

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЧЕЧЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Мутузова Малика Хабибулаевна

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С
ЭТИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
к.х.н. профессор Шамсутдинова М.Х.**

Грозный 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Люминесценция ионов лантанидов(III).....	10
1.1.1. Механизм люминесценции координационных соединений лантанидов(III).....	14
1.1.2 Дизайн координационных соединений лантанидов(III), обладающих люминесцентными свойствами.....	24
1.2 Координационные соединения лантаноидов с бензойными кислотами.	29
1.2.1 Синтез комплексных соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами.....	29
1.2.2 Координация карбоксильной группы по данным ИК спектров.....	30
1.2.3 Особенности строения ароматических карбоксилатов лантаноидов...	37
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1. Реактивы и препараты.....	42
2.2. Синтез хлоридов лантанидов.....	42
2.3 Синтез этилоксибензойных кислот.....	43
2.3.1 Получение бромэтана.....	43
2.3.2 Получение рабочего раствора гидроксида лития.....	44
2.3.3 Получение полного салицилата лития.....	45
2.3.4 Получение полного параоксибензоата лития.....	45
2.2.5 Получение ортоэтоксibenзойной кислоты.....	46
2.2.6 Получение параэтоксibenзойной кислоты.....	46
2.3 Синтез комплексных соединений и калиевых солей лигандов.....	47
2.4. Методы анализа и исследования	56
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	61
3.1 Синтез этилоксибензойных кислот	61
3.1.1 Параэтоксibenзойная кислота.....	63
3.1.2 Ортоэтоксibenзойная кислота.....	65
3.1.3 2,4,6 -этоксibenзойная кислота.....	66

3.2 Спектральные свойства этокисбензойных кислот.....	68
3.4 ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений.....	78
3.5. Термогравиметрическое исследование комплексов.....	81
3.6. Люминесценция координационных соединений.....	86
ВЫВОДЫ.....	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	96

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В настоящее время соединения лантаноидов находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Значительное применение они нашли в радиотехнике, электронике, в металлургии черных и цветных металлов в качестве легирующих добавок, эффективных раскислителей и десульфаторов различных сталей и сплавов, присадок к топливным маслам и дизельному топливу.

Уникальность спектроскопических свойств ионов лантаноидов (Ln) с незаполненной 4f-оболочкой как в их простых солях, так и в комплексных соединениях с органическими реагентами разных классов обусловила их использование в электронной промышленности, медицине и других областях. Узкие полосы их люминесценции обеспечивают получение излучения, близкого к монохроматическому. Это осуществляется за счет переноса энергии от лиганда в возбужденном состоянии к иону Ln(III), причем эффективность подобного переноса энергии во многом зависит от грамотного подбора лигандов.

Люминесценция комплексных соединений лантаноидов имеет ряд особенностей, которые определяются их электронным строением. Электронные спектры ионов лантаноидов обусловлены f-f переходами в 4f-слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми 5s- и 5p-электронными оболочками, что обеспечивает сужение линий испускания до 10 нм, что недостижимо для других люминофоров. До настоящего времени не существует хорошей теоретической модели, позволяющей предсказывать люминесцентные свойства тех или иных комплексов. Поэтому для получения координационных соединений лантаноидов, обладающих интенсивной люминесценцией, обычно рассматривается упрощенный путь миграции энергии S_0 (лиганд) \rightarrow S_1 (лиганд) \rightarrow T_1 (лиганд) \rightarrow Ln^{3+} , предполагающий оптимизацию двух основных процессов: интеркомбинационной конверсии и внутримолекулярного

переноса энергии. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, оптимизацией энергетического зазора между возбужденным триплетным уровнем лиганда (T_1) и излучающим уровнем иона Ln^{3+} . Поскольку положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, то возможно варьирование люминесцентных свойств комплекса за счет изменения структуры лиганда.

Особенности механизма люминесценции соединений лантаноидов объясняют их уникальные свойства – большое время существования возбужденных состояний, наличие электронных переходов от ультрафиолетового до длинноволнового диапазона, малая ширина полос испускания и т.д. Эти свойства открывают возможности использования соединений лантаноидов при изготовлении фотоэлектрических батарей, органических светоизлучающих диодов, термоэлектрических элементов, генераторов лазерного излучения, а также в качестве меток и зондов при изучении процессов обмена веществ в живых объектах.

В настоящее время актуальным является создание OLEDs (*organic light emitting diodes*), которые обладают рядом преимуществ перед другими источниками света и устройствами для систем отображения информации: экономичность, высокая яркость, возможность изготовления гибких устройств и пр. Несмотря на бурное развитие науки в области получения OLEDs, они до сих пор обладают рядом недостатков, пока ограничивающих их сферу применения в серийно выпускаемых устройствах. Так, органические светоизлучающие материалы сравнительно быстро разрушаются под воздействием кислорода и влаги воздуха, что требует полной их герметизации. Кроме того, они постепенно деградируют в процессе работы, что проявляется в уменьшении их яркости при заданном напряжении и ухудшении спектральных характеристик. В связи с этим одним из наиболее актуальных направлений работы в области совершенствования OLEDs является создание новых более долговечных высокоэффективных светоизлучающих материалов.

Основными требованиями к соединениям, которые могут использоваться как электролюминофоры, являются:

1. Вещество должно люминесцировать с высоким квантовым выходом.
2. Вещество должно быть термически и фотостабильным.
3. Вещество должно быть чистым.

При переходе на уровень материалов:

1. Материал должен образовывать тонкие (10-100 нм) однородные аморфные пленки (поскольку разрыв пленки вызывает короткое замыкание, а ее неоднородность приводит к неравномерной светимости и ускорению локальных процессов деградации вещества).

4. Материал должен быть технологичным, чтобы его можно было использовать в современных технологиях получения электролюминесцентных устройств, обладать высокими рабочими и эксплуатационными характеристиками, хорошими объёмными и механическими свойствами.

5. Получение материала должно быть достаточно простым и экологически безопасным, а стоимость сравнительно невысокой.

OLEDs являются многослойными структурами, в которых слои соответствующих органических соединений и металлокомплексов представляют из себя тонкие аморфные пленки, обычно приготовленные с помощью вакуумного напыления. При высокой температуре сублимации этих соединений часто происходит их разрушение и вследствие этого снижение технических и эксплуатационных характеристик OLEDs. Другой проблемой является возможность кристаллизации аморфных пленок, что также ведет к сокращению срока эксплуатации устройств.

Однако современной тенденцией улучшения качества металлокомплексных пленок для OLEDs является внедрение при их производстве новых, высокопроизводительных, низкочастотных «мягких» технологий растворения, таких как покрытие методом центрифугирования (*spin-coating*) или использование струйной печати (*ink-jet printing*). Для реализации этих сравнительно простых, экономически и технологически целесообразных методов

получения многослойных OLEDs необходимо иметь растворимые в органических средах металлокомплексы, в то время как комплексы лантаноидов зачастую практически нерастворимы ни в чем. Повышение растворимости этих соединений без ухудшения их люминесцентных свойств и мобильности переноса зарядов может быть достигнуто путем введения в подходящий лиганд различных заместителей, что также будет препятствовать и их кристаллизации в тонких аморфных пленках.

Большинство работ по люминесцирующим комплексам лантаноидов с органическими лигандами посвящено β -дикетонатам лантаноидов. Однако существенным недостатком этих веществ является их низкая фото- и термическая стабильность. Заметные преимущества в этом отношении имеют координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, которые обладают хорошими поглощающими свойствами, но также фото- и термической стабильностью, превышающей соответствующие показатели β -дикетонатов. Преимуществом комплексов ароматических карбоновых кислот является наличие в молекуле лиганда хромофора, эффективно поглощающего энергию возбуждения, что позволяет увеличить квантовый выход люминесценции комплексного соединения. Поэтому синтез и исследование люминесцирующих карбоксилатов лантаноидов является весьма актуальной задачей.

В литературе описаны исследования люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов с бензойными кислотами, содержащих различные заместители (-OH, -NO₂, -NH₂, -OCH₃ и пр.), а также изготовление на их основе прототипов OLEDs устройств. Введение заместителей в молекулу бензойной кислоты может существенно повысить люминесцентные характеристики получаемых комплексных соединений, а также растворимость металлокомплексов в органических растворителях, что позволит упростить их дальнейшее использование в качестве светоэмиссионного слоя в OLEDs.

Цель работы

Синтез комплексных соединений некоторых лантанидов (Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III)) с этилоксибензойными кислотами; определение их состава, строения и физико-химических свойств для оценки применения комплексов в качестве эмиттеров в светодиодах.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие *задачи*:

1. Осуществление синтеза комплексных соединений этилоксибензойных кислот с различным положением заместителей с ионами самария(III), европия(III), гадолиния(III), тербия(III) и диспрозия(III) [4].
2. Установление состава, области термостабильности и способа координации полученных соединений методами элементного анализа, термогравиметрии и др. физико-химических методов.
3. Определение строения координационного полиэдра на основании ИК-спектроскопии и анализа расщепления компонент шариковой структуры в спектрах люминесценции комплексов.
4. Определение интенсивности и значений относительных квантовых выходов для интенсивно люминесцирующих комплексных соединений лантанидов.

Научная новизна

Получены комплексные соединения *орто*-, *пара*-, *мета*- и *2,4,6*-этоксibenзойной кислот с ионами самария(III), европия(III), гадолиния(III), тербия(III) и диспрозия(III); установлен их состав, определены интервалы термостабильности и способ координации лигандов с ионами лантанидов.

Определены люминесцентные характеристики полученных соединений: параметры полос испускания, квантовые выходы, времена люминесценции. На основании расщепления и интенсивности сигналов в спектрах люминесценции комплексных соединений предложены структуры координационных полиэдров.

Практическая значимость работы

Синтезированные комплексные соединения лантанидов могут использоваться в качестве эмиттеров при изготовлении электролюминесцентных устройств. Экспериментальные данные диссертационной работы могут быть использованы при проведении лекционных и семинарских занятий по химии координационных соединений в Кубанском, Южном Федеральном, Казанском, Иркутском и др. университетах, а также в научно-исследовательской работе ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИХДНЦ РАН и др.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Люминесценция ионов лантанидов(III)

Комплексы редкоземельных элементов привлекают большое внимание исследователей вследствие специфики механизма люминесценции, позволяющего обеспечить монохроматическое излучение.

Трехзарядные ионы лантанидов(III), обладая электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0 - 14$), проявляют три типа электронных переходов:

1. Разрешенные переходы, связанные с переносом заряда, как с лиганда на металл (ligand-to-metal charge transfer, *LMCT*), так и с металла на лиганд (metal-to-ligand charge transfer, *MLCT*). Энергия этих переходов обычно довольно высока ($\sim 40000 \text{ см}^{-1}$), и только для Ln^{III} , которые легко восстанавливаются до степени окисления +2 (Sm^{III} , Eu^{III} , Tm^{III} , Yb^{III}) или окисляются до +4 (Pr^{III} , Tb^{III}) широкие полосы переходов могут наблюдаться при $\sim 30000 \text{ см}^{-1}$.

2. Разрешенные *f-d переходы*, энергия которых сильно зависит от окружения иона, поскольку 5d орбитали являются внешними и непосредственно взаимодействуют с орбиталями лиганда. Но энергия этих переходов также обычно довольно высока ($>40000 \text{ см}^{-1}$). На рис. 1.1 представлено изменение энергии f-d переходов по ряду лантанидов. Для Ce^{III} характерны интенсивные f-d переходы, длина волны испускания которых может варьироваться от 290 до 500 нм.

3. Запрещенные и, следовательно, имеющие низкие коэффициенты поглощения ($<10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), *f-f переходы*. Благодаря экранированию 4f орбиталей от внешнего воздействия замкнутыми 5p⁶ и 6s² орбиталями (рис. 1.2), для этих переходов характерна узкая ширина линий и независимость энергии центра масс электронного перехода от окружения иона лантанида(III). f-f переходы легко распознаваемы и, как следствие, ионы лантанидов(III) являются

идеальными кандидатами для люминесцентных меток, принимая во внимание то, что детальное изучение расщепления полос f–f переходов с использованием теории групп может дать точную информацию о симметрии ближайшего окружения Ln^{III} .

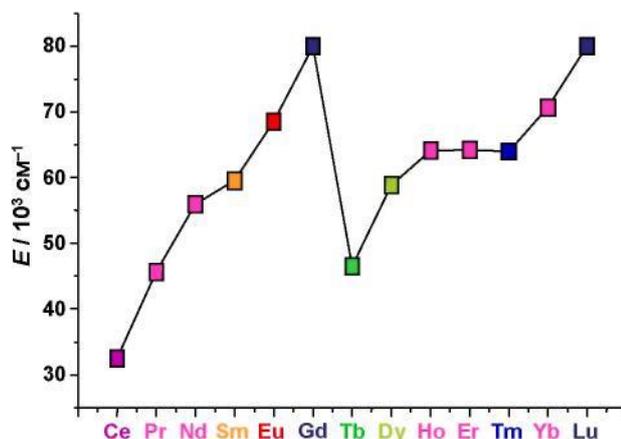


Рисунок 1.1 – Изменение энергии f-d переходов по ряду лантанидов

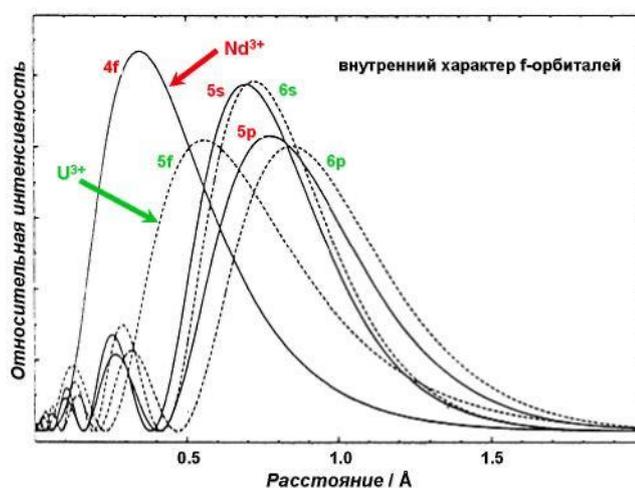


Рисунок 1.2 – Волновые функции для свободных ионов Nd^{3+}

Большинство ионов лантанидов обладают люминесцентными свойствами (рис. 1.3), проявляя характеристическую флуоресценцию в ИК области (Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Yb^{III}) или фосфоресценцию (оранжевый Sm^{III} , красный Eu^{III} , Gd^{III} , люминесцирующий в УФ области, зеленый Tb^{III} , желтый Dy^{III} и синий Tm^{III}).

