

УДК 544.31.031+536.631+535.373.1+535.373.2+535.373.3+535.373.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСА $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$

© 2023 г. И. Г. Фомина¹, *, А. В. Тюрин¹, Ю. С. Заворотный², И. Л. Еременко¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: fomina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 12.07.2023 г.

Исследовано низкотемпературное поведение теплоемкости и фотолюминесценции структурно охарактеризованного ранее биядерного пивалатного комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (моноклинная, $I2/a$) (I), где Bath = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$. Методом адиабатической калориметрии выполнено измерение температурной зависимости теплоемкости в интервале температур 5.96–302.88 К и рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$. Показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений комплекса I. Установлено, что в интервале температур 98–295 К комплекс I демонстрирует высокую температурную стабильность интегральной интенсивности фотолюминесценции переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 - {}^7F_j$ ($j = 0-6$).

Ключевые слова: карбоксилат европия, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, адиабатическая калориметрия, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X23600571, **EDN:** LRGQYE

Молекулярные комплексы лантаноидов с органическими лигандами обладают уникальными физико-химическими свойствами и вызывают значительный интерес вследствие высоких перспектив их практического использования в качестве функциональных компонентов инновационных материалов в различных областях оптики, магнетизма, сорбции, сенсорики и др. [1–4]. Одним из важнейших физических свойств координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами является узкополосная (ширина линии на половине высоты ~ 10 нм) фотолюминесценция (ФЛ) в видимой или ближней инфракрасной области спектра, специфический механизм которой позволяет обеспечить высокие значения квантового выхода. В настоящее время большое внимание уделяется изучению оптических свойств молекулярных комплексов Eu^{3+} в связи с их возможным практическим применением в качестве молекулярных устройств преобразования света (LCMD, light conversion molecular device). Такие устройства могут найти применение, например, в качестве функциональных компонентов светоизлучающих композиционных материалов, оптических

сенсоров, люминесцентных меток для биоаналитических приложений, и др. [1, 5–8]. Многочисленные комплексы Eu^{3+} с органическими лигандами исследованы достаточно подробно, однако абсолютный квантовый выход 40–60% является все еще редким для координационных соединений Eu^{3+} . В соответствии с общепринятой концепцией сенсibilизированной люминесценции, в комплексах лантаноидов с органическими лигандами энергия возбуждения поглощается хромофорными группами органического лиганда, затем переносится с его π^* - или n^* -уровней на соответствующие близкорасположенные 4f-уровни иона Ln^{3+} ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow \text{Ln}^*$, “антенный эффект”) внутри молекулы и в результате $f-f$ -переходов излучается в виде набора полос ФЛ, характерных для данного иона лантаноида [2, 8–10]. В некоторых случаях имеет место перенос энергии возбуждения ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \text{Ln}^*$) [11–15]. Интенсивность ФЛ комплексов Ln^{3+} определяется, с одной стороны, процессами передачи энергии возбуждения от π^* - или n^* -уровней лиганда на резонансный уровень иона лантаноида, а, с другой стороны, каналами безызлучательной релаксации воз-

бужденных уровней лигандов и возбужденных уровней иона лантаноида, наличие которых обусловлено природой лигандов, влиянием температуры, растворителя и др. Процессы передачи энергии возбуждения от уровней лиганда на возбужденные уровни иона лантаноида носят активационный характер — эффективность передачи энергии возбуждения растет с ростом температуры. Каналы безызлучательной релаксации также активируются с ростом температуры. В итоге, в зависимости от энергий активации для каждого из этих каналов, в заданном температурном интервале может наблюдаться как уменьшение или рост интенсивности ФЛ, так и более сложная, знакопеременная по первой производной от температуры зависимость.

