characteristic red glow; the quantum yield of luminescence is 9.66 %.

Keywords: mixed-ligand complexes of europium(III), N-dodecyliminodiacetic acid, acetylacetone, 1,10-phenanthroline, luminescence.

References

1. Alakaeva L. A., Ulbasheva R. D., *Luminescent methods of investigation of complex compounds*, 58 p. (Kab-Balk. Univ. Press, Nalchik, 2003). (in Russ).
2. Kazgikin O. N., Markovsky L. Ya., Mironov I. A., *Inorganic luminophores*, 192 p. (Chemistry, Leningrad, 1975). (in Russ).
3. Poluektov N. S., Kononenko L. I., Efryushina N. P., Beltyukova S. V., *Spectrophotometric and luminescent methods for determining lanthanides*, 255 p. (Naukova Dumka, Kiev, 1989). (in Russ).
4. Katkova M. A., Vitukhnovsky A. G., Bochkarev M. N., Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes, *Advances in Chemistry*, **74** (12), 1194 (2005). (in Russ).
5. Chechel O. V., Nikolaev V. N., The use of Langmuir-Blodgett films as recording layers of optical information carriers, *Advances in Chemistry*, 56 (1990). (in Russ).
6. Silverstein R., Bassler G., Moril T., *Spectrometric identification of organic compounds*, 590 p. (Mir, Moscow, 1977). (in Russ).