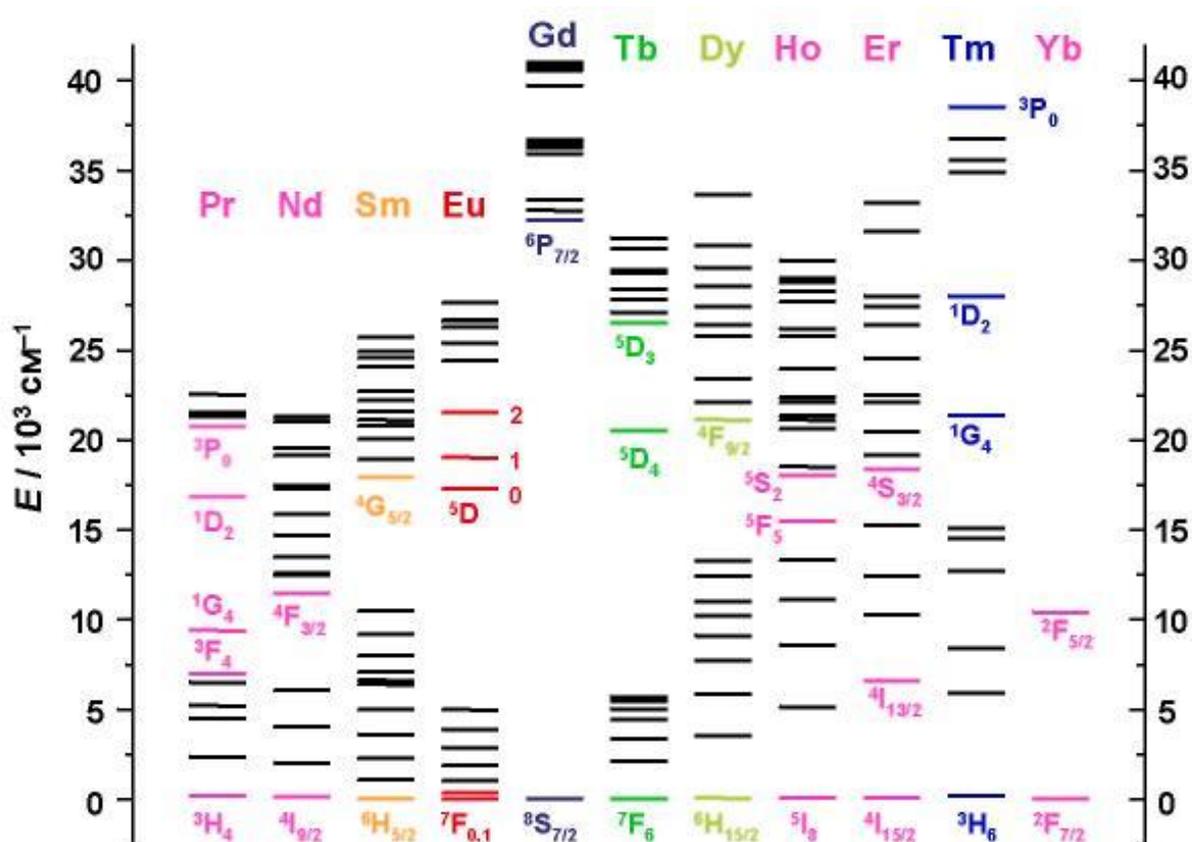


Рисунок 1.3 – Диаграмма расположения энергетических уровней трехзарядных ионов лантанидов

Длины волн излучения Ln^{III} покрывают весь спектральный диапазон: от УФ, к видимому и ближнему инфракрасному (0.3-2.2 мкм), а узкая ширина линий (рис. 1.4, 1.5) позволяет получать “чистые” цвета и открывает возможности применения ионов лантанидов в качестве эмиссионных слоев при создании в частности электролюминесцентных устройств (ЭЛУ). Ионы La^{III} , из-за отсутствия 4f-электронов, и Lu^{III} , из-за полностью заполненной 4f-оболочки, не проявляют f-f переходов и не обладают люминесцентными свойствами.

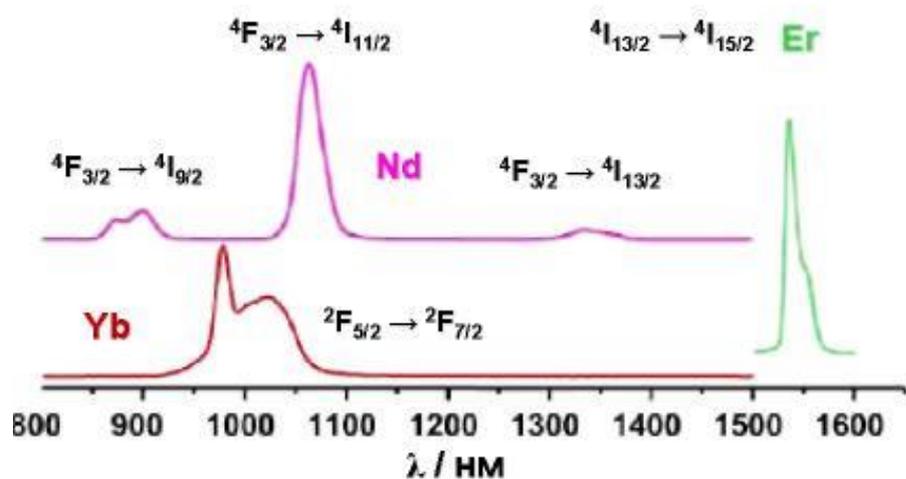


Рисунок 1.4 – Типичные спектры люминесценции соединений Nd^{III} , Yb^{III} , Er^{III} , испускающих в ИК-области спектра

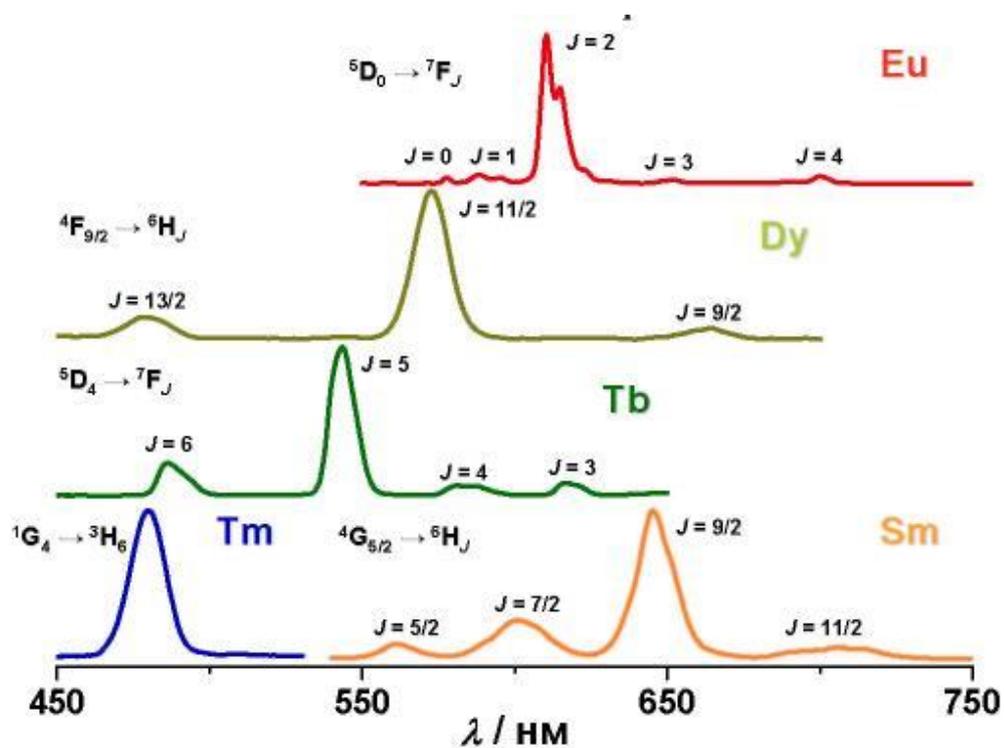


Рисунок 1.5 – Типичные спектры люминесценции лантанидов, испускающих в видимой области спектра

1.1.1. Механизм люминесценции координационных соединений лантанидов(III)

f–f переходы Ln^{III} происходят внутри одной и той же электронной конфигурации, при этом не изменяется орбитальный угловой момент и электрический дипольный момент иона лантанида(III). Поэтому интенсивность f–f переходов мала, что связано с запретом по четности. Запрет может быть частично снят при: 1) взаимодействии с колебательными состояниями, которые могут временно изменять геометрическое окружение иона и, таким образом, его симметрию; 2) JJ' -смешивании и 3) смешивании с электронными конфигурациями противоположной четности (5d орбитали, орбитали лиганда или состояния с переносом заряда). Однако вследствие экранирования 4f орбиталей сила взаимодействия между ними и окружающими лигандами, а, следовательно, степень перекрывания колебательных, электронных состояний и 4f волновых функций, мала. Таким образом, прямое возбуждение ионов лантанидов(III) только в редких случаях может привести к получению материалов с высоким квантовым выходом люминесценции. Решение проблемы состоит в использовании непрямого возбуждения или “эффекта антенны”, который был впервые обнаружен *Вейсманом* в 1942 году для комплексов лантанидов(III) с органическими лигандами и дополнен впоследствии *Ваном* и *Кросби*. Процесс протекает в три стадии (рис. 1.6, 1.7):

- 1) свет поглощается ближайшим окружением иона;
- 2) энергия переносится на ион Ln^{III} через, главным образом, триплетное состояние лиганда;
- 3) происходит испускание характеристического излучения иона.



Рисунок 1.6 – Схема сенсбилизации люминесценции иона Ln^{III} в координационных соединениях

Возможна также сенсбилизация люминесценции ионов лантанидов через состояния с переносом заряда (для Sm^{III} , Eu^{III} и Yb^{III}) и энергетические уровни ионов переходных d-элементов (для Nd^{III} , Yb^{III}).

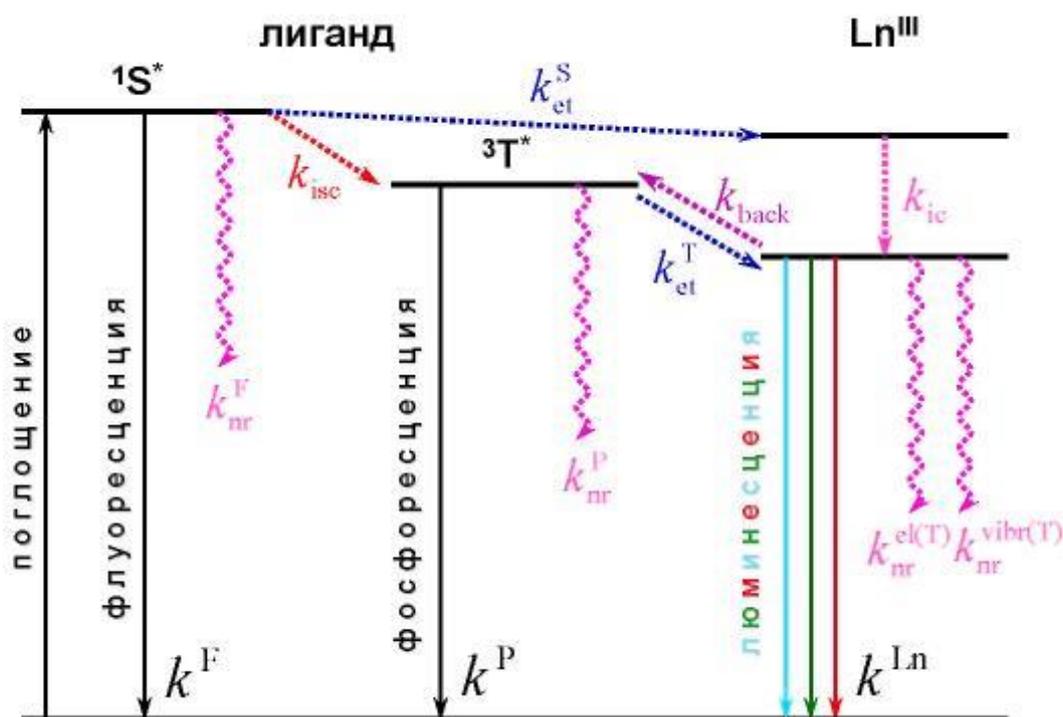


Рисунок 1.7 – Диаграмма основных путей миграции энергии в координационных соединениях лантанидов(III) (back = обратный перенос энергии, el = электронный, vibr = колебательный, nr = безызлучательный, (T) = зависит от температуры).

Перенос энергии на уровни лантанида может осуществляться и через синглетные состояния лиганда (S_{et}^k , рис. 1.7), однако, так как время жизни $^1S^*$ мало, этот процесс считается неэффективным. Процессы миграции энергии на уровень Ln^{III} могут быть также инициированы колебаниями. Таким образом, сенсбилизация люминесценции ионов лантанидов в координационных соединениях является сложным процессом, включающим множество различных констант скоростей на каждой стадии процесса переноса энергии (рис. 1.7). На рис. 1.7 представлена только упрощенная схема, поскольку в ней не учтено влияния межмолекулярных процессов (миграции энергии между близкорасположенными ионами в твердых образцах, взаимодействия с молекулами растворителя в растворе и т.д.).

Обычно для координационных соединений лантанидов рассматривается упрощенный путь миграции энергии $^1S^*$ (лиганд) \rightarrow $^3T^*$ (лиганд) \rightarrow Ln^* . В рамках этих предположений квантовый выход люминесценции при непрямом возбуждении (через лиганд) может быть представлен выражением:

$$Q_L^{Ln} = \eta_{sens} Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{isc} \eta_{et} Q_{Ln}^{Ln}, \quad (1)$$

где η_{isc} , η_{et} – эффективность интеркомбинационной конверсии и внутримолекулярного переноса энергии, соответственно; Q_{Ln}^{Ln} – квантовый выход при прямом (непосредственном) возбуждении иона лантанида.

Из фотохимии органических соединений известно, что эффективная интеркомбинационная конверсия протекает, если $\Delta E(^1S^* - ^3T^*) \geq 5000 \text{ см}^{-1}$. Эффективность же внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, оптимизацией энергетического зазора между $^3T^*$ и резонансным уровнем иона лантанида(III). Поскольку положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, то возможно варьирование люминесцентных свойств комплекса за счет изменения природы лиганда, а экспериментальное определение положения триплетного уровня является

очень важной задачей для дизайна материалов, обладающих люминесцентными свойствами. Для экспериментальной оценки энергии ${}^3T^*$ используют спектры люминесценции комплексов гадолиния(III), измеренные при температуре 77 К. Выбор иона Gd^{III} обусловлен в основном двумя причинами:

1) высоким положением резонансного уровня (32000 см^{-1}) по сравнению с ${}^3T^*$ лигандов, что делает невозможным перенос энергии от органической части комплекса к иону лантанида(III);

2) присутствием тяжелого парамагнитного иона, что увеличивает эффективность интеркомбинационной конверсии за счет смешения синглетных и триплетных уровней (“парамагнитный эффект”) и, следовательно, отношение квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции (> 100).

На положение триплетного уровня, помимо природы лиганда, оказывает влияние агрегатное состояние вещества (твердое, раствор), а также природа растворителя. Следует также отметить возможность существования конкуренции между процессами флуоресценции и фосфоресценции даже в присутствии тяжелого парамагнитного иона. За энергию ${}^3T^*$ принимают положение 0–0 перехода в спектре люминесценции комплекса гадолиния(III), что приводит к возникновению трудностей при оценке в случае отсутствия хорошо разрешенной колебательной структуры спектра. Поэтому при экспериментальном определении положения триплетного уровня необходимо учитывать все вышеперечисленные факторы.

Теоретически процессы переноса энергии с участием триплетного уровня лиганда описываются в рамках теории *Джарда-Офелта* и включают три основных механизма:

- 1) диполь-мультипольный,
- 2) диполь-дипольный (или *Ферстера*),
- 3) обменный (или *Декстера*).

Диполь-дипольные взаимодействия (по Ферстеру) осуществляются на больших расстояниях, а мультипольные взаимодействия – возможны на ко-

ротких расстояниях, обменный (по Декстеру) может происходить только на коротких расстояниях (рис. 1.8).

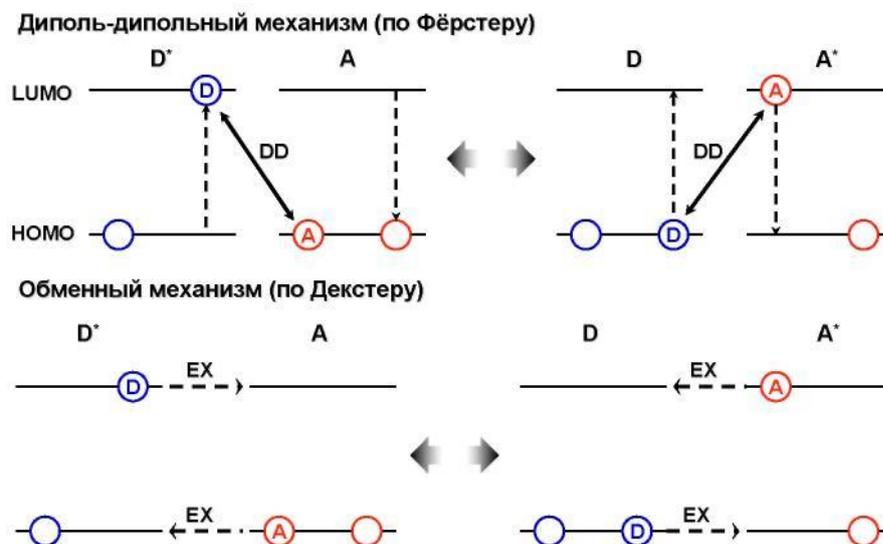


Рисунок 1.8 – Схематическое представление диполь-дипольного (DD) и обменного (EX) взаимодействий

Механизм Ферстера. Константа скорости переноса энергии определяется уравнением:

$$k_T^{dd} = k_D \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 \quad (2)$$

где k_D – константа скорости испускания донора, а τ_D^0 – его время жизни в отсутствие переноса энергии, r – расстояние между донором и акцептором (предполагается, что оно остается неизменным за время жизни донора) и R_0 – критическое расстояние или радиус Ферстера, расстояние, при котором вероятность переноса равна вероятности спонтанной дезактивации донора ($k_T^{dd} = k_D$).