Недавно мы сообщали о возможности синтеза биядерных пивалатов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, где $\text{Bath} = 4,7$ -дифенил-1,10-фенантролин, $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, $\text{Solv} = \text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}$, $x = 0-2$, имеющих одинаковый состав внутренней сферы иона лантаноида и отличающихся молекулярным и кристаллическим строением, а также об их термическом поведении, изученном методами ДСК и ТГА, и ФЛ свойствах [16, 17]. В частности было показано, что различия в молекулярной геометрии ионов Eu^{3+} в комплексах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, не вызывают уменьшения высокой интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} в этих соединениях при 300 К [16]. В настоящей работе с целью установления наличия или отсутствия возможных фазовых переходов II рода, способных повлиять на люминесценцию, для комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (моноклинная, $I2/a$) (I) методом адиабатической калориметрии проведено исследование температурной зависимости теплоемкости в интервале температур 5.96–302.88 К. Кроме этого, для комплекса I, а также комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$ (II), где $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролин и $[\text{Eu}_2(\text{Bpy})_2(\text{Piv})_6]$ (III), где $\text{Bpy} = 2,2'$ -бипиридин, проявляющих значительную интенсивность и монохромность ФЛ при 300 К [18, 19], исследована температурная стабильность интегральной интенсивности ФЛ переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$) в интервале температур 98–295 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биядерные пивалаты I–III получали по методикам [16, 18]. В синтезе использовали HPiv ($\geq 98\%$, Acros Organics), $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Alfa Aesar), Bath (99%, Chempur), Bpy (99%, Alfa Aesar), Phen (99%, Alfa Aesar) и EtOH (96%). Содержание H_2O в $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ устанавливали методом термогравиметрического анализа. Рентгенофазовый анализ $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ проводили на дифрак-

тометре D8 ADVANCE X-Ray ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор).

Теплоемкость измеряли методом вакуумной адиабатической калориметрии на низкотемпературной калориметрической установке БКТ-3 (АОЗТ ТЕРМИС, г. Менделеево Московской обл.). Измерения проводили в автоматическом режиме с использованием системы, состоящей из компьютера и блока управления и обработки аналоговых данных Аксамит-9. Образец помещали в тонкостенный титановый цилиндрический контейнер с внутренним объемом 1 см³. Контейнер заполняли в специальной камере в атмосфере гелия под давлением 10 кПа. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Чувствительность системы измерения температуры составляла 10⁻³ К; чувствительность аналого-цифрового преобразователя — 0.1 мкВ. Для проверки процедуры измерения определяли теплоемкость эталонного образца бензойной кислоты (класс К-2) в области температур 5–350 К. Измерения показали, что погрешность измерения теплоемкости при гелиевых температурах составляет $\pm 2\%$, уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и составляет $\pm 0.2\%$ в интервале 40–350 К. Взвешивание вещества для измерений проводили с точностью 2×10^{-5} . Навеска вещества для измерений составляла 0.23413 г, молярная масса принята равной 1575.42 г/моль. Конструкция и принцип работы установки и процедуры измерения детально описаны ранее в работах [20, 21].

Экспериментальные значения теплоемкости для I, полученные в интервале температур 5.96–302.88 К приведены в табл. 1. Экспериментальные данные, полученные методом адиабатической калориметрии, были сглажены с помощью уравнения (1) [22], коэффициенты которого приведены в табл. 2.

$$C_p(T) = \sum_0^5 A_j U^j, \quad U = \ln\left(\frac{T}{400}\right), \quad (1)$$

где A и j — коэффициент и показатель степени логарифмической полиномиальной зависимости теплоемкости соответственно. Уравнение (1) было также использовано для расчетов энтропии $S^0(T)$, изменения энтальпии $H^0(T) - H^0(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^0(T)$ комплекса I. Термодинамические свойства I представлены в табл. 3.

Возбуждение ФЛ осуществляли УФ светодиодами с длиной волны 340 нм, ширина спектральной полосы излучения, измеренная на ее полувысоте, составляет 11 нм. Соединения измельчали, запаивали в стеклянный капилляр и помещали в прозрачный сосуд Дьюара над уровнем кипящего жидкого азота. Спектры ФЛ соединений регистрировали при естественном нагревании образ-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости комплекса I (в Дж К⁻¹ моль⁻¹)

