

*На правах рукописи*



**Назаренко Максим Андреевич**

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ(III) И  
ГАДОЛИНИЯ(III) С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ  
(СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА)**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар – 2020

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Панюшкин Виктор Терентьевич,  
профессор кафедры общей, неорганической химии и  
информационно-вычислительных технологий в  
химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет»

Официальные оппоненты: Гусев Алексей Николаевич,  
доктор химических наук, профессор кафедры общей и  
физической химии Таврической академии  
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет  
им. В.И. Вернадского», г. Симферополь

Бурлов Анатолий Сергеевич, кандидат химических  
наук, главный научный сотрудник отдела химии  
координационных соединений  
НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО  
«Южный федеральный Университет»,  
г. Ростов-на-Дону

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии Дальневосточного  
отделения Российской академии наук, г. Владивосток

Защита состоится «25» февраля 2021 г. в 14.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г.  
Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030л.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского  
государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, 149, [http:// www.kubsu.ru](http://www.kubsu.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Люминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов с производными ароматических карбоновых кислот, находят практическое применение в качестве защитных покрытий, люминесцентных зондов, эмиттеров в хемосенсорах, электролюминесцентных устройствах, органических светоизлучающих диодов (OLED's - organic light emitting diodes).

Физико-химические свойства и практическая применимость целого ряда люминесцирующих комплексных соединений (КС) лантаноидов с различными органическими лигандами отображены в работах: Золина В.Ф., Катковой М.А., Бочкаревой М.Н., Царюк В.А., Панюшкина В.Т., Zunk P.K., Legendziewicz J., Kunast U.H. Hilder M., и др.

Хорошо изученные до настоящего времени  $\beta$ -дикетонатные и пиразолилатные комплексы лантаноидов обладают рядом недостатков, главный из которых их низкая термическая устойчивость и заметная подверженность к деструкции в воздушной среде. Этих недостатков лишены координационные соединения лантаноидов с производных ароматических карбоновых кислот в качестве лигандов. Они обладают более выраженной термо- и фото-стабильностью, устойчивы на воздухе, а также имеют узкие и интенсивные полосы люминесценции, что позволяет применять их для производства высококачественных люминофоров.

Вводя различные заместители в ароматическое бензойное кольцо можно кардинальным образом влиять на физико-химические свойства синтезируемых комплексных соединений лантаноидов, получая, вещества с интересующими параметрами (люминесцентные свойства, термическая стабильность, устойчивость к различным параметрам окружающей среды). Однако классическими химическими методами синтеза координационных соединений (основанных на реакциях ионного обмена) не всегда удаётся получить вещества, полностью удовлетворяющие предъявляемым к ним практическим требованиям,

из-за возможных процессов гидролиза, гидратации, загрязнения целевого вещества побочными продуктами реакции. В частности, молекулы координационной воды могут оказывать негативное влияние снижая люминесценцию. Данных недостатков лишен метод электрохимического синтеза, который позволяет проводить синтез в одну стадию, получать безводные соединения, не содержащие посторонних ионов, а также варьировать состав целевого продукта и направление синтеза.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00595-а), Минобрнауки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт №16.740.11.0333) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа СТАРТ-2011, г/к 9132р/14878).

### **Степень разработанности темы исследования**

Нами в качестве объектов исследования предлагаются координационные соединения тербия (III) и гадолиния (III). Впервые разработан метод электрохимического синтеза для получения безводных соединений карбоксилатов лантаноидов. Преимущество данного метода заключается в возможности проведения одностадийного процесса синтеза без использования дополнительных компонентов системы, способных координировать с целевым продуктом. Это значительно упрощает проведение синтеза и позволяет получать новые люминесцирующие соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами не содержащие в своей координационной сфере молекул воды и других посторонних противоионов, что открывает перспективу изготовления тонкопленочных люминесцентных материалов. Для определения возможности практического использования комплексных соединений РЗЭ решающими факторами являются: квантовый выход люминесценции, растворимость, летучесть, фото- и термостабильность. Этим условиям удовлетворяет полученные нами высокоэффективные люминесцирующие соединения Tb<sup>3+</sup>. Следует отметить, что подобный подход при получении люминесцирующих комплексов с карбоновыми

кислотами в неводных средах ранее в научной литературе не использовался. Использование тербия(III) в качестве металла комплексообразователя, обусловлено высокой интенсивностью люминесценции его комплексных соединений и устойчивостью металлического тербия к окислению на воздухе. Выбор в качестве лигандов ароматических карбоновых кислот, обусловлен тем, что эти лиганды хорошо координируют с  $Tb^{3+}$ , а полученные комплексы имеют высокие выходы люминесценции.

**Цель настоящей работы** заключается в синтезе и изучении физико-химических свойств (термических и спектральных) люминесцирующих комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с рядом ароматических карбоновых кислот, содержащих различные заместители в бензольном кольце (алкил-, алкилокси-, фенил-, гидрокси-, галогенид- и др.), а также пиридиндикарбоновыми кислотами.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Выбор оптимальных параметров химического и электрохимического синтеза комплексных соединений: подбор подходящего растворителя, концентрации лиганда, pH раствора, применение методов, нивелирующих пассивацию электродов при электрохимическом синтезе.

2. Определение состава, области термостабильности и предполагаемого строения полученных соединений методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК- и ЭПР спектроскопии.

3. Определение спектроскопических характеристик полученных комплексных соединений (спектры поглощения, возбуждения, люминесценции, энергия возбужденного триплетного состояния лигандов, эффективность и время люминесценции).

### **Научная новизна.**

1. Впервые электрохимическим методом получены более 50 безводных комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с различными ароматическими карбоновыми кислотами.