Необходимо отметить, что константа скорости переноса энергии по Ферстеру обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами.

Критическое расстояние может быть рассчитано из спектроскопических данных по формуле:

$$R_0 = 0.2108 \left[\kappa^2 \Phi_D n^{-4} \int_0^\alpha I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad (3)$$

где κ^2 – ориентационный фактор, Φ_D и $I_D(\lambda)$ – квантовый выход и нормированный спектр флуоресценции донора, соответственно, ε_A – молярный коэффициент поглощения акцептора.

Механизм Декстера. В отличие от механизма Ферстера (формула 2), константа скорости переноса энергии по механизму Декстера подчиняется экспоненциальной зависимости:

$$k_T^{\text{ex}} = \frac{2\pi}{h} K J' \exp(-2r/L) \quad (4)$$

где J' – интеграл перекрытия

$$J' = \int_0^\alpha I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

с условием нормировки

$$\int_0^\alpha I_D(\lambda) d\lambda = \int_0^\alpha \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = 1 \quad (5)$$

где L – средний Борковский радиус, K – константа, которая не может быть определена по спектроскопическим данным, поэтому обменный механизм трудно охарактеризовать экспериментально.

Обменный механизм включает двойной перенос электрона и, таким образом, предполагает хорошее перекрытие между орбиталями металла и лиганда, в то время как в диполь-дипольном механизме дипольный момент, связанный с $^3T^*$ уровнем органического лиганда перекрывается с дипольным моментом 4f орбиталей (рис. 1.9).

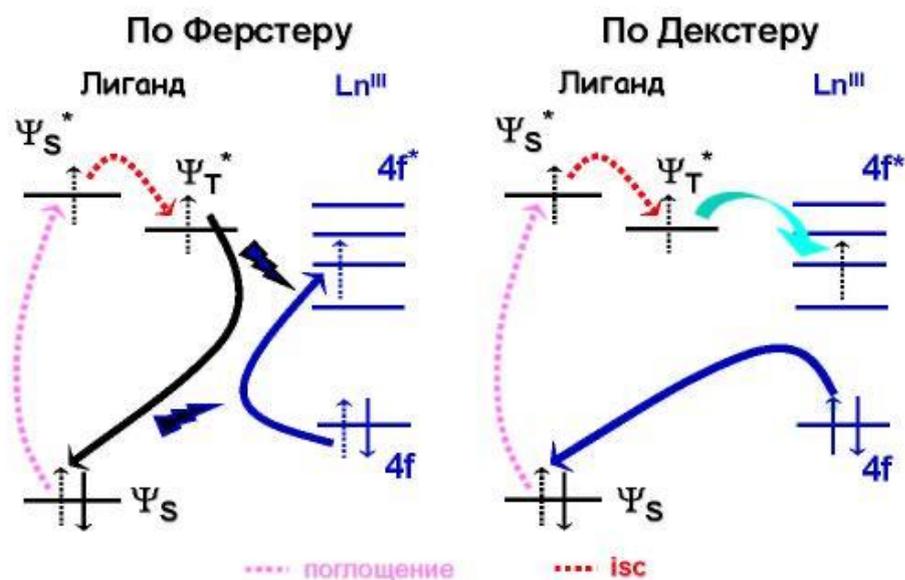


Рисунок 1.8 – Возможные механизмы переноса энергии с органического лиганда на ион лантанида(III)

Из-за преимущественно ионного характера связи и экранирования 4f орбиталей, для ионов лантанидов перенос энергии обычно описывается механизмом *Ферстера*.

Если принять, что единственным механизмом переноса энергии является диполь-дипольный механизм, то эффективность внутримолекулярного переноса энергии может определена из уравнения:

$$n_{et} = \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right) = \left[1 + \left(\frac{R}{R_0} \right)^6 \right]^{-1} \quad (6)$$

где τ и τ_0 – времена жизни донора (лиганда) в присутствии и в отсутствии акцептора (иона лантанида), R – расстояние между донором и акцептором, R_0 – расстояние, при котором возможна передача 50% энергии.

Последняя величина является характеристической для данной пары донор-акцептор, и может быть оценена из спектроскопических данных по уравнению (3).

Анализ данных литературы показал, что для осуществления эффективного переноса энергии для иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным 5D_0 уровнем $\Delta E(^3T^* - ^5D_0)$ должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} , а для тербия(III), $2500 < \Delta E(^3T^* - ^5D_4) < 4000 \text{ см}^{-1}$.

Конечно, величина энергетического зазора – это только один из факторов, определяющих эффективность процесса переноса энергии с органических лигандов на металл. Интеграл перекрывания между спектром испускания донора ($^3T^*$ состояние лиганда) и акцептора (уровни Ln^{III}) должны также приниматься во внимание. Степень этого взаимодействия зависит от ширины спектра испускания донора и ориентации органического лиганда по отношению к иону лантанида(III). Кроме того, необходимо учитывать расстояние между лигандом и ионом Ln^{III} , так как эффективность переноса энергии по диполь-дипольному механизму уменьшается по закону $(R_{\text{DA}})^{-6}$ (R_{DA} – расстояние между донором и акцептором энергии).

В выражение (1) входит также $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ – квантовый выход при прямом (непосредственном) возбуждении иона лантанида, величина которого определяется, главным образом, вероятностью безызлучательных процессов. Для свободных ионов вероятность безызлучательных переходов тем меньше, чем больше энергетический зазор между резонансным уровнем иона лантанида(III) и первым уровнем основного мультиплета.

Из диаграммы расположения энергетических уровней ионов лантанидов(III) (рис. 1.3) следует, что ионы Eu^{III} и Tb^{III} с наибольшими значениями

$\Delta E = 12300$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$) и 14800 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$) см^{-1} , соответственно, должны проявлять наибольшую эффективность люминесценции. Представляют интерес также ионы Sm^{III} (7400 см^{-1} , ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$), Dy^{III} (7850 см^{-1} , ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$) и Tm^{III} (5800 см^{-1} , ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_2$).

В координационных соединениях общая константа скорости дезактивации (обратно пропорциональна наблюдаемому времени жизни, $\tau_{\text{набл.}}$) описывается следующим уравнением:

$$k_{\text{набл.}} = k^r + \sum_n k_n^{nr} = \sum_i k_i^{\text{vibr}}(T) + \sum_j k_j^{\text{pet}}(T) + \sum_k k_k^{nr} \quad (7)$$

где k^r и k^{nr} – константы скоростей излучательных и безызлучательных процессов, соответственно; *vibr* – относится к колебательным процессам, *pet* – к электронным процессам, k' – к остальным возможным безызлучательным переходам.

Дезактивация через колебания окружающих ион Ln^{III} молекулярных групп встречается наиболее часто и вносит наибольший вклад. Так, например, в водных растворах взаимодействие с молекулами воды приводит к значительному тушению люминесценции через O–H колебания ($\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1.9). Энергетическая диаграмма, показывающая пути миграции энергии через O–H и O–D колебания для ионов европия(III) и тербия(III) представлена на рис. 1.9. Из этих данных следует, что чем больше зазор между резонансным уровнем иона и первым, лежащим ниже, тем меньшее влияние оказывают колебания. Так, для дезактивации люминесценции Eu^{III} через O–H необходимо только 3 фонона, а для Tb^{III} – 4. Необходимо отметить также, что чем меньше энергия колебаний окружающих ион групп, тем меньше вероятность безызлучательной дезактивации. Это можно продемонстрировать, например, при замене O–H ($\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$) колебаний на O–D ($\nu \sim 2200 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1.9). O–H колебания оказывают наибольший вклад в процессы безызлу-

чательной дезактивации ионов лантанидов, но возможна дезактивация и через N–H ($\nu \sim 3300 \text{ см}^{-1}$) и C–H ($\nu \sim 2900 \text{ см}^{-1}$) колебания.

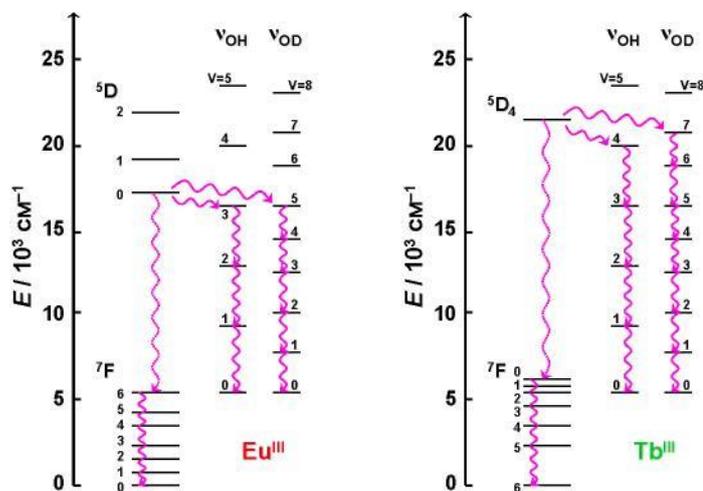


Рисунок 1.9 – Энергетическая диаграмма, демонстрирующая возможность безызлучательной дезактивации ионов Eu^{III} и Tb^{III} через O–H и O–D колебаниями

Безызлучательные процессы, оказывая отрицательное воздействие на эффективность люминесценции, могут быть использованы для изучения строения, определения констант устойчивости комплексов лантанидов в растворах, а также для определения числа координированных молекул воды.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что для дизайна координационных соединений, обладающих люминесцентными свойствами, необходимо:

- 1) создание “жесткого окружения” центрального иона без молекулярных групп, имеющих высокую энергию колебаний (O–H, N–H и др.);
- 2) минимизировать вероятность дезактивации через электронные процессы, связанные с восстановлением ионов Ln^{III} до Ln^{II} через состояния с переносом заряда, а также процессы обратного переноса энергии за счет выбора лиганда с подходящим $^3\text{T}^*$.

1.1.2 Дизайн координационных соединений лантанидов(III), обладающих люминесцентными свойствами

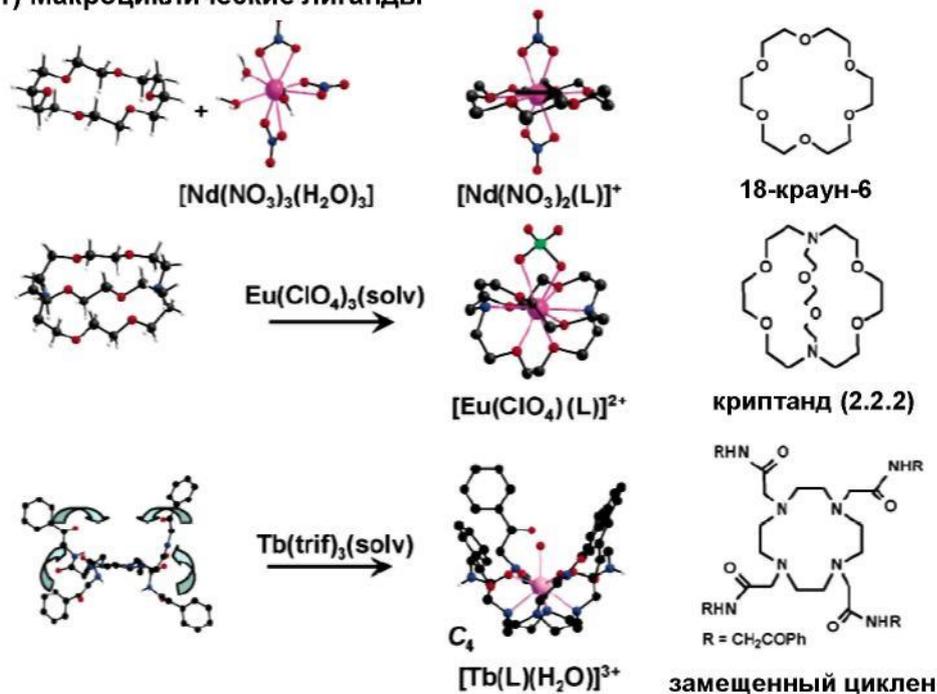
Кроме оптимизации процессов внутримолекулярного переноса энергии и минимизации вероятности процессов безызлучательной дезактивации, для создания люминесцентных проб/материалов важно получение комплексов лантанидов с достаточной термодинамической устойчивостью, кинетической инертностью, а также (за исключением особых целей) насыщенной координационной сферой центрального иона. Благодаря способности ионов лантанидов(III) проявлять большие (8–12) и переменные значения координационных чисел возможно целенаправленное варьирование функциональных свойств за счет использования различных приемов координационной химии. Из-за слабой комплексообразующей способности лантанидов(III) образование устойчивых комплексов возможно только для полидентатных хелатообразующих лигандов. В последние несколько десятилетий множество подходов и классов лигандов было предложено для синтеза устойчивых комплексов Ln^{III} .

Основные классы лигандов и подходы к созданию координационных соединений лантанидов(III).

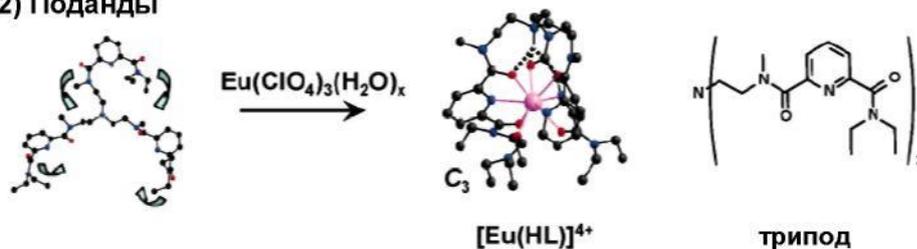
1. Классический подход – ациклические полидентатные лиганды:
 - полиаминокарбоновые кислоты,
 - карбоновые кислоты,
 - β -дикетоны,
 - ациклические основания Шиффа и т.д.
2. Макроциклические рецепторы.
3. Поданды.
4. Процесс самосборки.

На рис. 1.10 на конкретных примерах представлены схемы основных синтетических подходов.

1) Макроциклические лиганды



2) Поданды



3) Процесс самосборки

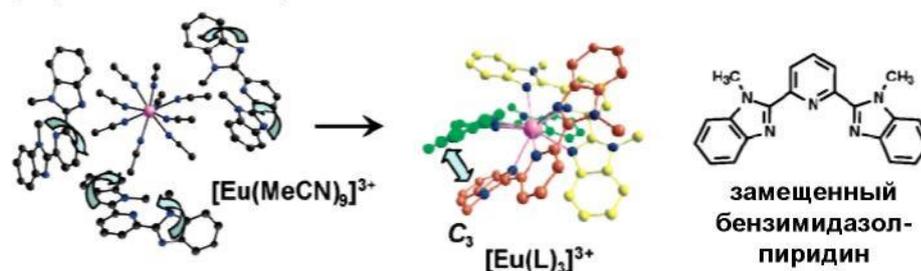


Рисунок 1.10 – Пути синтеза координационных соединений лантанидов(III)

Разнолигандные β-дикетонатные комплексы лантаноидов (Ln) привлекают пристальное внимание исследователей ввиду возможности их применения для высокочувствительного определения индивидуальных Ln, в качестве люминесцентной метки биологических молекул, преобразователей световой энергии и т. д. При этом используются соединения Ln как с алифатическими, так и с циклическими β-дикетонами [8].

В работе [9] описаны флуоресцентные и фотохимические свойства разнолигандных соединений европия состава $\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_3\text{D}$, где $\text{C}_{10}\text{F}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ – гептафтордиметилоктандион; $\text{D} = \text{H}_2\text{O}$, 1,10-фенантролин ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), трифенилфосфиноксид ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PO}$), гексаметилфосфортриамид ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{PO}$), бензотриазол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$), дифенилгуанидин $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}]$. Для полученных соединений обнаружено увеличение интенсивности люминесценции европия при переходе от гидрата к комплексам с нейтральными лигандами. Из них наибольшее влияние на интенсивность оказывают трифенилфосфиноксид и 1,10-фенантролин.