<i>T</i> , К	<i>C_p</i>						
Серия 1		181.85	1020	7.92	20.0	49.15	339.0
79.20	507.4	185.15	1037	8.54	24.1	50.77	353.7
82.04	527.9	188.45	1054	9.20	27.6	52.39	368.8
84.09	531.9	191.76	1070	9.87	32.1	54.02	386.3
86.15	541.3	195.06	1087	10.56	36.43	55.64	406.7
88.20	566.7	198.35	1102	11.25	41.32	57.27	424.6
90.26	574.2	202.06	1125	11.96	47.79	58.90	425.9
Серия 2		206.17	1146	12.67	55.90	60.55	436.6
95.05	584.4	210.28	1168	13.41	61.24	62.19	440.4
97.93	607.9	214.38	1193	14.16	66.06	63.84	439.0
99.99	618.0	218.47	1217	14.92	72.62	65.49	440.5
102.66	629.3	222.56	1242	15.69	77.24	67.14	446.4
105.94	644.8	226.64	1266	16.46	83.09	68.79	451.1
109.22	653.3	230.67	1291	17.24	88.09	70.44	456.9
112.51	668.9	234.75	1316	18.05	95.13	72.33	460.0
115.79	685.1	238.86	1341	18.83	100.4	74.39	469.4
119.08	700.0	242.93	1367	19.61	107.6	76.45	481.2
122.38	715.2	246.99	1391	20.88	125.4	Серия 4	
125.67	730.6	251.04	1416	22.37	136.9	82.52	519.5
128.97	745.9	255.08	1441	23.88	149.9	85.40	531.7
132.26	762.5	259.10	1465	25.41	158.1	87.48	555.5
135.57	778.4	263.03	1487	26.94	172.1	89.55	567.2
138.87	794.5	267.04	1514	28.49	187.7	91.63	576.0
142.17	811.7	271.03	1539	30.04	206.8	93.71	584.2
145.48	829.6	275.01	1564	31.61	215.3	95.79	591.5
148.79	846.1	278.98	1588	33.19	225.4	97.87	601.7
152.09	863.7	282.89	1612	34.76	231.0	99.95	612.6
155.40	880.8	286.83	1637	36.34	247.6	102.65	623.8
158.70	897.7	290.75	1661	37.90	262.8	105.96	640.3
162.01	915.0	294.64	1684	39.49	272.8	109.27	656.0
165.31	934.4	298.53	1708	41.08	282.8	112.59	671.3
168.62	950.8	302.88	1740	42.68	292.5	115.91	687.0
171.93	967.7	Серия 3		44.28	302.2		
175.23	986.0	5.96	4.83	45.92	314.0		
178.54	1002	7.37	15.7	47.53	326.4		

ца в интервале температур 98-295 К с помощью спектрометра Ocean Optics Maya2000 Pro, между спектрометром и образцом располагали стеклянный светофильтр БС-8. Регистрацию температуры проводили термпарой К-типа, установленной в сосуде Дьюара вблизи образца. Термо-ЭДС термпары, измеренную микровольтметром, пересчитывали в температуру с учетом температуры холодного спая (клемм микровольтметра, находящейся при комнатной температуре) по табли-

Таблица 2. Коэффициенты уравнения 1 (в Дж К⁻¹ моль⁻¹)

<i>j</i>	<i>A_j</i>
0	0.24187743 × 10 ⁴
1	0.293056027 × 10 ⁴
2	0.19822891 × 10 ⁴
3	0.771613903 × 10 ³
4	0.151844376 × 10 ³
5	0.116113962 × 10 ²

Таблица 3. Термодинамические свойства комплекса I

T, K	$C_p^\circ(T)$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$	$S^\circ(T)$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ Дж моль $^{-1}$	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$
10	35.71	12.84	96.17	3.218
20	112.7	59.73	816.9	18.88
25	156.7	89.59	1490	29.98
30	199.5	122.0	2381	42.58
35	239.9	155.8	3481	56.33
40	277.7	190.3	4776	70.91
45	313.0	225.1	6254	86.11
50	346.0	259.8	7902	101.7
60	406.6	328.3	11670	133.8
70	461.9	395.2	16020	166.3
80	513.6	460.3	20900	199.0
90	563.1	523.6	26280	231.6
100	611.4	585.5	32150	264.0
110	659.2	646.0	38510	295.9
120	706.9	705.4	45340	327.6
130	755.1	763.9	52650	358.9
140	803.8	821.6	60440	389.9
150	853.3	878.8	68720	420.6
160	903.8	935.4	77510	451.0
170	955.2	991.8	86800	481.2
180	1008	1048	96620	511.0
190	1061	1104	107000	540.5
200	1116	1160	117900	570.1
210	1172	1215	129300	599.7
220	1229	1271	141300	628.9
230	1287	1327	153900	658.0
240	1346	1383	167000	687.3
250	1406	1439	180800	716.1
260	1468	1496	195200	744.8
270	1530	1552	210200	773.7
280	1593	1609	225800	802.6
290	1657	1666	242000	831.5
298.15	1710	1713	255700	855.1
300	1722	1723	258900	860.3