2. Выявлены преимущества электрохимического синтеза при получении люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов (проведение синтеза без использования соответствующих солей металлов, протекание реакций при комнатной температуре, одностадийность процесса и его контроль по силе тока, высокие выходы конечных продуктов) по сравнению с классическими методами синтеза из солей в более жёстких условиях (повышенная температура, строгий контроль рН, применение прекурсоров, чувствительных к действию влаги).

3. Определены значения энергии возбужденного триплетного состояния лигандов и установлены закономерности между типом и положением заместителя в бензольном кольце лигандов и интенсивностью люминесценции комплексных соединений тербия(III).

4. По данным ИК спектров полученных комплексных соединений показана преимущественно бидентатная координация лигандов с ионами лантаноидов.

5. По данным ЭПР спектров установлено, что комплексные соединения гадолиния (III) обладают магнитными свойствами.

**Практическая и теоретическая значимость работы.** Оптимизированная методика электрохимического синтеза с использованием растворимого анода в неводных средах может быть с успехом применена для получения целого ряда координационных соединений f-элементов с различными органическими лигандами.

Синтезированные новые комплексные соединения с ароматическими карбоновыми кислотами могут быть использованы в качестве материалов излучающих слоев в изготовлении электролюминесцентных устройств. Полученные физико-химические данные об использованных лигандах и полученных координационных соединениях, могут быть использованы в справочной литературе. Результаты диссертационной работы, нашли применение при проведении учебных и научных работ на факультете химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», а также при проведении лекционных и семинарских занятий, спецкурсов по неорганической и

координационной химии. Результаты исследования могут быть использованы при проведении исследований в Центре фотохимии Российской академии наук, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Южном Федеральном Университете, Крымском федеральном университете им. В.И. Вернадского и других организациях.

**Методология и методы исследования:** Теоретической и методологической основой диссертационного исследования являются работы отечественных и зарубежных ученых по тематике люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов, а также методов их синтеза и применение их в качестве люминофоров. Информационную базу составляют статьи в изданиях, индексируемых в международных базах научного цитирования, монографические работы, материалы международных и всероссийских конференций по исследуемой проблеме.

Использованные в работе методы направлены на верификацию различных моделей путем их сопоставления с независимыми экспериментальными результатами изучения свойств люминесцирующих комплексных соединений карбоксилатов лантаноидов. В качестве экспериментальных методов использованы элементный и термогравиметрический анализы, спектроскопические методы (ИК, ЭПР, видимая и УФ спектроскопия, люминесценция), вольтамперометрические исследования, электронная микроскопия.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Результаты химического и электрохимического синтеза комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с рядом ароматических карбоксилатных лигандов в водно-спиртовых и неводных средах.
2. Зависимость фотофизических свойств полученных координационных соединений от структуры исходного лиганда.

3. Определение интервалов термической стабильности комплексных соединений лантаноидов по результатам термогравиметрического анализа.

4. Исследование строения комплексных соединений методами ИК-, ЭПР и люминесцентной спектроскопии. Сопоставление значений энергий триплетных уровней изученных ароматических карбоновых кислот и резонансных уровней ионов лантаноидов(III) для оптимизации сенсбилизации люминесценции при сочетании соответствующего иона лантаноида(III) и лиганда;

5. Определение интенсивности люминесценции комплексных соединений для использования их в качестве люминесцентных материалов.

**Личный вклад соискателя** заключается в синтезе исходных лигандов, получении комплексных соединений на их основе, исследование полученных комплексных соединений методами термогравиметрии, ИК- и ЭПР спектроскопии и спектров люминесценции. Постановка задачи исследования, интерпретация результатов диссертационного исследования, подготовка к публикации научных статей, формирование выводов по работе осуществлено совместно с научным руководителем д.х.н., проф. В.Т. Панюшкиным.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на следующих конференциях и конкурсах: VII – XVII Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений», Краснодар, 2010-2020 гг.; II Международной молодежной школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», Москва, 2010; International Conference «Luminescence of Lanthanides», 2010, Odessa 2010; XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Иваново, 2011; III Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, 2011; XVI Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2013», 2013, Москва; XVII Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2014», 2014, Москва.



**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано: 7 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science; обзор в книге «Handbook of Ecomaterials», Springer 2019; патент на изобретение и 35 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка используемых источников (218 наименований). Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, включает 5 таблиц, 59 рисунков.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

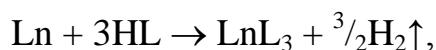
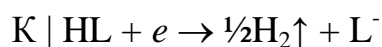
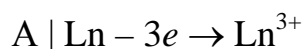
В **первой главе** представлен литературный обзор, посвященный синтезу координационных соединений лантаноидов с органическими карбоновыми кислотами, изучение их строения и физико-химических свойств.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) сопоставляется синтез (химический и электрохимический) комплексных соединений  $Tb^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ . Химический синтез осуществлялся по методике, основанной на реакциях ионного обмена в растворе, особое внимание было уделено электрохимическому синтезу.

#### ***Электрохимический синтез комплексных соединений.***

Электрохимическая ячейка для анодного синтеза безводных комплексных соединений представляет собой герметично закрывающийся стеклянный сосуд с пришлифованной крышкой, в которой располагаются держатели электродов. В держателях фиксируются два электрода – рабочий (анод) и вспомогательный (катод). Выбор материала ячейки обусловлен инертностью стекла, его относительной твердостью и термической устойчивостью. В качестве анода использовалась пластина из соответствующего лантаноида, подвергаемого анодному растворению, а в качестве катода – платина.

В электрохимической ячейке при синтезе комплексных соединений протекают следующие электродные процессы:



где HL – лиганд.