Наряду с β -дикетонами для наблюдения люминесценции ионов Tb(III) и Dy(III) используют пиразолоны [10 - 12]. Исследование свойств комплексных соединений Ln и других металлов с ацилпиразолонами получили в последнее время интенсивное развитие в связи с использованием их в качестве светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах, находящихся все более широкое применение для создания плоских цветных информационных экранов и эффективных источников света [3,10]. Немалый интерес к себе привлекает и ИК-люминесценция Nd(III) и Yb(III) в комплексах с ацилпиразолонами [12,13]. Эти соединения представляют интерес для создания волоконных усилителей в широкополосных телекоммуникационных устройствах.

Известно немалое количество работ, в которых проводились исследования сенсбилизации люминесценции ионов лантаноидов ароматическими кислотами в растворе [14-17]. Использование в качестве лигандов карбоновых кислот позволяет получать люминесцентные материалы с высокой термической и фотостабильностью. Среди карбоновых кислот преимущество имеют бензойные кислоты, так как они содержат эффективно поглощающий хромофор (бензойное кольцо), находящийся в сопряжении с карбоксильной группой, что приводит к эффективной передаче энергии возбуждения с лиганда на ион лантаноида [15].

В работе [16] изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия (III) и тербия (III) с 2,4-диметоксибензойной кислотой. Как известно [15], спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния (III) используют для определения триплетных уровней лигандов, так как для иона Gd^{3+} ближайший внутренний терм лежит в УФ области и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня в основной синглетный. Из спектра фосфоресценции комплекса гадолиния был определен триплетный уровень лиганда (аниона 2,4-диметоксибензойной кислоты), который составил $21\ 000\text{ см}^{-1}$. Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо, чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида находилась в диапазоне $1800\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ [15]. По взаимному расположению излучающих уровней лантаноидов и триплетного уровня аниона 2,4-диметоксибензойной кислоты было высказано предположение, что для тербия ожидается наибольшая интенсивность люминесценции, что и было подтверждено экспериментально.

В работе [16] описана люминесценция комплексов Nd(III) и Yb(III) с N-алкилзамещенными 2-аминобензойными кислотами и показана связь интенсивности люминесценции со строением лигандов.

Измеренные по спектрам фосфоресценции (77К) N-алкилзамещенных 2-аминобензоатов Gd(III) значения энергии триплетных уровней используемых лигандов (рис. 1.11) выше энергии излучающих уровней ${}^4F_{3/2}$ Nd(III) и ${}^2F_{5/2}$ Yb(III), так что внутримолекулярный перенос энергии к ним при возбуждении в лиганд принципиально возможен.

В зависимости от природы лигандов наблюдается различное соотношение интенсивностей максимумов в комплексах Nd(III). Так в комплексах Nd(III) с органическими красителями и β -дикетонами интенсивность полосы с $\lambda_{\text{max}}=1060\text{ нм}$ наиболее высокая, а для первой полосы интенсивность люминесценции при 904 нм выше, чем при 875 нм . Это объясняется иным строе-

нием координационного полиэдра, включающего атом азота, связанный с углеводородным радикалом разной длины.

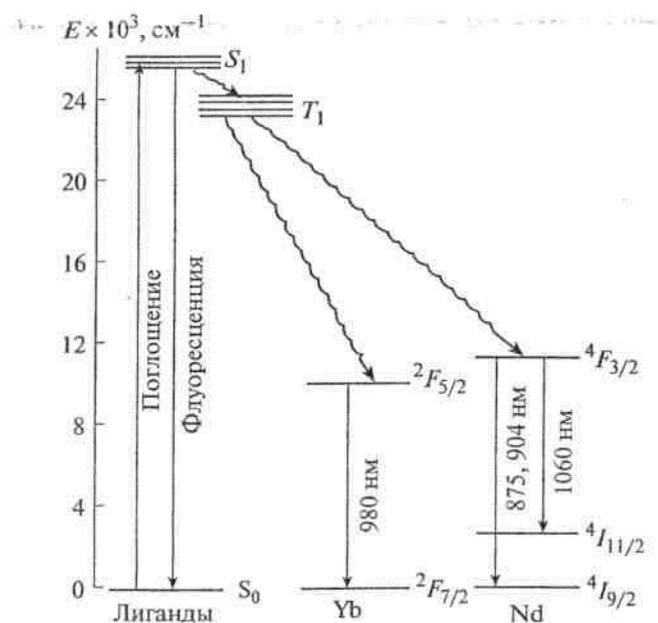


Рисунок 1.11 – Схема энергий триплетных состояний лигандов и излучающих уровней Nd(III) и Yb(III) [16]

В исследуемых комплексных соединениях, как и в комплексах Ln(III) с β -дикетонами [8], по мере удлинения R_F у атома азота, и соответственно, увеличения гидрофобности лигандов интенсивность люминесценции Ln(III) возрастает.

Благодаря выигрышу в энтропии при десольватации иона, хелатному эффекту и образованию сильных внутри- и межмолекулярных связей использование вышеперечисленных полидентатных органических лигандов и подходов к синтезу приводит к образованию термодинамически устойчивых координационных соединений лантанидов(III). Дальнейший отбор органических лигандов определяется требованиями, предъявляемыми к свойствам комплексов лантанидов(III) как потенциальным материалам.

1.2 Координационные соединения лантаноидов с бензойными кислотами

1.2.1 Синтез комплексных соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами

В настоящее время одним из самых распространенных методов синтеза является ионный обмен [2-7], заключающийся как правило в замене противоиона металла на лиганда в растворе. Координационные соединения карбоновых кислот могут быть получены в твердой фазе, однако в подавляющем большинстве синтезы ведут в растворах. Все реакции такого рода, проводимые как в воде, так и неводных растворителях, имеют одну общую особенность: их равновесие смещается вправо из-за образования соединения с низкой растворимостью. При этом растворитель является одним из основных вспомогательных средств при проведении синтезов. В связи с этим одной из важнейших задач в синтезе карбоксилатных комплексов является целенаправленный подбор растворителя и регулирование растворимости координационных соединений в воде и неводных растворах.

В качестве растворителя главным образом используют воду, однако применение неводных растворителей может помочь в выборе направления и глубины протекания процесса. Неводные растворители в широких диапазонах могут усиливать или ослаблять кислотные и основные свойства соединений, сильно менять скорость реакции, а также её механизм. В них иногда становится возможным осуществлять такие реакции, которые невозможно провести в воде вследствие широко распространенного явления гидролиза и образование гидроксокомплексов.

Гидроксокомплексы часто нерастворимы в воде, а некоторые из металлов обладают ярко выраженной склонностью к полимеризации, что сильно осложняет проведение целенаправленного синтеза. В связи с этим, во многих случаях после завершения реакций оказывается необходимой очистка полу-

ченных соединений от побочных продуктов. Часто такая очистка достигается путём перекристаллизации из различных растворителей.

Для замещения лигандов в качестве исходных реагентов часто используют галогенидные или псевдогалогенидные комплексы и соли различных металлов [2-7], что связано с их хорошей растворимостью, а также невысокой координационной способности галогенид ионов:

Во многих случаях выгодно использовать в качестве исходных реагентов оксиды и гидроксиды металлов, так как в процессе синтеза в качестве побочных продуктов образуется вода, от которой сравнительно легко избавиться при такой необходимости, а в случае водных растворов это вообще не требуется. Однако часто плохая растворимость оксидов и гидроксидов большинства металлов, не позволяет использовать их для синтеза.

Поскольку наблюдается концентрации различно протонированных форм полифункциональных лигандов от рН раствора, возможно получение различных типов комплексных соединений. Так в кислых средах карбоновые кислоты могут участвовать в координации в протонированной форме с образованием молекулярных комплексных соединений. Также комплексы не обладают высокой устойчивостью в нейтральных и щелочных средах, преобладает содержание депротонированной формы, что приводит к образованию устойчивых комплексных соединений с данной формой лигандов. Большинство комплексных соединений образуются именно с депротонированной форме [2-7].

В работе [8] описана методика синтеза комплексов европия(III) и тербия(III) с рядом карбоновых кислот в водной среде. Карбоновая кислота была преобразована в соль натрия добавлением карбоната натрия к водной суспензии лиганда, пока рН не был равен пяти. К этому раствору добавляли хлорид лантаноида (при комнатной температуре) в молярном отношении М:Л 1:3. По этой методике синтезировались комплексы европия, тербия и гадолиния с бензойной кислотой (HBA), антрацен-9-карбоновой кислотой (9-HACA), 1-нафтойной кислотой (1-HNA), 2-нафтойной кислотой(2-HNA), цинамовой

кислотой (HSA), о-фенилбензойной кислотой (о-НPhBA), п-фенилбензойной кислотой (р-НPhBA), о-метилбензойной кислотой (о-НMeBA), м-метилбензойная кислота (м-НMeBA), п-метилбензойная кислота (р-НMeBA), п-третбутилбензойная кислота (р-tertHBUBA), фталевая кислота (H₂Phth), изофталевая кислота (H₂-IsoPhth) и терефталевая кислота (H₂-TerePhth) (рис. 1). Выходы составили от 35 до 94 %, но в среднем были около 70 %.

1.2.2 Координация карбоксильной группы по данным ИК спектров

После получения твердых комплексных соединений и установления их состава возникает проблема определения строения исследуемых соединений, которую решают различными физико-химическими методами. Считается, что наиболее полную информацию дает рентгеноструктурный анализ полученного монокристалла химического соединения, который напрямую дает информацию о взаимном расположении атомов в кристаллической решетке, однако он не определяет химические связи, образующиеся в молекуле соединения. Применение методов колебательной и электронной спектроскопии, исследование спектров люминесценции [3], электронного парамагнитного резонанса для парамагнитных ионов, рентгенофазового анализа и других физических методов исследования кристаллов полученных соединений позволяет судить о строении полученных соединений.

Колебательные спектры комплексных соединений являются важными источниками информации об их строении. Координационная сфера комплекса – это пространственная область, обладающая конечной симметрией и имеющая конечный объём. В ней действует мощное электрическое поле центрального иона. Под действием лиганда оно приобретает сложную конфигурацию. Это поле и возникающие ковалентные связи металл – лиганд искажают геометрическую конфигурацию лиганда и электронной оболочки центрального атома. Эти изменения усложняются в результате взаимного влия-

ния молекул или ионов лигандов. В результате достигается конфигурация, в которой равновесное состояние каждой координированной частицы отличается существенным образом от её состояния в свободном виде. Изменение длин и прочности связей, валентных углов в лигандах может служить, мерой воздействия, испытываемого этой частицей со стороны центральной атома и соседей по сфере донорной группы. ИК спектры дают информацию о роде и степени изменений, претерпеваемых лигандом при его координации, о симметрии координационной сферы, о прочности связи металл – лиганд. типе химической связи.

В работе [82] указывается на то, что инфракрасная спектроскопия комплексных соединений имеет ряд особенностей, отличающих исследования этим методом комплексов от аналогичных исследований чисто органических соединений. Одной из характерных черт колебательных спектров комплексов являются особенности, связанные с наличием атома в центре комплекса, который по своей массе, в большом числе изучаемых соединений, резко превосходит атомы окружающих лигандов. Этот тяжёлый атом нарушает кинематическую связь колебаний отдельных лигандов, расположенных вокруг центрального атома. При отсутствии заметного перекрытия электронных облаков лигандов это приводит к тому, что колебания каждого из лигандов совершаются почти независимо от наличия или отсутствия другого лиганда. В работе [83] указано, что в этом случае спектр комплекса будет простой суммой спектров отдельных фрагментов «металл-лиганд». В случае одинаковых лигандов будет наблюдаться расщепление частот, причем сама величина этого расщепления может быть принята как мера влияния одного лиганда на другой. Наличие тяжёлого атома в центре ведёт также к появлению очень низкочастотных колебаний (до 400 см^{-1} и ниже), соответствующих относительным движениям металл-лиганд. Это предъявляет особые требования к экспериментальным исследованиям ИК спектров комплексов, а именно экспериментальное получение ДИК спектров комплексов и создание моделей для их интерпретации, адекватно описывающих эксперимент.

По мнению автора работы [82] особенностью колебательных спектров комплексов является и то, что распределение электронного поля вокруг центрального атома в силу участия в комплексообразовании внутренних оболочек с главным квантовым числом больше двух становится столь сложным, что теряет смысл понятие валентной связи. Следствием этого является изменение привычных соотношений между значениями диагональных и недиагональных элементов в матрице силовых постоянных и нарушение классификации колебаний по группам валентных и деформационных. Отмеченное обстоятельство, а также практическая невозможность применения для решения обратной спектральной задачи (определение матрицы потенциальной энергии и форм нормальных колебаний по известным частотам колебаний) методики изотоп-замещений почти нацело (при современном состоянии теории колебательных спектров) закрывает пути объективного определения силового поля ближайшего окружения центрального атома. Это, в свою очередь, отражается на достоверности интерпретации низкочастотной области ИК спектров со всеми вытекающими отсюда последствиями. Как отмечает автор работы [82], при современном состоянии теории колебательных спектров многоатомных молекул какое-либо объективное решение обратных спектральных задач, т.е. определение силовых постоянных, описывающих центральную часть комплекса, вообще невозможно, но, в то же время, указывает ряд специфических задач, которые могут быть решены методами колебательной спектроскопии и дать информацию, которую часто невозможно получить никакими другими методами. Прежде всего, это относится к решению вопросов о способе координации лигандов к металлу, т.е. о том, какой именно своей частью лиганд присоединяется к центральному атому и какое возмущение возникает в лиганде при его координации к металлу.

При изучении собственных колебаний лиганда, лежащих в средней ИК области, всегда с помощью модельных расчётов можно выделить такие колебания, сдвиги которых по частотам или изменения по интенсивности связаны преимущественно с изменением электронного строения отдельных атомных

групп или с образованием новых внешних связей у отдельных атомов. Сравнивая расчетные данные об изменениях в спектре при различных внешних возмущениях с экспериментом, удаётся с достаточной уверенностью сказать, какие именно атомы в молекуле принимают участие в образовании координационной связи с центральным атомом. Если таких атомов оказывается несколько, то это является существенным доказательством сложности самой координационной связи, образования структур типа хелатных и т.д.

В том случае, когда любая интерпретация спектра оказывается невозможной, колебательный спектр может быть использован для решения вопроса о том, образовался ли вообще комплекс или нет. Далее, если комплекс образовался и возможен ход реакций по разным путям, то, сравнивая спектры, можно выяснить, получится ли один и тот же комплекс или нет.

Рассмотрим особенности ИК спектров карбоновых кислот и их солей на примере простейших объектов – монокарбоновых кислотах.

Характерной функциональной группой в карбоновых кислотах является карбоксильная группа, в которой при солеобразовании водород замещается металлом. В ряде случаев считают, что в карбоксильной группе кислоты водород в какой-то мере принадлежит обоим атомам кислорода, в то время как металл связан лишь с одним атомом кислорода. Последнее представление, как показали исследования ИК спектров карбоновых кислот и их солей, является неверным.

По данным ИК спектроскопии, карбоксильная группа имеет несимметричное строение: протон, благодаря своим малым размерам, находится внутри электронной оболочки одного из атомов кислорода. Все кислоты содержат полосу карбонильной группы $C=O$ в области около 1700 см^{-1} , которую содержат также спектры альдегидов, кетонов, сложных эфиров. Соли карбоновых кислот не имеют полосы карбонильной группы около 1700 см^{-1} , а содержат характеристическую полосу в области $1510\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ и ряд других характеристических полос иона COO^- , имеющего симметричное строение, ко-

гда атом металла в равной мере принадлежит обоим атомам кислорода, а угол O-C-O равен 110-130°.

Симметричность COO⁻ группы доказывается также близким сходством спектров солей карбоновых кислот и нитросоединений. Так, ИК спектр комбинационного рассеяния и ИК спектр двузамещенного оксалата натрия очень похож на спектр N₂O₄, а спектр бенозата натрия – на спектр нитробензола.

При исследовании [9] 60 карбоновых кислот в их естественном при комнатной температуре агрегатном состоянии - твердом или жидком было установлено, что у карбоксильной группы имеется 5 характеристических частот: 2500-2700, ~1700, ~1400, 1200-1300, 900 см⁻¹, интенсивности которых относятся между собой как 1:5:2:3:1. Отнесение частот приведено в таблице 1. Наиболее характеристичными среди них считаются частота валентных колебаний O-H связанных в димеры карбоксильных групп 2500-2700 см⁻¹, полоса валентных колебаний C=O ~1700 см⁻¹. В зависимости от природы заместителей в органическом радикале положение полосы карбоксильной группы может быть несколько сдвинуто. Так, при переходе от алифатических кислот к ароматическим полоса карбоксильной группы сдвигается в длинноволновую область (1690 см⁻¹ у бензойной кислоты). Наличие электроотрицательных заместителей в органическом радикале вызывает сдвиг в коротковолновую область. Так, у кислот жирного ряда полоса обычно находится при 1705-1720 см⁻¹, монохлоруксусной кислоты - при 1735 см⁻¹, у хлорпропионовой - при 1730 см⁻¹. Характеристические частоты карбоксил-иона совсем иные. Их четыре: 1510-1650 см⁻¹, ~1400, 1280-1350, 800-950 см⁻¹ (табл. 2).