цам [23]. Полученные спектры корректировали на спектральную чувствительность аппаратуры и приводили к квантовой спектральной плотности по энергиям (частотам). Для оценки интенсивности ФЛ иона Eu^{3+} , обусловленной наиболее яркими полосами переходов с уровня 5D_0 , в каждом полученном спектре проводили интегрирование в интервале длин волн 564–880 нм, соответствующем люминесцентным полосам переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$). Времена жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} (τ) для комплексов при температуре 98 К вычисляли

с использованием модели Мотта, согласно которой время жизни возбужденного уровня τ определяется по уравнению [24]:

$$\tau = \left(k_R + k_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где k_R – вероятность излучательной релаксации (6.7 мс) $^{-1}$ для уровня 5D_0 иона Eu^{3+} [25]; $k_0 e^{\frac{-E_A}{kT}}$ – вероятность безызлучательной релаксации, T –

температура по шкале Кельвина, E_A и k_0 – энергия активации канала и начальная вероятность активации, соответственно, k – постоянная Больцмана. Для расчета использовали времена жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} (τ) для соответствующих комплексов европия при 295 и 77 К, полученные в [19]. Вычисленные времена жизни τ для комплексов I, II и III при температуре 98 К составили 1.77, 1.57 и 1.53 мс соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурно-охарактеризованных биядерных комплексах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, где $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$, EtOH , $x = 0-2$, имеющих одинаковый состав внутренней сферы иона металла, центральный фрагмент Ln_2Piv_4 имеет два типа строения – $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O}')_4$ (А) и $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O}')_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O, O}')_2$ (Б) (схема 1).

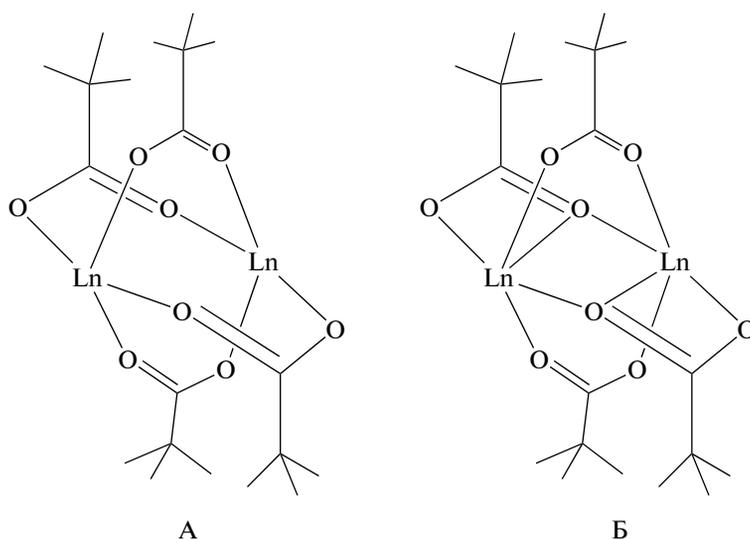


Схема 1.

В карбоксилатах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0, 0.75$ (моноклинная, $I2/a$), $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (моноклинная, $P2_1$), $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{EtOH}$, где $x = 0, 1.5$, (моноклинная, $C2/c$), как и в димерах $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6(\text{Piv})_6] \cdot \text{HPiv}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и Tb [13, 16, 18, 19, 26, 27], центральный фрагмент Ln_2Piv_4 имеет тип строения $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O}')_4$ (А, схема 1). Координационное окружение каждого металлоцентра (КЧ 8) дополняется лигандами $\text{Piv-}\kappa^2\text{O, O}'$ и $\text{Bath-}\kappa^2\text{N, N}'$ или $\text{Piv-}\kappa^1\text{O}$ и $\text{HPiv-}\kappa^1\text{O}$ соответственно. В пивалате $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ (триклинная, $P\bar{1}$) и в димерах $[\text{Ln}_2\text{L}_2(\text{Piv})_6]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{L} = \text{Phen}$ или Bpy [10, 16, 18, 19], центральный фрагмент Ln_2Piv_4 имеет тип строения $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O}')_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O, O}')_2$ (Б, схема 1). Координационное окружение каждого металлоцентра (КЧ 9) дополняется лигандами $\text{Piv-}\kappa^2\text{O, O}'$ и $\text{Bath-}\kappa^2\text{N, N}'$ или $\text{Phen-}\kappa^2\text{N, N}'$ и $\text{Bpy-}\kappa^2\text{N, N}'$ соответственно. Уникальной особенностью термического поведения комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ при нагревании в инертной атмосфере ниже температуры разложения ($\sim 320-325^\circ\text{C}$) является наличие фазовых переходов, а именно, $0\text{D}-0\text{D}$ переходов в монокристалле (single-crystal-to-single crystal transition, SCSC), поли-