Выбор растворителя (ацетонитрила) обусловлен тем, что он удовлетворяет требованиям, предъявляемым при электрохимическом синтезе: электрохимическая устойчивость, слабая координирующая способность, растворимость в нем исходных лигандов и фонового электролита, доступность и легкость осушки. Довольно высокое значение давления паров ацетонитрила способствует его удалению при нагревании, особенно, если процесс вести в вакууме. Также нами была предпринята попытка синтеза бензоатов и салицилатов гадолиния(III) и тербия(III) в водной среде, которая показала несостоятельность данного метода из-за сильной эрозии электродов.

Оптимальная сила тока в ходе синтеза комплексных соединений с используемыми лигандами составляет 15 - 30 мА, подавалось напряжение в пределах 4 – 12 В. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 6-12 мА/см<sup>2</sup>. Выбор данных параметров способствовал наиболее эффективному протеканию процессу синтеза. Состав полученных комплексных соединений соответствует LnL<sub>3</sub> или Ln<sub>2</sub>L<sub>3</sub>.

***Классический синтез, основанный на обменном взаимодействии соли металла и лиганда.*** В нашей работе использовались в качестве лигандов ароматические карбоновые кислоты, так как образующиеся с ними комплексные соединения обладают хорошей люминесценцией и рядом других полезных свойств (термическая стабильность и фотостабильность). В качестве металла-комплексобразователя был выбран тербий(III) ввиду его высокой вероятности зеленой люминесценции в видимом диапазоне. Комплексы с гадолинием(III) использовались для определения люминесцентных характеристик лигандов:

интенсивности флуоресценции, значения триплетных уровней и времени флуоресценции.

Химический синтез комплексных соединений осуществляли в водно-спиртовых растворах, содержащих лиганд и соль металла в мольном соотношении Ln:HL 1:3. Выбранное соотношение является наиболее оптимальным, так как приводит к образованию нейтральных комплексных соединений.

В качестве реакционной среды использовался водно-спиртовой раствор, что обусловлено рядом факторов, связанных с растворимостью исходных компонентов и низкой вероятностью образования гидроксокомплексов.

Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа полученные химическим синтезом комплексы представляют собой гидраты состава  $LnL_3 \cdot nH_2O$ , где  $n=4-8$ .

В **третьей главе** представлены и обсуждены результаты эксперимента, проведенных в ходе выполнения диссертационного исследования.

### **ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений**

По данным ИК спектров установлено, что все карбоновые кислоты в комплексах находятся в депротонированной форме, так как наблюдается исчезновение полосы поглощения валентного колебания C=O связи в области 1760-1620  $cm^{-1}$  и появление полос поглощения, соответствующих валентным ассиметричному и симметричному колебанию ионизированной карбоксильной группы в области 1520-1620 и 1420-1380  $cm^{-1}$  соответственно, что используется (К. Накамото) для определения способа координации карбоксильной группы с металлом ( $\Delta\nu(COO^-) = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ ). Если значение  $\Delta\nu(COO^-)$  меньше 200  $cm^{-1}$ , то предполагается, что карбоксильная группа координируется бидентатно (имеет  $C_{2v}$  симметрию), если больше – монодентатно (симметрия  $C_s$ ).

Результаты сравнения значений  $\Delta\nu(COO^-)$  для комплексных соединений  $Tb^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  показывает, что карбоксильная группа в большинстве синтезируемых соединений координирована бидентатно, так как значение  $\Delta\nu(COO^-)$  для комплексов менее 200  $cm^{-1}$ .

Сравнивая ИК спектры электрохимически и химически синтезированных безводных комплексов тербия(III) и гадолиния(III) с используемыми лигандами можно сказать, что их характеристические полосы поглощения практически совпадают.

### ЭПР-спектроскопическое исследование комплексных соединений

При исследовании спектров ЭПР порошков на примере синтезированных  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$  и  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$  мы исходили из того, что основной вклад в спиновый гамильтониан дают параметры электронного зеемановского взаимодействия и параметры РНП. Тогда ЭПР спектры описываются спин-гамильтонианом (1):

$$\hat{H} = \mu_B g B_0 \hat{S} + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1)$$

где  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $g$  - фактор спектроскопического расщепления Ланде (предположительно изотропный),  $B_0$  - величина статического магнитного поля,  $\hat{S}$  - оператор полного спина,  $\hat{S}_i$  ( $i = x, y, z$ ) - спиновые матрицы,  $S=3.5$  - полный спин,  $D$  и  $E$  - параметры расщепления в нулевом поле.

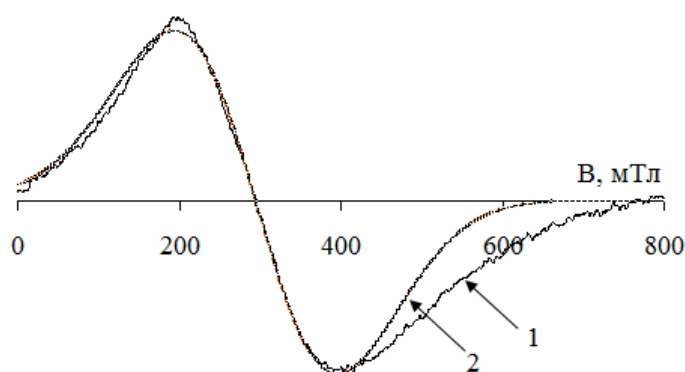


Рисунок 1 – ЭПР спектр для порошка  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$ , где

экспериментальный (1) и симулированный (2) спектры ЭПР порошка  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$

Для определения параметров расщепления в нулевом поле спектры ЭПР моделировали в программе MATLAB на основе модуля Easyspin. Структура спиновой системы в EasySpin была задана следующими параметрами для  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$  спин  $S = 7/2$ , изотропное значение  $g$ -фактора  $\approx 2$ ,  $\Delta H = 180$  мТл,  $D = 850$  МГц и для  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$ : спин  $S = 7/2$ , изотропное значение  $g$ -фактора  $\approx 2$ ,  $\Delta H = 200$  мТл,  $D = 700$  МГц. Как видно из рисунка 1

теоретический расчет спектра ЭПР для порошка  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$  согласуется с экспериментальными измерениями.

Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) для исследуемых  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$  и  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$  рассчитывали путем сравнения площади под кривой поглощения в сравнении с общепринятым парамагнитным стандартом. В качестве ЭПР парамагнитного стандарта применялся кристалл  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  с известной концентрацией ПМЦ. Концентрации ПМЦ ( $N$ ) в исследуемых образцах рассчитывали по уравнению (2):

$$N = \frac{N_{std} \cdot A_x \cdot (scan_x)^2 \cdot G_{std} \cdot M_{std} \cdot (g_{std})^2 \cdot [S(S+1)]_{std}}{A_{std} \cdot (scan_{std})^2 \cdot G_x \cdot M_x \cdot (g_x)^2 \cdot [S(S+1)]_x} \quad (2)$$

где  $A$  - площадь под кривой поглощения (выражается в относительных единицах одинаковых для стандарта (std) и исследуемого образца (x)); scan – цена деления в мТл на графике по горизонтали;  $G$  – относительное усиление сигнала;  $M$  – амплитуда модуляции;  $g$  –  $g$ -фактор;  $S$  – спин иона в основном состоянии.

Удельную магнитную восприимчивость рассчитывали по формуле (3):

$$\chi = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot J(J+1)}{3 \cdot k_B \cdot T} \quad (3)$$

где  $N$  – рассчитанная концентрация ПМЦ (ПМЦ/м<sup>3</sup>);  $\mu_B$  – магнетон Бора ( $9.274 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл);  $J$  – полный угловой момент;  $k_B$  – постоянная Больцмана ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $T$  – абсолютная температура (К).

Эффективный магнитный момент определяли по уравнению (4):

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B}{N \cdot \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi \cdot T} \quad (4)$$

Данные, рассчитанные по формулам (2-4) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рассчитанные из ЭПР спектров концентрация ПМЦ, парамагнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент

Образец	$N$ (ПМЦ/100 мг)	$\chi$ (см <sup>3</sup> /Г)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
$Gd(2,5-MeOBenz)_3$	$1.73 \cdot 10^{18}$	$1.54 \cdot 10^{-5}$	7,93
$Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$	$2.41 \cdot 10^{18}$	$5.76 \cdot 10^{-5}$	7,94

Для комплекса  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$  с целью улучшенного теоретического описания спектра ЭПР мы также решили использовать спин-гамильтониан следующего вида (5):

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \hat{S} \cdot g \cdot B_0 + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k k, q B_k^q \cdot \hat{O}_k^q \quad (5)$$

где,  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $\hat{S}$  - оператор полного спина,  $g$  - фактор спектроскопического расщепления Ланде,  $B_0$  - величина статического магнитного поля,  $\hat{O}_k^q$  - спиновые операторы Стивенса, коэффициенты  $B_k^q$  - параметры тонкой структуры, определяемые из эксперимента.

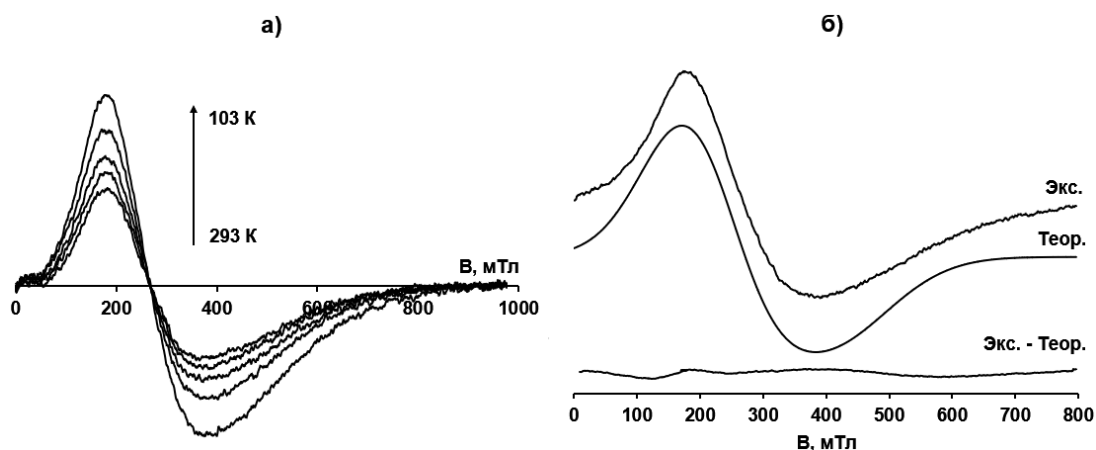


Рисунок 2 – Спектры ЭПР исследуемого  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ , полученные в температурном диапазоне 293-103 К (а) и сравнение экспериментального, полученного при 103 К, с теоретическим спектром ЭПР (б)

На рисунке 2 представлены экспериментальный (Экс.) и теоретический (Теор.) спектры ЭПР для исследуемого комплексного соединения, а также разница между этими спектрами (Экс.-Теор.). Теоретический спектр для исследуемого соединения моделировали в программе MATLAB на основе модуля EasySpin версии 5.2.28. Использовали следующие параметры модуляции:  $S = 7/2$ ,  $g = 2$ ,  $\Delta H_{pp} = 180$  мТл (от пика до пика),  $B_2^0 = 470$  МГц,  $B_4^0 = 7$  МГц,  $B_6^0 = 0.12$  МГц. Как видно из рисунка 2 кривая Экс.-Теор. приближается к прямой линии, что говорит о том, что теоретический спектр хорошо описывает форму экспериментального спектра ЭПР исследуемого соединения  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ .

Данный набор параметров тонкой структуры, согласно работе, характерен для гексагональной симметрии координационного полиэдра  $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ .

Согласно полученным данным  $Gd(3,4,5\text{-MeOBenz})_3$  обладает большим значением парамагнитной восприимчивости по сравнению с  $Gd(2,5\text{-MeOBenz})_3$ , что говорит о более выраженных магнитных свойствах.

### Термогравиметрическое исследование комплексов

Форма кривых на термограммах комплексов с одинаковыми лигандами практически идентична, однако наблюдаются небольшие различия в температурных эффектах. Большинство синтезированных комплексов термостабильны до 300 - 400°C, что дает возможность их нанесения на подложки методом вакуумной возгонки. При термическом анализе безводных комплексных соединений не наблюдается эффектов до 200°C, соответствующих процессам дегидратации. На термограммах гидратированных комплексов в области температур 80-120°C можно наблюдать эндоэффекты, соответствующие потере кристаллизационной воды. При  $t=250\text{-}600^\circ\text{C}$  наблюдаются эффекты с резкой потерей массы, которые соответствуют термоокислительной деструкции комплексов. Остаточная масса соответствует оксидам соответствующих лантаноидов.

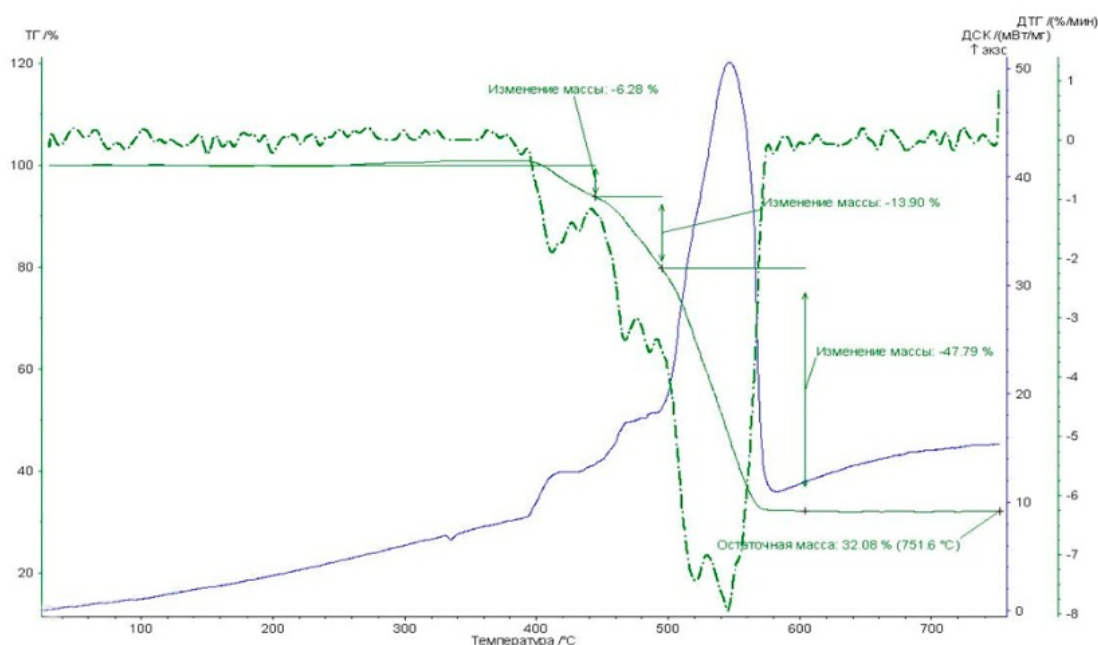


Рисунок 3 – Термограмма комплекса  $Tb(4\text{-TbutBenz})_3$

Например, область термостабильности для комплекса тербия (III) с 4-третбутилбензойной кислотой лежит до 400°C, при этом эффектов соответствующих процессам дегидратации до 200°C не наблюдается (рисунок 3)

Безводные и гидратированные комплексы для одного и того же лиганда в целом имеют похожий вид термограмм, за исключением эффектов связанных с отщеплением молекул воды.

### Люминесценция координационных соединений

Для выбора оптимальных пар «лантаноид – лиганд», обладающих максимальными выходами люминесценции, были изучены спектры фосфоресценции гадолиниевых комплексов исследуемых лигандов (рис. 4).