Таким образом, идентификация карбоновых кислот и их комплексов по ИК спектрам не представляет трудностей: кислоты имеют группу слабых полос 2500-2800 см⁻¹ и сильную полосу валентных колебаний связи C=O 1700 см⁻¹, а спектры солей не имеют этих полос, а содержат сильную полосу ассиметричных валентных колебаний COO⁻ при 1560-1600 см⁻¹.

Таблица 1.1 – Характеристичные частоты карбоксильной группы и карбоксил-иона [9]

Частота см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение частоты
2500-2700	сл.	$\nu(\text{O-H})$, связанных в димеры COOH
~1700	о.с.	$\nu(\text{C=O})$
~1400	ср.	$\nu(\text{C-O})$ или $\delta(\text{O-H})$
1200-1300	с.	
~900	сл.	$\delta_{\text{внешн}}(\text{O-H})$ в COOH
1510-1650	с.	$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$
~1400 1280-1350	с.	$\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$
800-950	с.	$\delta(\text{COO}^-)$

Интенсивность условно обозначается с. - сильная, о. с. - очень сильная, ср. - средняя, сл. – слабая.

Таблица 1.2 – Частоты валентных колебаний карбоксильной группы и структура ацетатных комплексов [14]

Соединение	$\nu(\text{C=O})^{\text{a}}$	$\nu(\text{C-O})^{\text{a}}$	$\Delta^{\text{б}}$	Структура
(Ac)	1578	1414	164	Ионная
$\text{Rh}(\text{ac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1604	1376	228	Монодентатная
$\text{Ru}(\text{ac})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	1613	1315	298	»
$\text{RuCl}(\text{ac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1507	1465	42	Бидентатная
$\text{RuH}(\text{ac})(\text{PPh}_3)_2$	1526	1449	77	»
$[\text{Pd}(\text{ac})_2(\text{PPh}_3)]_2$	1629	1314	315	Монодентатная
	1580	1411	169	Мостиковая
$\text{Rh}_2(\text{ac})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)$	1580	1440	140	»

^a Для симметричной группы COO^- эти частоты соответствуют $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$, ^б разность двух частот.

Накамото [10] предложено использовать разность $\Delta\nu(\text{COO}^-) = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ для определения типа координации карбоксильной группы и характера связи М-О в комплексных соединениях (табл. 3).

Дикон и Филипс [14], располагая данными рентгеноструктурного анализа о структуре кристаллов ряда ацетатов и трифторацетатов, провели тщательное исследование ИК спектров этих комплексов и пришли к следующим заключениям:

- У монодентатных комплексов значение разности $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ гораздо больше, чем у ионных комплексов.
- У хелатных бидентатных комплексов величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ значительно меньше, чем у ионных соединений.
- У мостиковых комплексов величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ больше, чем у хелатных бидентатных комплексов, и близка к ионным комплексам.

Эти критерии подтверждаются данными таблицы 2, в которой, например, у одной и той же молекулы $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{PPh}_3)]_2$ имеется одна монодентатная и одна мостиковая ацетатная группа. Согласно Стоиловой с сотр. [15], у монодентатных ацетатов наблюдается 3 полосы в интервале $920\text{-}720\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания COO^-) и сильная полоса при 540 см^{-1} ($\nu(\text{CO}_2)$), которых нет у мостиковых комплексов, а у бидентатных комплексов число полос меньше.

1.2.3 Особенности строения ароматических карбоксилатов лантаноидов

Карбоновые кислоты являются лигандами средней дентатности, поэтому в их трис(комплексах) максимально возможное координационное число равно 6 а ион лантаноида(III) является координационно ненасыщенным. Насыщение координационной сферы возможно:

1) за счет координации ионом лантаноида(III) дополнительных нейтральных лигандов, в том числе молекул растворителя,

2) проявления мостиковых функций входящих в состав органических лигандов, что приводит к олигомерному или полимерному строению комплексов.

Для монокарбоксилатов лантаноидов(III) характерно димерное [80-83] или полимерное [84, 85] строение за счет проявления мостиковых функций карбоксилатного лиганда; троевязный мостиковый тип координации [43, 79, 86]. В настоящее время известно более 100 кристаллических структур ароматических карбоксилатов лантаноида(III) и только некоторые из них имеют мономерное строение. Это комплексы с азот-содержащими заместителями: *o*-аминобензойной кислотой для Nd [87] (рис. 1.12) и *n*-аминобензойной кислотой для Sm, Dy [88], Er и Lu [89] общего состава $[Ln(carb)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$; 3,4-диаминобензойной $[Nd(3,4-dabz)_3(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ и 3,5-диаминобензойной ($Sm(3,5-dabz)_3(H_2O)_3$) кислотами, а также комплекса Tb с 2,6-дигидроксибензойной кислотой - $[Tb(2,6-ihbz)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [91]. Из-за лабильности комплексов лантаноидов(III) и способности проявлять большие и переменные координационные числа из раствора могут выделяться комплексы различного состава и строения. Так, с *o*-аминобензойной кислотой существуют мономерные (Nd), димерные (Er) и полимерные комплексы (Yb, La) (рис. 1.12), причем тип образуемого комплекса не коррелирует с ионным радиусом центрального иона лантаноида(III) [87].

Разнолигандные комплексы ароматических карбоксилатов с бидентатными лигандами (например, *o*-фенантролином ($[Gd(bz)_3(Phen)]$), рис. 1.13а) [92-94], 2,2'-дипиридиллом [95-97], 5,5'-диметил-2,2'-дипиридиллом [98]) обычно имеют димерное строение за счет проявления мостиковых функций карбоксилатного лиганда. Известны только две структуры мономерных разнолигандных комплексов: комплекс эрбия(III) с 2,5-ди-третбутил-*u*-резорциловой кислотой и пиридин-оксидом ($Er(2,5-dbres)_3(pyNO)_2 \cdot tEtOH$), рис. 1.13б) [99], и салицилат неодима(III) с *o*-фенантролином [100].

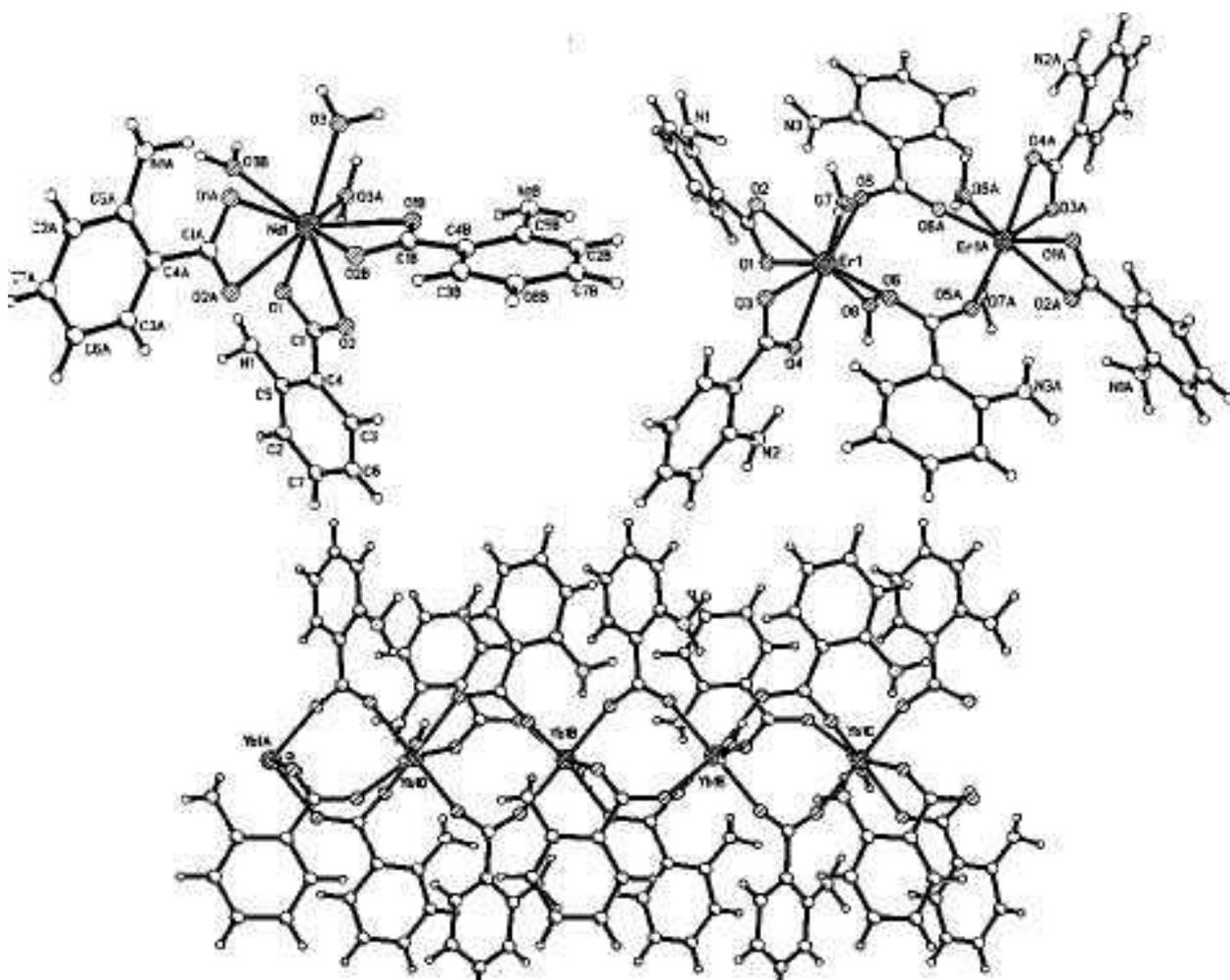


Рисунок 1.12 – Различные типы структур для комплексов лантаноидов(III) с о-аминобензойной кислотой [87]

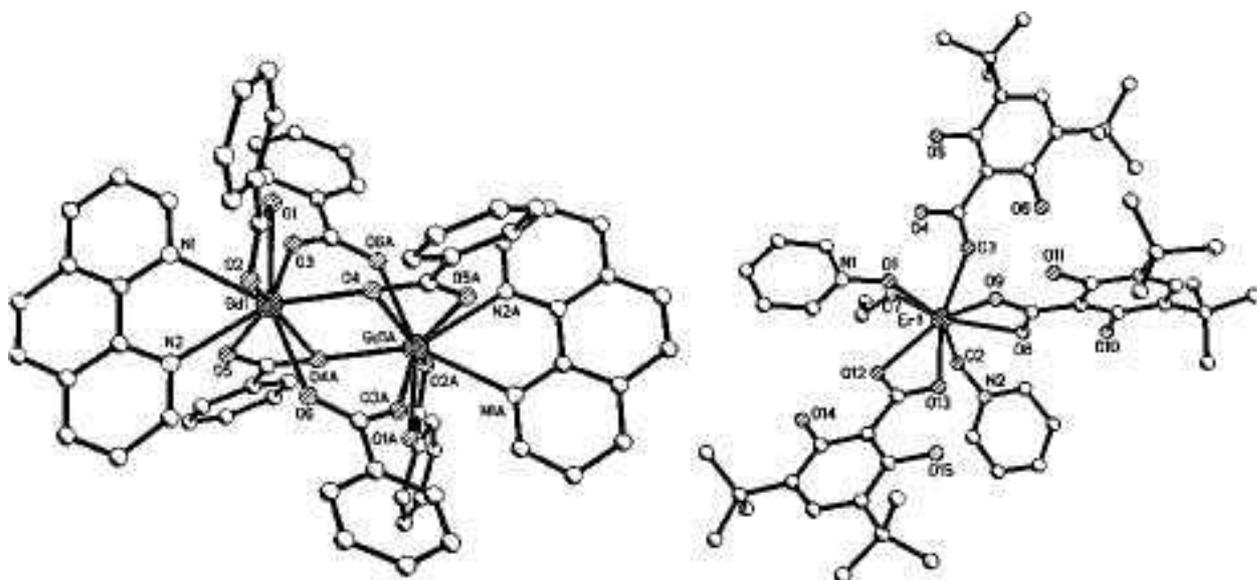


Рисунок 1.13 – Примеры димерной $[Gd(bz))(Phen)]_2$ (a) [92] и мономерной $Er(2,5-dbres)_3(pyNO)_2 (EtOH)$

Таким образом, для ароматических карбоксилатов характерно образование соединений различной степени олигомеризации. С точки зрения дальнейшего применения в качестве, например, эмиссионных слоев в ЭЛУ, необходимо, чтобы комплексы лантаноидов(III) обладали способностью к образованию качественных (сплошных, гладких, однородных) аморфных пленок [50, 118-121]. Для получения тонких пленок используют различные методы [48, 50], но наиболее распространенными являются:

- 1) термическое осаждение из газовой фазы;
- 2) метод центрифугирования.

Для использования первого метода необходимо, чтобы вещество обладало летучестью, то есть способностью при определенном давлении и температуре переходить из твердой в газовую фазу [122]. Для ароматических карбоксилатов из-за полимерного строения этот способ получения пленок оказывается неприменимым. Тонкие пленки ароматических карбоксилатов обычно получают методом центрифугирования из растворов в органических растворителях. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Процесс осаждения тонких пленок, а, следовательно, и их морфология, является более контролируемым в методе термического осаждения, чем в методе центрифугирования. Теоретическое описание метода центрифугирования впервые дано в работах Эмсли [123] в 1958 году и Хийерхофера [124] в 1978 году, однако, несмотря на множество исследований, посвященных моделированию данного эксперимента [125-129], до настоящего времени не существует теории, позволяющей выбирать оптимальные условия для получения тонких пленок заданной толщины и морфологии, и эта задача обычно решается путем экспериментального подбора условий осаждения. Основным достоинством метода центрифугирования является простота эксперимента, а, следовательно, дешевизна, что выгодно отличает его от метода термического напыления, требующего достаточно дорогостоящего оборудования [122].

Для варьирования термической устойчивости, летучести, растворимости, в основном, используются два подхода:

- 1) введение различных по природе заместителей;
- 2) разнолигандное комплексообразование с нейтральными донорными лигандами.

Была продемонстрирована также эффективность приема разнолигандного комплексообразования с *o*-фенантролином, гексаметилфосфортриамидом [130] и различными глимами [106] для контроля процессов, протекающих при нагревании в вакууме. Положение заместителей в бензольном кольце оказывает влияние на свойства замещенных бензоатов лантанидов(III), в частности на термическую устойчивость. В ряду дигидроксibenзоатов лантаноидов(III) термическая устойчивость увеличивается в ряду: $\text{Ln}(3,4\text{-dhibz})_3$ (170°) < $\text{Ln}(2,4\text{-dhibz})_3$ (200°) < $\text{Ln}(3,5\text{-ihbz})_3$ (240°) [131], но не достигает значений таковой для бензоатов Ln^{III} : $360\text{-}400^\circ$ [132]. Таким образом, введение гидроксо-группы в бензойную кислоту понижает термическую устойчивость трис(карбоксилатов), но увеличивает растворимость в органических растворителях и воде [131]. Значительное повышение растворимости замещенных бензоатов лантанидов(III) возможно также при введении длинных алкильных заместителей [133-135]. С помощью этих двух подходов – варьирования природы заместителей и разнолигандного комплексообразования – могут целенаправленно варьироваться также и люминесцентные свойства комплексов лантанидов(III).

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и препараты

В качестве исходных препаратов использовали оксиды лантаноидов со степенью чистоты 99.0-99.9%: Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 ; этанол (EtOH, Fluka, ректификат), раствор аммиака 25% (NH_3 водный, Вектон-Юг, “чда”), хлористый метилен (CH_2Cl_2 , Вектон-Юг, “чда”), соляная кислота (HCl, Вектон-Юг, “ч”), гидроксид натрия (NaOH, Вектон-Юг, “хч”), салициловая кислота $\text{C}_7\text{O}_3\text{H}_6$ (х.ч.), параоксибензойная кислота $\text{C}_7\text{O}_3\text{H}_6$ (х.ч.), раствор ЭДТА 0,05 М (ч.д.а.), ксиленоловый оранжевый 0,1 % (х.ч.), 25% раствор уротропина (х.ч.), вода дистиллированная, серная кислота 93% (х.ч.), гидроксид лития (ч.), стандартный раствор соляной кислоты 0,1М (ч.д.а.).