морфных переходов и плавления. Подробное описание термического поведения при нагревании и структурных переходов пивалатов европия с лигандом Bath представлено в [16].

Низкотемпературное поведение комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (I) исследовано методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5.96–302.88 К. Зависимость теплоемкости от

температуры ($C_p^\circ(T)$) для комплекса I представлена на рис. 1. Из экспериментальных данных адиабатической калориметрии получены стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ комплекса I, представленные

в табл. 3. На зависимости $C_p^\circ(T)$ при понижении температуры наблюдается монотонное (без резких изменений, соответствующих гипотетическим фа-

зовым переходам) уменьшение величин C_p° , что указывает на отсутствие фазовых превращений для комплекса I в исследованном температурном

интервале. Подобное поведение зависимости $C_p^\circ(T)$ демонстрируют комплексы $[\text{Ln}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ и Tb [18, 19, 28] в интервале темпера-

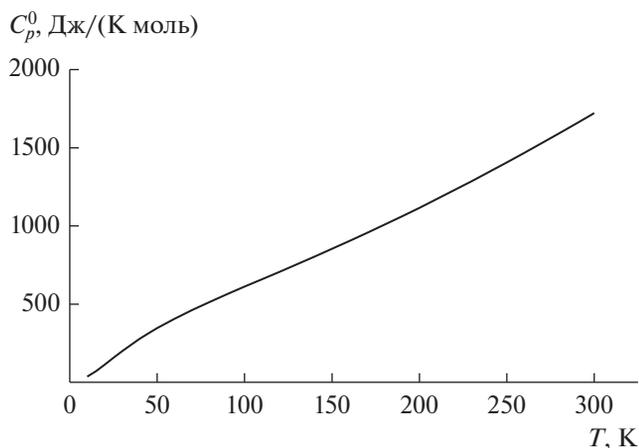


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры комплекса I.

тур $5-T_{\text{удаления Phen}}$ ($\sim 263^\circ\text{C}$). Можно утверждать, что в I отсутствие сопряжения между Ph- и Phen-фрагментами структурно-нежестких лигандов Bath не вызывает термические изменения конформации Bath, координированного на металле, в интервале температур 5.96–302.88 К. В отличие от этого для комплексов $[\text{Ln}_2(\text{Vru})_2(\text{Piv})_6]$, где Ln = Sm, Eu, Gd, Er, содержащих конформационно

лабильный лиганд Vru, на зависимостях $C_p^0(T)$ в интервале температур $5-T_{\text{удаления Vru}}$ ($\sim 148^\circ\text{C}$) наблюдаются аномалии вблизи 233 К (-40°C), связанные с термическими изменениями конформации лиганда Vru [18, 19, 28]. Отсутствие структурных изменений в температурном интервале $5-T_{\text{удаления нейтрального лиганда}}$ К для серий биядерных комплексов $[\text{Ln}_2\text{L}_2(\text{Piv})_6]$, где Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Er, L = Vru или Phen, а также $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6(\text{Piv})_6] \cdot \text{HPiv}$, где Ln = La, Sm, Eu, Gd и Tb, связанных с размораживанием степеней свободы анионных лигандов Piv [18, 19, 28, 29] позволяет ожидать структурную стабильность комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ в интервале температур 5.96–302.88 К.