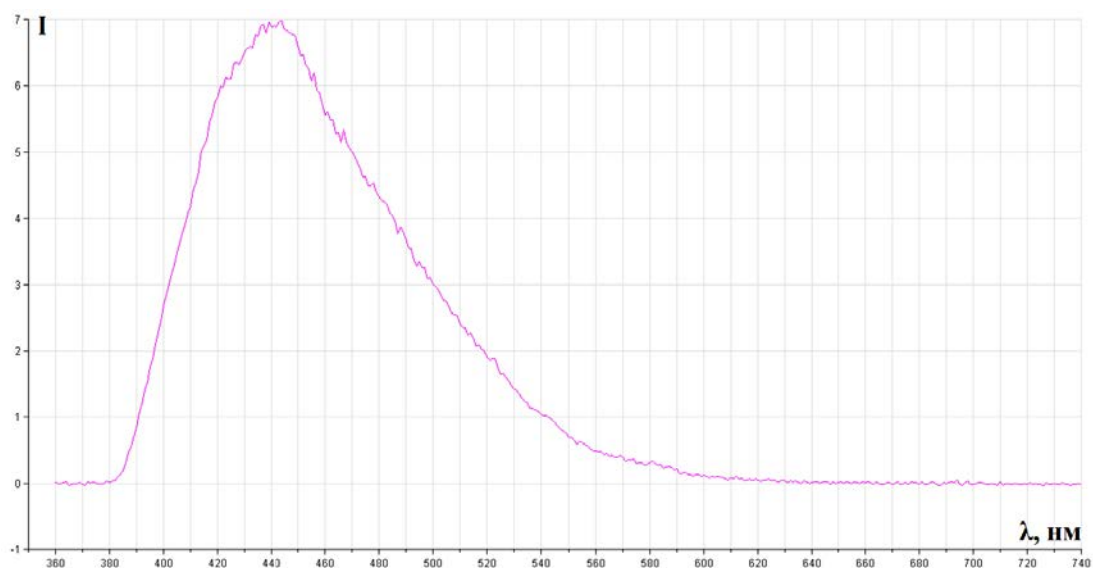


Рисунок 4 – Спектр фосфоресценции аниона 2,4-МеОBenz<sup>-</sup>

Применение данных соединений для оценки положения триплетного уровня возможно благодаря высокому отношению квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции. Также в этом случае невозможен перенос энергии от органической части комплексного соединения к иону лантаноида, так как нижний резонансный уровень гадолиния (III) лежит выше триплетных уровней, изученных нами лигандов. Из литературных данных известно, что для эффективной люминесценции координационных соединений Tb<sup>3+</sup> необходима



разница в энергиях не менее  $200 \text{ см}^{-1}$  (оптимально до  $2000\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$ ) между возбужденным триплетным уровнем лиганда и термом  $^5D_4$  данного иона лантаноида. Ниже указанного значения сильно возрастает обратный перенос энергии с лантаноида на лиганд вследствие вибронных взаимодействий.

Спектры флуоресценции комплексных соединений гадолиния(III) записывали при температуре жидкого азота ( $77 \text{ К}$ ) (для максимального нивелирования теплового тушения люминесценции). По максимумам полос испускания были определены триплетные уровни лигандов (таблица 2).

Таблица 2 – Значения энергий возбужденных триплетных состояний анионов некоторых используемых карбоновых кислот

Анион кислоты	Энергия $T_1$ , $\text{см}^{-1}$		$T_1 - ^5D_0$ , $\text{см}^{-1}$	Интегральная интенсивность
	Измеренные	Лит.		
Benz <sup>-</sup>	22830	21280	2330	10
4-TbutBenz <sup>-</sup>	25060	24875	4560	-
2-HidBenz <sup>-</sup>	23810	23800	3310	11,21
4-HidBenz <sup>-</sup>	23360	23530	2860	4,56
3,5-IsopropSal-	24390	-	3890	8,82
5-SulfoSal-	20830	-	330	5,058
5-BrSal-	20280	-	-220	0,936
2,3-MeOBenz-	22573		2073	5,688
2,4-MeOBenz-	22522		2022	15,262
2,5-MeOBenz-	22085		1585	4,105
2,6-MeOBenz-	22675		2175	7,115
2,4,6-MeOBenz-	21232		732	14,5
3,4-MeOBenz-	21277		777	18,774
3,5-MeOBenz-	22321		1821	13,355
2-AcBenz-	22727		2227	4,675
4-AcBenz-	21052		552	5,485
2-BenzolBenz-	20618		118	6,098
2(4Clben)Benz-	21930		1430	7
2(4Fben)Benz-	22321		1821	10,264
Ftalamin-	21978		1478	6,8
2,6-Dpir-	23585		3085	4,085

Люминесцентные свойства гидроксокомплексов, полученных химическим способом, выражены довольно слабо (рис.5). Это объясняется наличием гидроксогруппы, которая непосредственно связана с ионом лантаноида. Она поглощает значительную часть энергии и растрчивает ее на собственные колебания. Кроме того гидроксокомплексы уступают по основным характеристикам (люминесцентным, термической устойчивости) бензоатам лантаноидов.

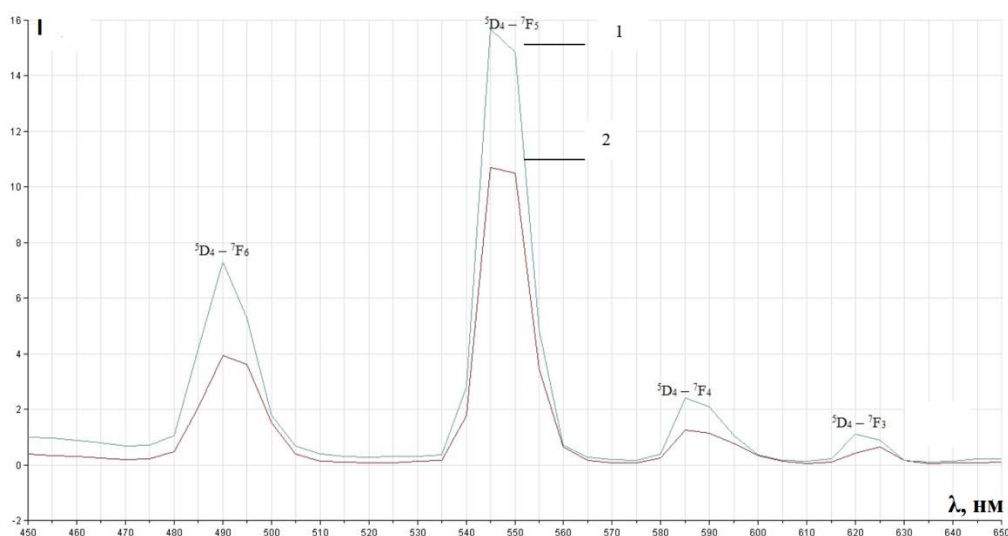


Рисунок 5 – Спектры люминесценции комплексных соединений  
 $Tb(2,4-MeOBenz)_3$  (1) и  $Tb(OH)(2,4-MeOBenz)_2$

Таким образом синтез координационных соединений должен проводиться при строгом контроле pH в диапазоне 4,5-5,5, чтобы исключить возможность образования гидроксокомплексов.