Очистку растворителей проводили по общепринятым методикам [131,132].

2.2. Синтез хлоридов лантанидов

Растворы хлоридов лантанидов с концентрацией около 0.5 моль/л (Ln^{3+}) были получены растворением оксидов РЗЭ(III) в горячей соляной кислоте и доведением до метки прозрачного раствора дистиллированной водой [133].

Точную концентрацию полученных растворов устанавливали по нижеописанной методике титрованием трилоном Б, раствор которого готовили из фиксаля и стандартизировали с использованием стандартного раствора соли Zn^{2+} .

Комплексометрическое определение РЗЭ(III): к слабокислому раствору, содержащему ион лантаноида (5-50 мг) добавляют 2-3 капли 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого в спирте и соляной кислоты до пе-

рехода окраски в чисто желтую (2-3 капли), а затем по каплям 25%-ный раствор уротропина до перехода окраски в красно-фиолетовую и после этого приливают еще 0.5-1 мл. Полученный раствор оттитровывают раствором трилона Б до перехода окраски в чисто желтую [134, 135].

По результатам трех титрований брали среднее и рассчитывали концентрацию иона лантанида(III) по формуле:

$$\omega(Ln) = \frac{V_{\text{ЭДТА}} * C_{\text{ЭДТА}} * V_{\text{колбы}} * Ar(Ln) * 100\%}{V_{\text{ал}} * 1000 * m_{\text{навески}}}, \quad (16),$$

где $V_{\text{ЭДТА}}$ – объем титранта, мл;

$C_{\text{ЭДТА}}$ – мольная концентрация ЭДТА, моль/л;

$V_{\text{колбы}}$ – объем колбы, мл;

$Ar(M)$ – атомная масса лантаноида, г/моль;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, мл;

$m_{\text{нав}}$ – масса навески, г.

2.3 Синтез этилоксибензойных кислот

2.3.1 Получение бромэтана

Бромэтан получали по методике [21]. К 16 мл концентрированной серной кислоты, помещённой в круглодонную колбу на 200 мл, быстро при постоянном перемешивании приливают 16 мл этанола. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси осторожно при постоянном внешнем охлаждении приливают 10 мл воды. Затем прибавляют 15 г тонко растёртого бромида калия

Колбу с помощью насадки Вюрца соединяют с водяным холодильником. Бромэтан летуч, поэтому его собирают под воду. Конец алонжа опускают примерно на 1 см в воду с кусочками льда, налитую в приёмник. Много воды наливать не стоит, так как бромэтан несколько растворим в ней: при

20⁰С в 100 г воды растворяется 0,914 г бромэтана. Снаружи колбу-приёмник охлаждают в бане со льдом.

Реакционную колбу нагревают на песчаной бане, следя за тем, чтобы вспенивающуюся реакцию смесь не перебросило в приёмник. Бромэтан отгоняется в виде тяжёлых маслянистых капель, опускающихся на дно.

Когда перегонка закончится, содержимое приёмника переливают в делительную воронку и сливают бромэтан (нижний слой) в сухую колбу на 50 мл. Колбу с бромэтаном охлаждают смесью льда и соли. Осторожно по каплям и при встряхивании добавляют из капельной воронки концентрированную серную до тех пор, пока она не соберётся в виде отдельного слоя под бромэтаном.

Бромэтан переносят в сухую делительную воронку, отделяют верхний слой и переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромэтана ведут на водяной бане; приёмник охлаждают снаружи ледяной водой. Собирают фракцию, кипящую в интервале 35-40 ⁰С.

2.3.2 Получение рабочего раствора гидроксида лития

30 г сухого гидроксида лития растворили в 300 мл дистиллированной воды. Раствор отфильтровали через ватный фильтр два раза (от примесей карбоната лития). Далее устанавливали концентрацию гидроксида лития титрованием аликвоты стандартным 0,1000 М раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина (индикатор).

2.3.3 Получение полного салицилата лития

7 г салициловой кислоты растворяют в смеси этанол-вода (60 на 40%) в стакане ёмкостью 100 мл. К полученному раствору приливают 32 мл 3,19 М раствора гидроксида лития при перемешивании. Если рН раствора меньше десяти, то прибавляют по каплям и тщательном перемешивании раствор гидроксида лития до нужного рН(контроль по универсальной индикаторной бумаге). После этого полученный раствор переносят в фарфоровую чашку вместимостью 100 мл, помещают на водяную баню и выпаривают досуха. Полученные кристаллы перелопачивают шпателем. Затем чашку с содержимым помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 110 °С до постоянной массы.

2.3.4 Получение полного параоксибензоата лития

5 г параоксибензойной кислоты растворяют в смеси этанол-вода (60 на 40%) в стакане ёмкостью 100 мл. К полученному раствору приливают 22,7 мл 3,19 М раствора гидроксида лития при перемешивании. Если рН раствора меньше 12-ти, то прибавляют по каплям и тщательном перемешивании раствор гидроксида лития до нужного рН(контроль по универсальной индикаторной бумаге). После этого полученный раствор переносят в фарфоровую чашку вместимостью 100 мл, помещают на водяную баню и выпаривают досуха. Полученные кристаллы перелопачивают шпателем. Затем чашку с содержимым помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 110 °С до постоянной массы.

2.2.5 Получение ортоэтоксibenзойной кислоты

В круглодонную колбу вместимостью 100 мл вносят 1,5 г полного салицилата лития. Далее вносится в колбу этанол-ректификат в четырёхкратном избытке по объёму и помещается магнитный якорь. Далее в колбу вносится 2 мл бромистого этила. После чего реакцию смесь кипятят на электроплитке с мешалкой и обратным холодильником до тех пор, пока pH раствора перестанет изменяться после последующих двух часов кипячения (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге после каждого часа кипячения). Прекращение изменения pH служит сигналом окончания реакции.

После завершения реакции в колбу вносится 4 мл 3,19 М раствора гидроксида лития и 30 мл воды. Затем реакционная масса нагревается 1 час с обратным холодильником. Далее содержимое колбы переносится в стакан ёмкостью 200 мл и прибавляется по каплям концентрированная соляная кислота до pH раствора, равный 1. Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом через фильтр Шотта, промывают несколькими небольшими порциями холодной дистиллированной водой. Затем осадок сушат прямо на фильтре Шотта в сушильном шкафу при температуре 70 °С 3 часа.

2.2.6 Получение параэтоксibenзойной кислоты

В круглодонную колбу вместимостью 100 мл вносят 1,5 г полного салицилата лития. Далее вносится в колбу этанол-ректификат в четырёхкратном избытке по объёму и помещается магнитный якорь. Далее в колбу вносится 2 мл бромистого этила. После чего реакцию смесь кипятят на электроплитке с мешалкой и обратным холодильником до тех пор, пока pH раствора перестанет изменяться после последующих двух часов кипячения (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге после каждого ча-

са кипячения). Прекращение изменения рН служит сигналом окончания реакции.

После завершения реакции в колбу вносится 4 мл 3,19 М раствора гидроксида лития и 30 мл воды. Затем реакционная масса нагревается 1 час с обратным холодильником. Далее содержимое колбы переносится в стакан ёмкостью 200 мл и прибавляется по каплям концентрированная соляная кислота до рН раствора, равный 1. Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом через фильтр Шотта, промывают несколькими небольшими порциями холодной дистиллированной водой. Затем осадок сушат прямо на фильтре Шотта в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы.

2.4. Синтез комплексных соединений и натриевых солей лигандов

Все комплексные соединения синтезированы из водных или водно-спиртовых растворов, содержащих соль металла и лиганд в соотношении $\text{Ln}^{3+}:\text{HL}=1:3$. Так как лантаниды легче образуют комплексы с ионизированной карбоксильной группой, то значение рН реакции поддерживали более 5.0 добавлением разбавленного раствора аммиака и использованием предварительно полученных натриевых солей лигандов из карбоната натрия и соответствующей кислоты. Во избежание образования гидроксокомплексов лантанидов рН при синтезе не должно превышать значения 7.5. Далее будет показано, что превышение этого значения приводит к образованию с хорошими выходами гидроксокомплексов. Согласно данным элементного анализа и термогравиметрии полученные комплексы представляют собой гидраты состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=2-8$, а гидроксокомплексы имеют общую формулу $\text{Ln}(\text{OH})\text{L}_2$. Безводные соединения получали сушкой в вакуумной печи.

Натриевые соли лигандов используются для характеристики связи металл-лиганд в комплексах методом ИК-спектроскопии вычислением величины $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [136, 137].

Синтез дигидрата бензоата самария(III)

0.300 г (2.46 ммоль) бензойной кислоты при нагревании и перемешивании суспензировали в 25 мл дистиллированной воды. Туда добавили раствор карбоната натрия Na_2CO_3 до получения $\text{pH} \approx 6.0$. К теплomu раствору бензоата натрия при интенсивном перемешивании по каплям добавили 1.60 мл (0.82 ммоль) раствора хлорида самария ($C=0.512$ моль/л). Осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Продукт высушили при комнатной температуре до постоянной массы в эксикаторе над безводным хлоридом кальция.

$$m(\text{Sm}(\text{Benz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.309 \text{ г},$$

$$\int (\text{Sm}(\text{Benz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx 69 \text{ \%}.$$

Синтез дигидрата бензоата европия(III)

0.303 г (2.48 ммоль) бензойной кислоты при нагревании и перемешивании суспензировали в 25 мл дистиллированной воды. Туда добавили раствор карбоната натрия Na_2CO_3 до получения $\text{pH} \approx 6.5$. К теплomu раствору бензоата натрия при интенсивном перемешивании по каплям добавили 1.63 мл (0.82 ммоль) раствора хлорида европия ($C=0.505$ моль/л). Осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Продукт высушили при комнатной температуре до постоянной массы в эксикаторе над безводным хлоридом кальция.

$$m(\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.279 \text{ г},$$

$$\int (\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx 65 \text{ \%}.$$

Синтез тетрагидрата бензоата гадолиния(III)

0.299 г (2.45 ммоль) бензойной кислоты при нагревании и перемешивании суспензировали в 25 мл дистиллированной воды. Туда добавили раствор карбоната натрия Na_2CO_3 до получения $\text{pH} \approx 6.0$. К теплomu раствору бензоата натрия при интенсивном перемешивании по каплям добавили 1.56 мл (0.82 ммоль) раствора хлорида гадолиния ($C=0.523$ моль/л). Осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Продукт высушили при комнатной температуре до постоянной массы в эксикаторе над безводным хлоридом кальция.

$$m(\text{Gd}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.241 \text{ г},$$

$\int (\text{Gd}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \approx 50 \%$.

Синтез тетрагидрата бензоата тербия(III)

0.301 г (2.47 ммоль) бензойной кислоты при нагревании и перемешивании суспензировали в 25 мл дистиллированной воды. Туда добавили раствор карбоната натрия Na_2CO_3 до получения $\text{pH} \approx 6.5$. К теплomu раствору бензоата натрия при интенсивном перемешивании по каплям добавили 1.69 мл (0.82 ммоль) раствора хлорида тербия ($C=0.488$ моль/л). Осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Продукт высушили при комнатной температуре до постоянной массы в эксикаторе над безводным хлоридом кальция.

$m (\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.175$ г,

$\int (\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \approx 36 \%$.

Синтез тетрагидрата бензоата диспрозия(III)

0.302 г (2.48 ммоль) бензойной кислоты при нагревании и перемешивании суспензировали в 25 мл дистиллированной воды. Туда добавили раствор карбоната натрия Na_2CO_3 до получения $\text{pH} \approx 6.5$. К теплomu раствору бензоата натрия при интенсивном перемешивании по каплям добавили 1.62 мл (0.82 ммоль) раствора хлорида диспрозия ($C=0.507$ моль/л). Осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Продукт высушили при комнатной температуре до постоянной массы в эксикаторе над безводным хлоридом кальция.

$m (\text{Dy}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.164$ г,

$\int (\text{Dy}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \approx 33 \%$.

Похожую методику синтеза бензоатов лантанидов можно встретить в литературе[133].

Синтез гексагидрата 2-этоксibenзоата самария(III)

В 25 мл ректифицированного этилового спирта при нагревании растворили 0.91 г (5ммоль) 2-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.95 мл (1ммоль) раствора хлорида самария ($C=0.512$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора ам-

миака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Sm}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.418 \text{ г},$$

$$\int([\text{Sm}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 50 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2-этоксibenзоата европия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.98 мл (1ммоль) раствора хлорида европия(III) ($C=0.505$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.461 \text{ г},$$

$$\int([\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 55 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2-этоксibenзоата гадолиния(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.91 мл (1ммоль) раствора хлорида гадолиния(III) ($C=0.523$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Gd}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.253 \text{ г},$$

$$\int([\text{Gd}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 30 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2-этоксibenзоата тербия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 2.05 мл (1ммоль) раствора хлорида тербия(III) ($C=0.488$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $pH \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m ([Tb(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) = 0.234 \text{ г,}$$

$$\int ([Tb(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) \approx 28 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2-этоксibenзоата диспрозия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.97 мл (1ммоль) раствора хлорида диспрозия(III) ($C=0.507$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $pH \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m ([Dy(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) = 0.090 \text{ г,}$$

$$\int ([Dy(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) \approx 11 \text{ \%}.$$

Реакция между натриевой солью лиганда и хлоридом лантанида при соотношении реагентов ион лантанида : анион лиганда = 1:3 приводит к образованию моногидроксикомплексов.

Синтез гексагидрата 4-этоксibenзоата самария(III)

В 25 мл ректифицированного этилового спирта при нагревании растворили 0.91 г (5ммоль) 4-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном переме-

шивании добавили 1.95 мл (1ммоль) раствора хлорида самария (C=0.512 моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до pH≈6,5. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Sm}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.418 \text{ г},$$

$$\int([\text{Sm}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 50 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 4-этоксibenзоата европия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.98 мл (1ммоль) раствора хлорида европия(III) (C=0.505 моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до pH≈6,5. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Eu}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.461 \text{ г},$$

$$\int([\text{Eu}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 55 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 4-этоксibenзоата гадолиния(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 4-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.91 мл (1ммоль) раствора хлорида гадолиния(III) (C=0.523 моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до pH≈6,5. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем во-

дой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Gd}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.253 \text{ г},$$

$$\int([\text{Gd}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 30 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 4-этоксibenзоата тербия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 4-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 2.05 мл (1ммоль) раствора хлорида тербия(III) ($C=0.488$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Tb}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.234 \text{ г},$$

$$\int([\text{Tb}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 28 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 4-этоксibenзоата диспрозия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 4-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.97 мл (1ммоль) раствора хлорида диспрозия(III) ($C=0.507$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Dy}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.090 \text{ г},$$

$$\int([\text{Dy}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 11 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2,4,6-этоксibenзоата самария(III)

В 25 мл ректифицированного этилового спирта при нагревании растворили 0.91 г (5ммоль) 2,4,6-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.95 мл (1ммоль) раствора хлорида самария ($C=0.512$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $pH \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m ([Sm(2,4,6-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) = 0.418 \text{ г,}$$

$$\int ([Sm(2,4,6-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) \approx 50 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2,4,6-этоксibenзоата европия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2,4,6-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.98 мл (1ммоль) раствора хлорида европия(III) ($C=0.505$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $pH \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m ([Eu(2,4,6-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) = 0.461 \text{ г,}$$

$$\int ([Eu(2,4,6-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O) \approx 55 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2,4,6-этоксibenзоата гадолиния(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2,4,6-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.91 мл (1ммоль) раствора хлорида гадолиния(III) ($C=0.523$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $pH \approx 6,5$.

Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Gd}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.253 \text{ г},$$

$$\int([\text{Gd}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 30 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2,4,6-этоксibenзоата тербия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2,4,6-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 2.05 мл (1ммоль) раствора хлорида тербия(III) ($C=0.488$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Tb}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.234 \text{ г},$$

$$\int([\text{Tb}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 28 \text{ \%}.$$

Синтез гексагидрата 2,4,6-этоксibenзоата диспрозия(III)

В 25 мл этилового спирта при нагревании растворили 0,91 г (5ммоль) 2,4,6-этоксibenзойной кислоты. При интенсивном перемешивании добавили 1.97 мл (1ммоль) раствора хлорида диспрозия(III) ($C=0.507$ моль/л). В теплую реакционную массу осторожно по каплям при интенсивном перемешивании добавили 3 ммоль разбавленного водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 6,5$. Реакционную массу довели до кипения, затем перемешивали в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом, а затем водой. Высушили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

$$m([\text{Dy}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.090 \text{ г},$$

$$\int([\text{Dy}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 11 \text{ \%}.$$

Синтез натриевых солей лигандов

Навеску карбоновой кислоты ≈ 250 мг суспензировали в 15 мл воды и добавляли туда рассчитанный объем 0.5 М раствора гидроксида натрия (1.02 мл для BenzH и по 0.69 мл для всех EtOBenzH). Прозрачный раствор испаряли досуха на водяной бане с растворенной солью.

Выход: количественный.

2.4. Методы анализа и исследования

Для лигандов были определены *температуры плавления*, записаны *ИК-спектры*, сняты *ЯМР H^1 и C^{13}* в $CDCl_3$. Таким образом, была подтверждена структура и степень чистоты соединений.

Содержание PЗЭ(III) в комплексах определяли методом комплексонометрического титрования (точность определения $\pm 0.2\%$) с индикатором кислородным оранжевым. Предварительно навеску комплексного соединения разрушали нагреванием до 1000 °С в муфельной печи. Полученный оксид растворяли в избытке соляной кислоты, содержание металла в растворе определяли по методике [134, 135].

Содержание углерода и водорода определяли методом элементного микроанализа на *C,H,N-анализаторе Carbo Erba*.

Таблица 2.1 - Данные анализа состава комплексов РЗЭ(III) с бензойной кислотой

Комплекс	Формула	Содержание элемента, %					
		Найдено			Вычислено		
		С	Н	Ln ³⁺	С	Н	Ln ³⁺
Sm(Benz) ₃ ·2H ₂ O	C ₂₁ H ₁₉ O ₈ Sm	45.70	3.38	27.3	45.84	3.46	27.4
Eu(Benz) ₃ ·2H ₂ O	C ₂₁ H ₁₉ O ₈ Eu	45.72	3.60	27.4	45.71	3.45	27.6
Gd(Benz) ₃ ·4H ₂ O	C ₂₁ H ₂₃ O ₁₀ Gd	42.53	3.86	26.6	42.52	3.88	26.5
Tb(Benz) ₃ ·4H ₂ O	C ₂₁ H ₂₃ O ₁₀ Tb	42.42	3.79	26.8	42.40	3.87	26.7
Dy(Benz) ₃ ·4H ₂ O	C ₂₁ H ₂₃ O ₁₀ Dy	42.18	3.79	27.2	42.15	3.85	27.2

Термический анализ выполняли на дериватографе NETSCH STA 409 PC/PG в атмосфере воздуха от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью подъема 10 К/мин.

Данные элементного анализа представлены в таблицах 2.2-2.11

Состав комплексных соединений бензоатов лантанидов(III) хорошо согласуется с литературными данными [66,133,138].

Таблица 2.2 - Данные анализа состава комплексов РЗЭ(III) с 2-этоксibenзойной кислотой

Комплекс	Формула	Содержание элемента, %					
		Найдено			Вычислено		
		С	Н	Ln ³⁺	С	Н	Ln ³⁺
[Sm(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Sm	39.49	5.24	17.8	38.69	5.13	18.0
[Eu(L) ₃ (H ₂ O) ₆]·6H ₂ O	C ₂₇ H ₅₁ O ₂₄ Eu	35.60	5.61	16.2	35.57	5.60	16.7
[Gd(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Gd	38.79	5.15	18.6	38.38	5.09	18.6
[Tb(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Tb	37.70	5.00	18.6	38.30	5.08	18.8
[Dy(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₈ Dy	38.91	4.68	20.0	39.82	4.79	20.0

Таблица 2.3 - Данные анализа состава комплексов РЗЭ(III) с 4-этоксibenзойной кислотой

Комплекс	Формула	Содержание элемента, %					
		Найдено			Вычислено		
		С	Н	Ln ³⁺	С	Н	Ln ³⁺
[Sm(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	C ₁₈ H ₁₉ O ₉ Sm	41.28	3.61	29.6	40.78	3.59	29.5
[Eu(L) ₃ (H ₂ O) ₆]·6H ₂ O	C ₁₈ H ₁₉ O ₉ Eu	39.80	3.43	28.9	40.65	3.58	28.6
[Gd(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	C ₁₈ H ₁₉ O ₉ Gd	40.06	3.61	28.9	40.25	3.54	29.3
[Tb(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	C ₁₈ H ₁₉ O ₉ Tb	40.12	3.54	29.7	40.13	3.53	29.5
[Dy(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O	C ₁₈ H ₁₉ O ₉ Dy	37.8	3.48	30.4	39.87	3.50	30.0

Таблица 2.3 - Данные анализа состава комплексов РЗЭ(III) с 2,4,6-этоксibenзойной кислотой

Комплекс	Формула	Содержание элемента, %					
		Найдено			Вычислено		
		С	Н	Ln ³⁺	С	Н	Ln ³⁺
[Sm(L) ₃ (H ₂ O) ₃]·3H ₂ O	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₈ Sm	39.86	4.83	18.8	40.40	4.86	18.7
[Eu(L) ₃ (H ₂ O) ₃]·3H ₂ O	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₈ Eu	40.42	4.73	18.7	40.32	4.85	18.9
[Gd(L) ₃ (H ₂ O) ₃]·3H ₂ O	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₈ Gd	39.87	4.80	19.1	40.06	4.82	19.4
[Tb(L) ₃ (H ₂ O) ₃]·3H ₂ O	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₈ Tb	39.66	4.78	19.8	39.97	4.81	19.6
[Dy(L) ₃ (H ₂ O) ₃]·3H ₂ O	C ₂₇ H ₃₉ O ₁₈ Dy	39.34	4.74	20.4	39.80	4.79	20.0

ИК спектры комплексов, лигандов и их натриевых солей записывали на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-2 в области 4000-350 см⁻¹; образцы готовили прессованием таблеток под вакуумом (до 2мм.рт.ст.) содержание: 1мг комплекса и 100мг КВг.

ЯМР спектры ¹H и ¹³C лигандов регистрировались на приборе JEOL-DELTA ECA-400MHz в растворе хлороформа-d₁ и в качестве натриевых солей с дейтерированной воде. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. На этом же приборе были получены твердотельные ЯМР ¹³C спектры лигандов и их комплексных соединений.

Электронные спектры поглощения растворов лигандов записывали на спектрофотометре HITACHI U-2900 UV-VIS (200V) в кварцевых кюветах с толщиной пропускающего слоя 1 см в диапазоне 190-320 нм, т.к. в контрольных образцах в диапазоне 340-500 нм не наблюдается поглощения. В качестве растворителя использовали воду. Исследуемые образцы содержали 0.4 мл 1М соляной кислоты в 25мл 2·10⁻⁵М водного раствора лиганда.

Спектры люминесценции твердых образцов записывали на спектрометре SPEX Ramalog в режиме счета фотонов. В качестве источника возбуждения

использовали азотный лазер с длиной волны 337 нм. Регистрацию люминесценции проводили при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота в диапазоне $29500 - 13000 \text{ см}^{-1}$. В качестве стандарта использовали гексагидрат хлорида трис-2,2'-дипиридила рутената(III) с областью интегрирования в видимом диапазоне. Для определения относительных интенсивностей использовали синтезированные и стандартизированные нами, описанные в литературе, комплексные соединения лантанидов(III) с бензойной кислотой [73].

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез этилоксибензойных кислот

Данный способ синтеза (рис. 3.1) был выбран в связи с относительной простотой его выполнения и доступностью используемых реактивов.

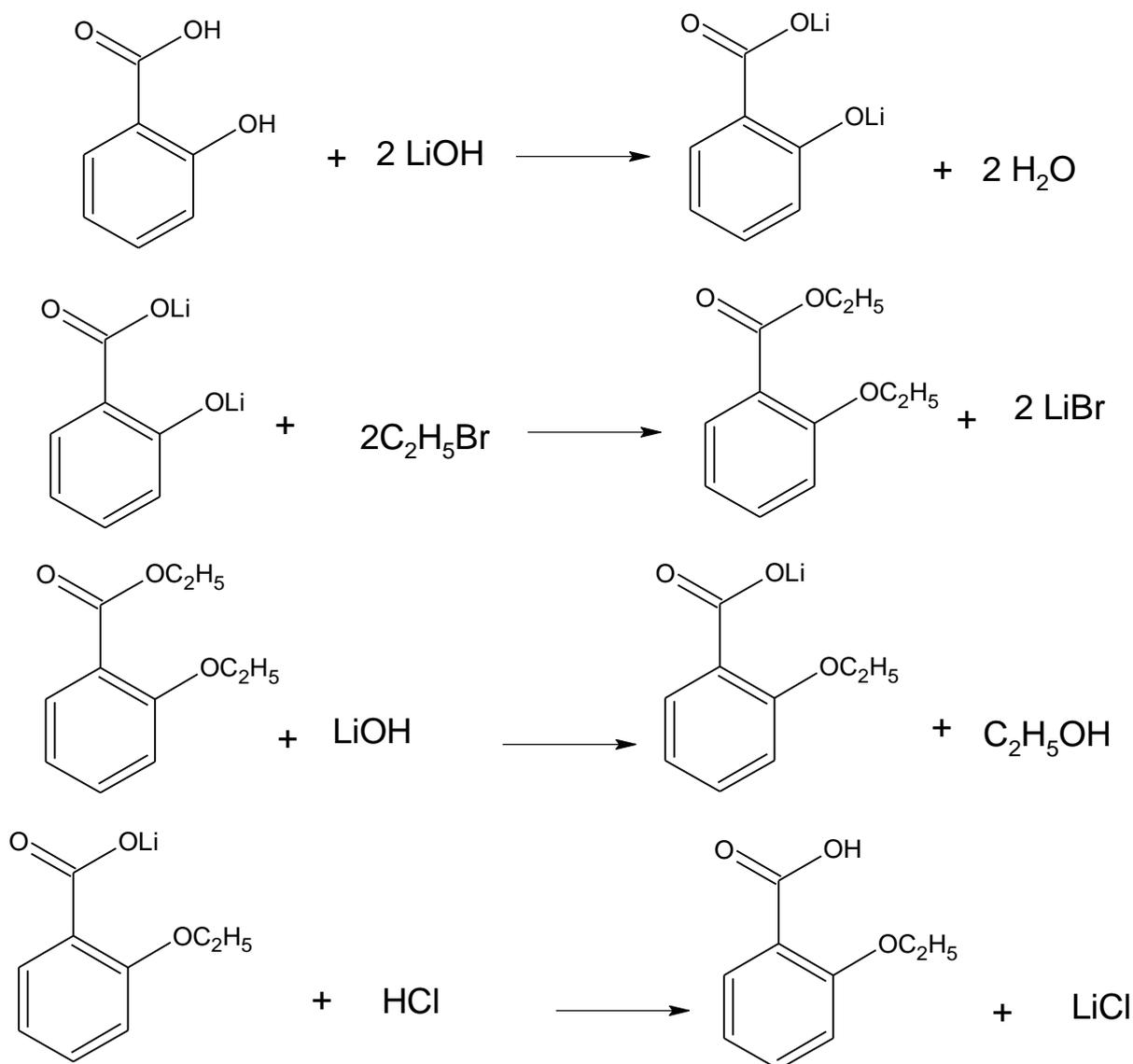


Рисунок 3.1 – Схема синтеза орто-этоксibenзойной кислоты

Реакция, лежащая в основе получения целевого продукта представляет собой алкилирование галоидными алкилами полных солей лития оксибензойных кислот. В её основе лежит нуклеофильное замещение галогена в галоидном алкиле на карбоксилат и феноксид-ион. Реакции замещения в случае карбоксилат-ионов идут без особых затруднений с количественными выходами. В случае феноксид-иона имеются некоторые затруднения, связанные с его пониженной нуклеофильностью, которая является следствием сопряжения одной из НЭП кислорода π -ароматической системой бензольного кольца, кроме того, в случае ортоизомеров наблюдается пространственное затруднение, особенно проявляющееся в случае использования галогеналкана с большой длиной углеводородной цепи. Поэтому выходы целевых продуктов в случае ортоизомеров были меньше, чем с параизомерами. Также выход ортоизомерв падал при замене бромистого этила бромистым додецилом. Полученный полный эфир подвергался щелочному гидролизу, при этом происходит разрушение сложной эфирной связи и сохранение простой эфирной связи, которую можно разрушить только действием крепкого раствора йодоводородной кислоты.

Выбор в качестве исходного реагента бромистого этила связан с простотой и лёгкостью его получения в лабораторных условиях, а бромистого додецила – с наличием его в продаже.

Выбор в качестве алкилируемого агента полных солей лития ароматических карбоновых оксикислот обусловлен отсутствием осмоления при взаимодействии исходной кислоты с раствором гидроксида лития и дальнейшем выпаривании раствора. Если использовать в качестве основания гидроксид натрия, то наблюдалось сильное осмоление раствора в случае салициловой кислоты, которое усиливалось при выпаривании раствора, а в случае параоксибензойной кислоты наблюдалось небольшое осмоление при сушке её полной натриевой соли. При использовании солей лития подобных процессов не наблюдалось. Скорее всего, осмоление связано с размером катиона щелочного металла, которое возрастает при его увеличении.

3.2 ЯМР ^{13}C и ^1H спектроскопическая идентификация алкилоксибензойных кислот

3.1.1 Параэтоксibenзойная кислота

ЯМР спектр ^{13}C параэтоксibenзойной кислоты (рис. 3.2) содержит сигнал метильной группы в области 14 м.д.; сигнал метиленовой группы на 64 м.д., сигналы в области 116; 121; 132; 164 м.д., принадлежащие бензольным атомам углерода, содержащим по одному протону; сигнал на 171 м.д. карбоксильного атома углерода.

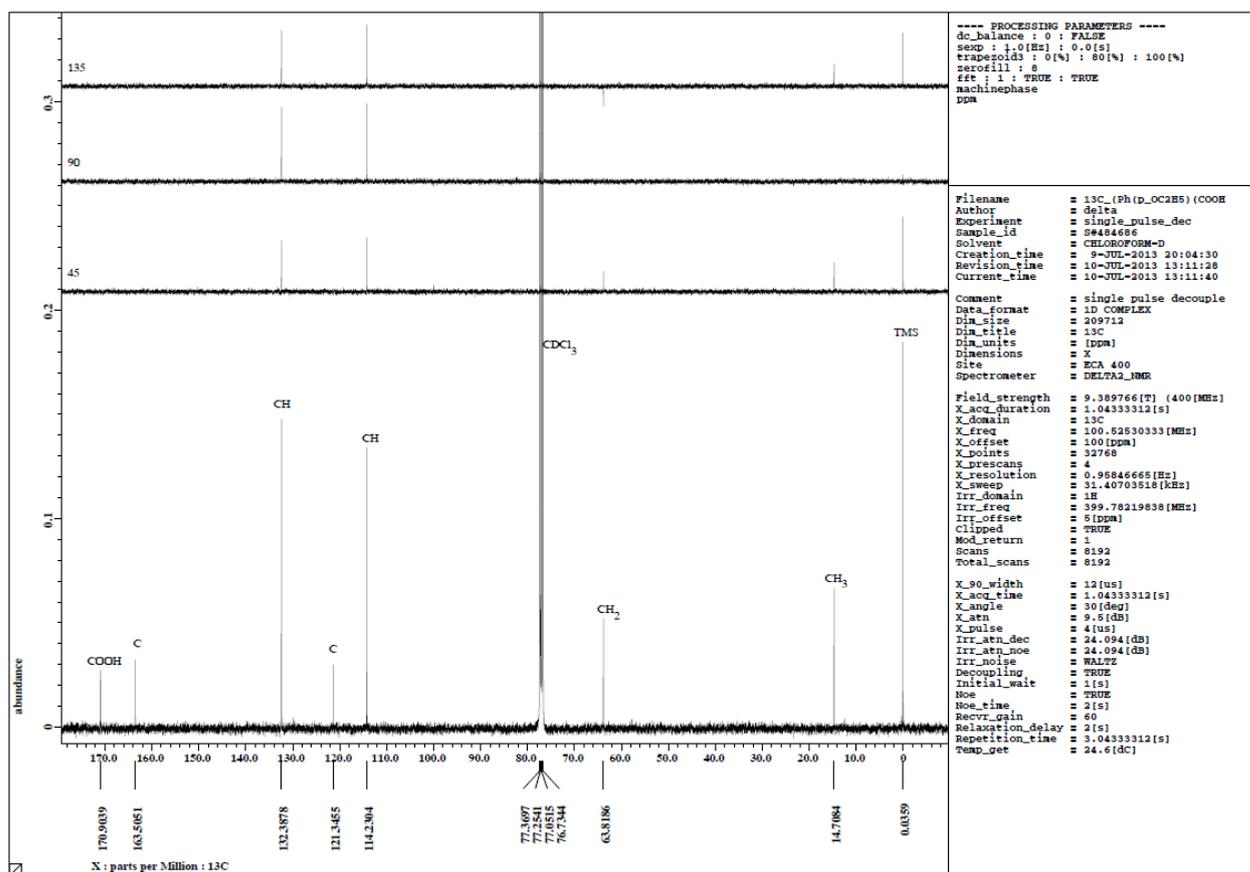


Рисунок 3.2 – ЯМР ^{13}C спектр параэтоксibenзойной кислоты

ЯМР спектр ^1H (рис. 3.3) содержит триплет на 1,4 м.д. метильных протонов; квадруплет метиленовых протонов на 4 м.д.; дуплеты в области 6,9 и 8 м. д. бензольных протонов; слабый синглет в области 10 м.д. карбоксильного протона. Соотношение интенсивностей 2:2:2:3.