Ранее нами было показано, что гетероциклические N-донорные лиганды Bath, Phen и Vru, обладающие интенсивными полосами поглощения в ближней УФ-области, эффективно сенсбилизируют ФЛ иона Eu^{3+} в биядерных пивалатах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, $[\text{Eu}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$ (II) и $[\text{Eu}_2(\text{Vru})_2(\text{Piv})_6]$ (III) и обеспечивают высокие значения абсолютных квантовых выходов ФЛ ($\sim 60\%$) при возбуждении ФЛ в области спектра, соответствующей поглощению лиганда [16, 17, 19].

Низкотемпературное поведение интегральной интенсивности фотолюминесценции переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$) для комплексов I–III исследовано методом люминесцентной спектроскопии в интервале температур 98–295 К. Спек-

тры ФЛ комплексов I–III при 295, 193 и 98 К представлены на рис. 2. При возбуждении УФ-излучением с длиной волны 340 нм комплексы I–III демонстрируют яркую красную люминесценцию иона Eu^{3+} . В спектрах соединений I–III присутствуют узкие полосы ФЛ, характерные для электронных переходов иона Eu^{3+} с уровня 5D_0 на подуровни основного терма 7F_j ($J = 0-6$). При понижении температуры в спектрах комплексов I–III наблюдается уменьшение ширины всех спектральных линий переходов иона Eu^{3+} , за исключением нуль-фононной линии перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, вследствие уменьшения взаимодействия ионов Eu^{3+} с фононами кристаллической решетки [30]. В спектрах ФЛ комплексов I–III при 193 и 98 К не наблюдается существенных изменений Штарковской структуры полос ФЛ ионов Eu^{3+} по сравнению с соответствующими спектрами ФЛ этих комплексов при 295 К. Это указывает на сохранение локального электрического поля иона Eu^{3+} [31] в интервале температур 98–295 К в комплексах I и

II, а также III, для которого на зависимости $C_p^0(T)$ найдена аномалия вблизи 233 К, связанная с внутрисферными термическими изменениями конформации лиганда Vru [28].

Нами обнаружено, что комплексы I и II демонстрируют высокую температурную стабильность интегральной интенсивности ФЛ в интервале длин волн 564–880 нм, соответствующем люминесцентным полосам переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$) в интервале температур 295–98 К. При понижении температуры от 295 до 98 К для комплексов I и II наблюдается монотонный спад интегральной интенсивности ФЛ, составляющий не более 7 и 3% для комплексов I и II соответственно. При этом при понижении температуры от 295 до 193 К для комплексов I и II интегральная интенсивность ФЛ уменьшается всего лишь на 2.4 и 2%, соответственно. Отметим, что изменение абсолютного квантового выхода ФЛ прямо пропорционально изменению интенсивности ФЛ [32]. Таким образом, в интервале температур 98–295 К комплексы I и II сохраняют высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ, составляющие не менее 55.8 и 58.2% соответственно. Значения абсолютного квантового выхода ФЛ комплексов I и II в интервале температур 193–295 К ($-80 \dots +22^\circ\text{C}$) составляют не менее 58.6 и 58.8% соответственно. Близкие значения энергий состояния S_1 и значения энергий состояния T_1 лиганда Bath для комплексов $[\text{Gd}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ [17] позволяют ожидать близкие значения абсолютного квантового выхода комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ в интервале температур 295–98 К. Отметим, что при понижении температуры от 295 до 98 К для комплексов I и II время жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} возрастает на 29 и

3.7% соответственно. Принимая во внимание, что при понижении температуры от 295 до 98 К соответствующего увеличения интенсивности ФЛ для пивалатов I (29%) и II (3.7%) не наблюдается, можно полагать, что при понижении температуры для комплексов I и II наряду с каналом тушения уровня 5D_0 иона Eu^{3+} деактивируется и канал передачи энергии возбуждения лиганд–металл (на 36 и 6.7% соответственно), что компенсирует влияние температуры на интенсивность ФЛ в интервале температур 295–98 К. То есть, несмотря на то что доля излучательной релаксации уровня 5D_0 на уровни 7F_j ($j = 0–6$) с понижением температуры возрастает, уровень 5D_0 при понижении температуры заселяется с меньшей вероятностью. Для комплекса III при понижении температуры от 295 до 193 К наблюдается монотонный спад интегральной интенсивности ФЛ на 30%, затем при дальнейшем понижении температуры до 98 К наблюдается ее некоторый рост. Общее изменение интенсивности в интервале 295–98 К составляет 25%. Таким образом, в интервале температур 98 до 295 К абсолютный квантовый выход ФЛ комплекса составляет не менее 41%. Учитывая, что при понижении температуры от 295 до 98 К время жизни уровня 5D_0 возрастает на 4%, можно полагать, что в интервале температур 295–98 К канал передачи энергии возбуждения лиганд–металл претерпевает деактивацию не менее чем на 29%. Этой деактивацией объясняется спад интенсивности ФЛ в интервале температур 295–193 К. Деактивация канала тушения уровня 5D_0 становится заметной в интервале температур 193–98 К, когда спад интенсивности ФЛ при понижении температуры сменяется ее ростом.