Все комплексные соединения тербия (III) обладают хорошей люминесценцией. При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион  $Tb^{3+}$ . По видимому, это связано с оптимальным положением возбужденного триплетного уровня лигандов. Как видно из полученных данных (рис.6), вид и взаимное расположение заместителей в бензойном кольце лиганда друг относительно друга, а также относительно карбоксильной группы влияет на структуру координационного узла бинарных комплексов. Их взаимное расположение может существенным образом менять геометрию координационного узла, а значит и

эффективность передачи энергии с лиганда на ион лантаноида, изменяя при этом интенсивность люминесценции.

Таким образом, по нашим данным, наиболее интенсивной люминесценцией при 298 К обладает комплекс  $\text{Tb}(3,4\text{-MeOBenz})_3$ , что можно объяснить самой высокой абсорбционной способностью данного лиганда в УФ части спектра и положительным мезомерным эффектом, оказываемым метоксигруппами.

Во всех спектрах фотолюминесценции наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам иона  $\text{Tb}^{3+}$ :  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (490 нм),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (544 нм),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (585 нм),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (620 нм),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (648 нм). Это свидетельствует о том, что источником люминесценции является только редкоземельный ион.

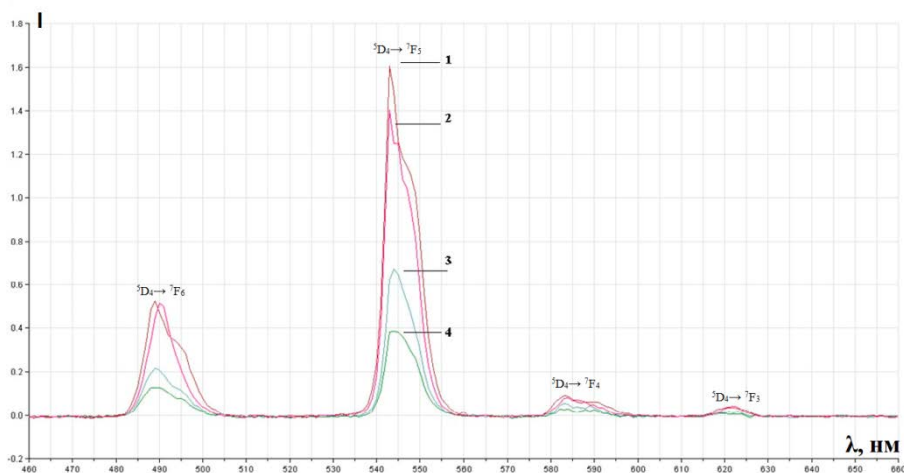


Рисунок 6 – Сравнение спектров люминесценции комплексных соединений  $\text{Tb}(3,4\text{-MeOBenz})_3$  (1),  $\text{Tb}(2,4\text{-MeOBenz})_3$  (2),  $\text{Tb}(2,6\text{-MeOBenz})_3$  (3),  $\text{Tb}(2,6\text{-MeOBenz})_3$  (4) при 298 К

Оценка интенсивности люминесценции всех изученных координационных соединений  $\text{Tb}^{3+}$  была проведена относительно стандарта, в качестве которого использовался безводный бензоат тербия, интегральная интенсивность которого была принята за 10.

Как видно из таблицы 2, наибольшей эффективностью люминесценции обладают комплексные соединения с диметоксибензойными кислотами:  $\text{Tb}(3,4\text{-MeOBenz})_3$ ,  $\text{Tb}(2,4\text{-MeOBenz})_3$ ,  $\text{Tb}(3,5\text{-MeOBenz})_3$ , что делает их перспективными люминесцентными материалами. Времена люминесценции

данных соединений лежат в диапазоне 0,02-0.6 мс, это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией переноса энергии является ее перенос с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Показана принципиальная возможность получения электрохимическим способом безводных комплексных соединений лантаноидов, обладающих эффективной люминесценцией. Синтез осуществлён по методу растворимого анода в среде безводного ацетонитрила. Оптимальные параметры синтеза: напряжение 6-12 В, плотность тока 6-10 мА, концентрация лиганда  $3 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, растворитель – ацетонитрил. Для уменьшения пассивации электрода использовался ультразвук.

2. Впервые электрохимическим методом получены комплексные соединения тербия(III) и гадолиния(III) ( $L_n$ ) с замещенными бензойными кислотами (2-ацетил-, 4-ацетил-, 2-бензоил-, 2-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 4-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 3,5-дигидрокси-, 2-ацетилокси-, 4-третбутил-, 2,4-диметокси-, 2,3-диметокси-, 2,5-диметокси-, 2,6-диметокси-, 3,4-диметокси-, 3,5-диметокси-, 3,4-диэтокси-, 2-фенокси-) состава  $L_nL_3$ , пиридиндикарбоновыми кислотами (2,3- и 2,6-пиридиндикарбоновые кислоты) состава  $L_nL_3$ .

3. Методом термогравиметрии подтвержден состав полученных соединений и установлено: что окси- и алкоксибензоаты лантаноидов термостабильны до 250°C, комплексы с пиридин- и пиридиндикарбоновыми кислотами – до 320°C, алкилбензоаты лантаноидов показали наибольшую устойчивость (до 380-400°C).

4. По данным ИК спектроскопии установлено, что замещенные бензойные и фталамовая кислоты координируются с ионами лантаноидов бидентатно через карбоксильную группу, пиридиндикарбоновые кислоты координируются бидентатно по двум атомам кислорода разных карбоксильных групп.

5. По данным спектров ЭПР комплексных соединений  $Gd^{3+}$  значение эффективных магнитных моментов позволяет предположить образование

полиядерных комплексов, при этом  $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$  обладает магнитными свойствами.