Таким образом, для комплекса I показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений в интервале температур 5.96–302.88 К, рассчитаны важнейшие термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$. Показано, что в интервале температур 98–295 К комплексы I–III сохраняют высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ, составляющие не менее 55.8, 58.2 и 41% для комплексов I–III соответственно. Значения абсолютного квантового выхода ФЛ комплексов I и II в интервале температур 193–295 К (–80...+22°C) составляют не менее 58.6 и 58.8% соответственно. Незначительное уменьшение интегральной интенсивности ФЛ, соответствующей люминесцентным полосам переходов иона $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0–6$), при понижении температуры для комплексов I–III обусловлено взаимной компенсацией температурной активации каналов передачи возбуждения лиганд–металл и каналов безызлучательной релаксации возбуждения для данных комплексов. Полученные в настоящей работе результаты (в сочетании с результатами наших

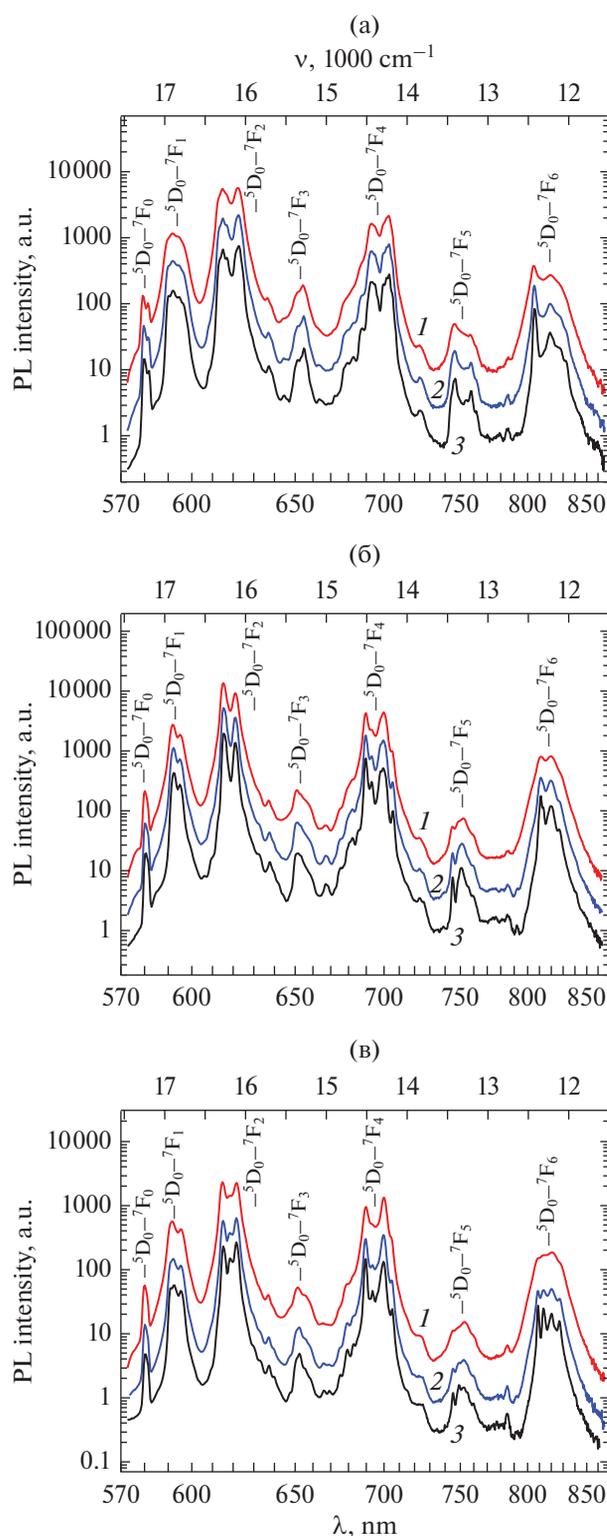


Рис. 2. Спектры ФЛ комплексов I (а), II (б) и III (в) при 295 (1, умножен на 9), 193 (2, умножен на 3) и 98 К (3).

исследований фотофизических свойств и термического поведения биядерных пивалатов европия в интервале температур 30–600°C [16, 18, 19],

которые показали термическую стабильность комплексов, значительную монохромность и высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ биядерных пивалатов европия с лигандами Bath, Phen и Вру, а также высокая летучесть биядерных пивалатов лантаноидов [10, 13–15, 33–36]) указывают, что комплексы $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, II и III являются перспективными функциональными компонентами новых люминесцентных материалов в интервале температур 98–295 К.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang C.-H. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. Singapore: John Wiley & Sons Pte Ltd, 2010. 575 p.
- Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A. Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K.). Amsterdam: Elsevier, 2005. V. 35. P. 107.
- Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular Nanomagnets. Oxford University Press: Oxford, 2006. 408 p.
- Metal Ions in Biological Systems: The Lanthanides and Their Interrelations with Biosystems / Eds. Sigel H., Sigel A. Basel: Marcel Dekker, 2003. V. 40.
- Lan Y.-Q., Jiang H.-L., Li S.-L. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7484.
- Zhu Y., Luo F., Luo M. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8545.
- Bünzli J.-C.G., Chauvin A.-S., Kim H.K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2623.
- Shavaleev N.M., Scopelliti R., Gumy F. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 6178.
- Shavaleev N.M., Gumy F., Scopelliti R. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48, P. 5611.
- Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Polyhedron. 2013. V. 65. P. 152.
- Law G.-L., Kwok W.-M., Wong W.-T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 10858.
- Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S. // The Chemistry of Metal Enolates / Ed. Zabicky J. John Chichester (England): Wiley & Sons Ltd., 2009. Ch. 3. P. 131.
- Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Aleksandrov G.G. et al. // Polyhedron. 2013. V. 50. P. 297.
- Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 18104.
- Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 4. С. 938 (Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 938). <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0531-9>
- Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Zavorotny Y.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 129. № ? P. 105.
- Fomina I.G., Dolgushin F.M., Koroteev P.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 5. P. 464.
- Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 727. (Dobrokhotova Zh.V., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 5. P. 668). <https://doi.org/10.1134/S0036023609050040>
- Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 22. P. 3595.
- Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195).
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
- Гуревич В.М., Хлюстов В.Г. // Геохимия. 1979. Т. 17. № 6. С. 829 (Gurevich V.M., Khluystov V.G. // Geokhimiya. 1979. V.17. № 6. P. 829).
- NIST ITS-90 Thermocouple Database. <https://doi.org/10.18434/T4S888>
- Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1971. С. 40.
- Carnall W.T., Crosswhite H.M. // Argonne Natl. Lab. Rept. 1977. P. ANL78XX95.
- Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1463. (Fomina I.G., Kiskin M.A., Martynov A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. P. 1349).
- Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 8.
- Dobrokhotova Zh.V., Tyurin A.V., Fomina I.G. et al. // Thermochim. Acta. 2013. V. 556. P. 68.
- Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Кискин М.А. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 400. (Dobrokhotova Zh.V., Fomina I.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 3. P. 323). <https://doi.org/10.1134/S0036024406030034>
- Osad'ko I.S. // Phys. Rep. 1991. V. 206 № 2. P. 43.
- Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. С. 350.
- Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т. 2. М.: Академия, 2012. 408 с.
- Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Aleksandrov G.G. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 185. P. 49.
- Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 793 (Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Fomina I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 734). <https://doi.org/10.1134/S0036023609050118>
- Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №1. С. 56 (Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Fomina I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. №1. P. 53). <https://doi.org/10.1134/S0036023610010109>
- Емелина А.Л., Доброхотова Ж.В., Синельщикова А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 55. № 11. С. 1860 (Emelina A.L., Dobrokhotova Zh.V., Sinelshchikova A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 55. № 11. P. 1754). <https://doi.org/10.1134/S0036023610110124>