6. Из спектров флуоресценции комплексов гадолиния(III) установлены энергии возбужденных триплетных состояний анионов лигандов. Показано, что введение электронодонорного заместителя приводит к повышению энергии триплетного уровня аниона бензойных кислот и к увеличению интенсивности люминесценции комплексных соединений с тербием(III).

7. Установлено, что безводные комплексные соединения тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами, полученные электрохимическим методом в неводных средах, люминесцируют в 1,5-2 раза интенсивнее, чем соответствующие комплексные соединения, полученные химическим путём и содержащие молекулы воды во внутренней координационной сфере. Установлено что наилучшей люминесценцией обладает комплексное соединение  $Tb(3,4-MeOBenz)_3$  интегральная интенсивность которого в 18 раз больше, чем у бензоата тербия(III).

**Результаты диссертационной работы изложены в следующих основных публикациях:**

1. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Николаев А.А., Панюшкин В.Т., М.А. Магомадова Синтез и физико-химические свойства координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с некоторыми алкоксибензойными кислотами // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1743-1748. (DOI: 10.31857/S0044460X20110153).
2. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т. Синтез и спектральные свойства координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с гидроксibenзойными кислотами // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 405-411. (DOI: 10.1134/S0044460X19030119).
3. Oflidi A.I., Nazarenko M.A., Kyznetcova S.L. Electrochemical synthesis of  $Tb^{3+}$  waterless luminescent complex compounds with some fluorine-containing aromatic carboxylic acids // Fluorine notes. 2019. № 1 (122). С. 3-4. (DOI: 10.17677/fn20714807.2019.01.02).
4. Nazarenko M.A., Oflidi A.I., Kuznetsova S.L. Electrochemical anodic synthesis of  $Tb^{3+}$  luminescent coordination compounds with some fluorophenylacetic acids // Fluorine notes. 2019. № 1 (122). С. 5-6. (DOI: 10.17677/fn20714807.2019.01.03).

5. Панюшкин В.Т., Капустина А.А., Николаев А.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А., Колоколов Ф.А. Люминесценция тонких пленок на основе производных бензоатов тербия(III) // Журнал прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. № 6. С. 1011-1013.
6. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. Электрохимический синтез безводных люминесцирующих комплексных соединений Tb<sup>3+</sup> с ароматическими и гетероциклическими карбоновыми кислотами // Журнал общей химии. 2017. Т.87. № 5. С.833-837.
7. Колоколов Ф.А., Назаренко М.А., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т. Способ получения ацетилсалицилата тербия(III) // Патент на изобретение RU 2643966 C1, 06.02.2018. Заявка № 2017118701 от 29.05.2017.
8. Пикула А.А., Колечко Д.В., Назаренко М.А., Панюшкин В.Т. Координационные соединения европия(III), тербия(III), диспрозия(III), самария(III) и гадолиния(III) с 2-ацетилбензойной кислотой // Журнал неорганической химии. 2013. Т.58. №7. С. 875-878.
9. Panyushkin V.T., Kolokolov F.A., Oflidi A.I., Nazarenko M.A. Electrochemical Synthesis of Coordination Compounds of Lanthanides: Effective Luminophores / Book Chapter // Handbook of Ecomaterials. Vol. 3. 13 February 2019. pp. 1615-1653. (ISBN: 978-331968255-6;978-331968254-9, DOI: 10.1007/978-3-319-68255-6\_42).
10. Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Назаренко М.А. Электрохимический синтез координационных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами // Спектроскопия координационных соединений: материалы VII Международной конференции. Краснодар. 2010. С. 28-29.
11. Назаренко М.А., Офлиди А.И. Электрохимический синтез координационных соединений тербия(III) с производными ароматических карбоновых кислот // Спектроскопия координационных соединений: материалы VII Международной конференции. Краснодар. 2010. С. 26-27.
12. Nazarenko M.A., Oflidi A.I. Electrochemical synthesis of coordination compounds of terbium (III) with aromatic carboxylic acids in non-aqueous solutions // Luminescence of Lanthanides: Program and Abstracts Book of First International Conference Odessa State University. Odessa. 2010. p.117.
13. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А. Анодный синтез новых люминесцирующих координационных соединений тербия с 4-третбутилбензойной и 3-метилсалициловой кислотами // Физико-химические методы в химии координационных соединений: тезисы докладов XXV Международной Чугаевской

- конференции по координационной химии и II Молодежной конференции-школы. Иваново. 2011.
14. Назаренко М.А., Офлиди А.И. Анодный синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с некоторыми ароматическими карбоновыми кислотами // III Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединениям, порфиринам и фталоцианинам: сборник тезисов. Туапсе. 2011. С. 62.
  15. Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Назаренко М.А. Электрохимический синтез безводных люминесцирующих координационных соединений лантаноидов // III Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединениям, порфиринам и фталоцианинам: сборник тезисов. Туапсе. 2011. С. 31.
  16. Офлиди А.И., Назаренко М.А., Колоколов Ф.А. Анодный синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с 2, 5-диметоксифенилуксусной и 2-фуранкарбоновой кислотами // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XVI Международной конференции. Краснодар. 2019. С.157.
  17. Николаев А.А., Капустина А.А., Колоколов Ф.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А. Люминесцентные тонкие плёнки на основе комплексных соединений тербия(III) с некоторыми производными бензойной кислоты для органических светоизлучающих диодов // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XV Международной конференции. Краснодар. – 2018. – С. 152.
  18. Panuyshkin V., Ofliidi A., Nazarenko M., Pashchevskaya N. Electrochemical synthesis of lanthanides coordination compounds with carboxylic acids // Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds: book of abstracts 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School. – Nizhny Novgorod. – 2017. – P. 341.
  19. Офлиди А.И., Назаренко М.А. Электрохимический синтез новых комплексных соединений тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами – эффективных фосфоресцирующих люминофоров // Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах: материалы XIII Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов. –Краснодар. – 2016. – С. 141-142.