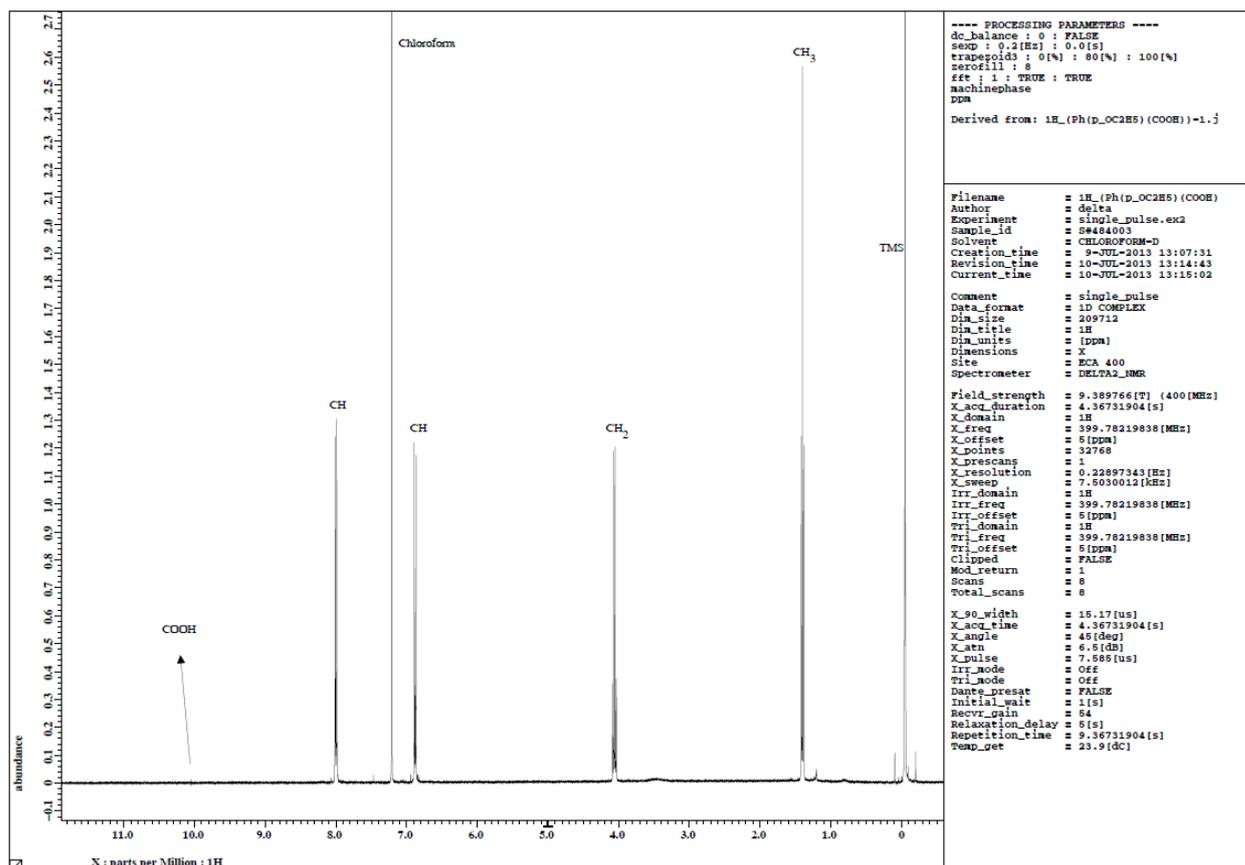


Рисунок 3.3 – ЯМР ^1H спектр параэтоксibenзойной кислоты

По спектрам ЯМР можно сделать вывод, что исследуемое вещество находится в чистом виде и соответствует полученному. Из спектра ^1H можно сделать вывод, что кислота в большей степени присутствует в виде литиевой соли.

3.1.2 Ортоэтоксibenзойная кислота

ЯМР ^{13}C спектр ортоэтоксibenзойной кислоты (рис. 3.4) содержит сигнал на 15 м.д. метильного углерода, сигнал на 66 м.д. метиленового углерода; и сигналы на 119; 120; 131; 137 м.д. бензольных атомов углерода с одним протоном, а также сигнал на 162 м.д. карбоксильного углерода.

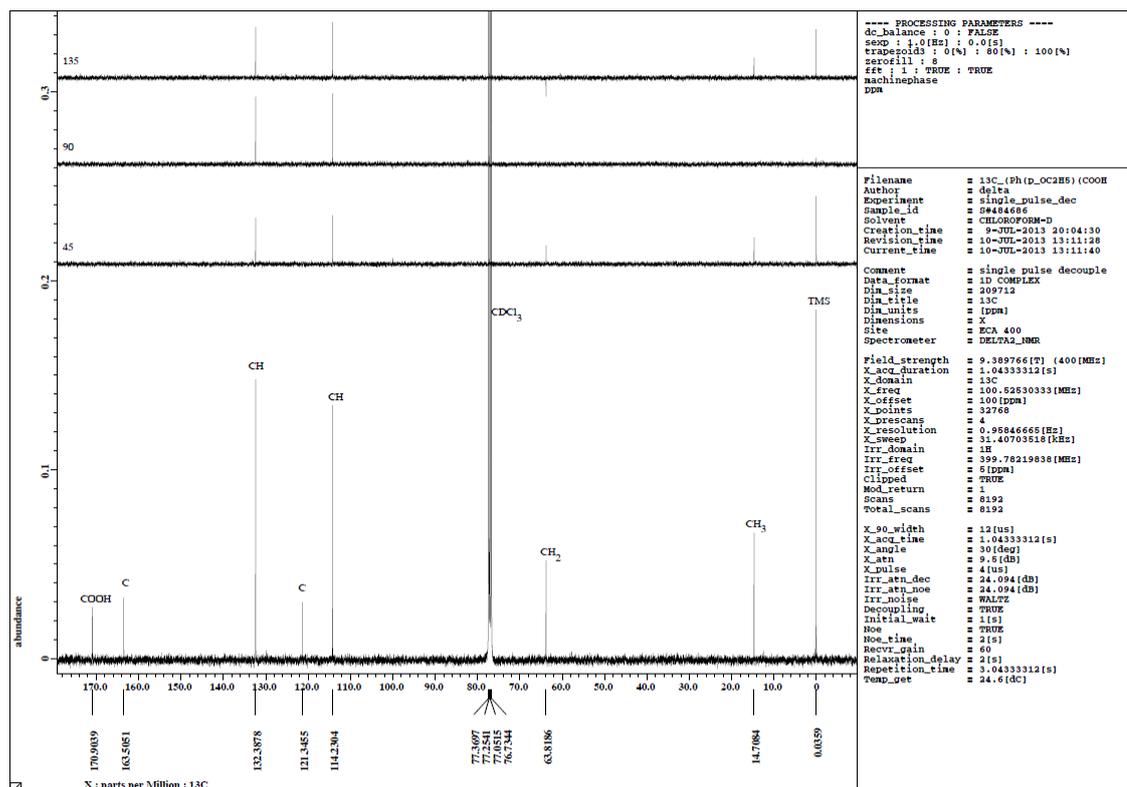


Рисунок 3.4 – ЯМР ^{13}C спектр ортоэтоксibenзойной кислоты

ЯМР ^1H (рис. 3.5) содержит триплет на 1,6 м.д. метиленовых протонов; квадруплет на 4,3 м.д. метиленовых протонов; триплеты на 7,1; 7,5 м.д., дуплеты на 7,9 и 8,2 м.д. бензольных протонов; синглет на 10,4 м.д. карбоксильного протона.

По соотношению интегральных интенсивностей было установлено, что основного вещества содержится 80%, в связи с чем была проведена его перекристаллизация.

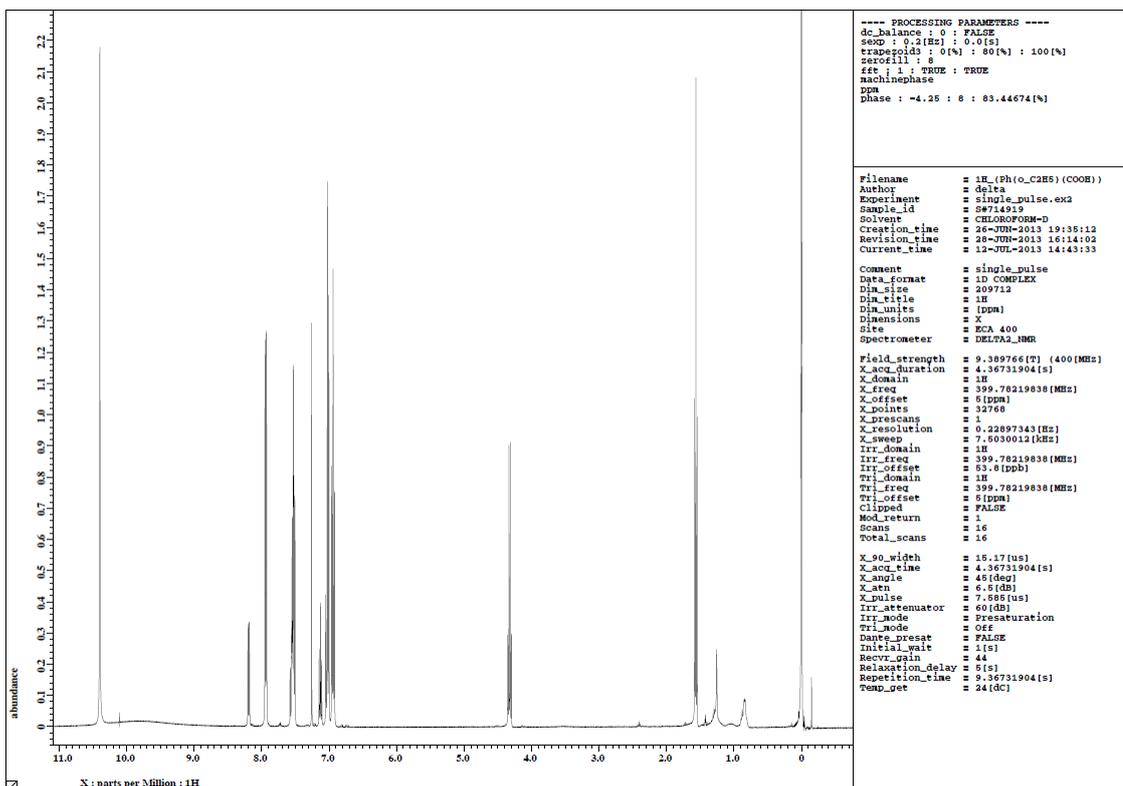


Рисунок 3.5 – ЯМР ^1H спектр ортоэтоксibenзойной кислоты

3.1.3 2,4,6 -этоксibenзойная кислота

ЯМР ^1H спектр 2,4,6 -этоксibenзойной кислоты (рис. 3.6) содержит триплет на 0,9 м.д. протонов этильной группы, слабый синглет в области 1,3 м.д. протонов метиленовых групп, слабые триплеты и квадруплеты с 2 до 4,3 м.д. протонов метиленовых групп; 2 дуплета в области 7,0 и 8,0 м.д. бензольных протона; синглет на 10,4 м.д. карбоксильного протона, а также два квадруплета не принадлежащих исследуемому веществу (примеси).

ЯМР ^{13}C (рис. 3.7) содержит сигнал на 14 м.д. углерода этиленовой группы, сигналы с 20 до 40 м.д. метиленовых углерода; 4 сигнала в области 119; 130; 138; 120 м.д. атомов углерода бензольного кольца; 2 сигнала на 162 и 175 м.д. карбоксильных углеродов(основное вещество и примесь).

По интегральным интенсивностям было установлено, что основное вещество присутствует в количестве 30% , в связи с чем была проведена двойная очистка перекристаллизацией.

3.2 Спектральные свойства этоксибензойных кислот

Выявление фундаментальных закономерностей, связывающих состав, строение, термические и люминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) – это основа создания новых высокоэффективных люминесцентных материалов.

Как известно свободные ионы лантанидов обладают очень слабой люминесценцией из-за низкой поглощающей способности вследствие запрета на переходы между состояниями различной мультиплетности ($\epsilon_{f-f} \approx 10$). При координации органических лигандов с ионами лантанидов последние способны интенсивно люминесцировать в результате перехода в возбужденное состояние за счет передачи энергии от органической части молекулы. Таким образом, нужно выбирать лиганды, обладающие высоким коэффициентом экстинкции, т.е. склонные к поглощению электромагнитного излучения. Таким свойством обладают ароматические карбоксилатные лиганды, имеющие сопряженную ароматическую π -систему с карбоксилатной группой. Необходимо отметить, что сильное π - π сопряжение в лигандной системе понижает триплетный уровень лиганда настолько, что он становится непригодным для сенсibilизации иона лантанида. Таким образом, проанализировав литературу, мы нашли, что этилоксибензойные кислоты, не изучались в качестве лигандов, способных сенсibilизировать люминесценцию ионов лантанидов.

Поскольку один из механизмов люминесценции координационных соединений редкоземельных металлов состоит в поглощении света лигандом и передаче энергии через свой триплетный уровень иону лантанида, который излучает её в виде электромагнитной волны, то молекулярный дизайн люми-

нофоров на основе этих металлокомплексов сводиться к поиску подходящих пар лиганд-лантанид. Для высокой люминесценции комплексных соединений необходима достаточно высокая прочность координационного узла, отсутствие высокоэнергетических осцилляторов, сопряженных с π -системой комплексов. Кроме того лиганд должен обладать оптимальным значением триплетного уровня для возбуждения соответствующего резонансного уровня иона РЗЭ(III) и препятствия обратного перехода энергии на лиганд.

Значение коэффициента экстинкции полос поглощения органических лигандов определяет их поглощающую способность и может достигать нескольких десятков тысяч. Благодаря этому эффективность люминесценции ионов лантанидов увеличивается в сотни и тысячи раз.

Используемые в работе карбоксилатные лиганды являются производными бензойной кислоты, в которых карбоксильная группа имеет сопряжение со всеми хромофорными группами. К таким хромофорам относят как ароматическое кольцо так и этокси-группы. Введение этокси-групп в ароматическое кольцо повышает коэффициент экстинкции и вызывает дополнительное избирательное поглощение электромагнитного излучения в УФ-области. Для сравнения на рисунке 3.1 представлены электронные спектры поглощения водных растворов этоксибензойных кислот и бензойной кислоты.

Из представленных данных видно, что максимальной абсорбцией обладают 2- и 2,4,6-этоксибензойные кислоты. Они имеют максимумы поглощения при 257 и 291 нм для 2-этоксибензойной кислоты и 259 нм и 291 нм для 2,4,6-этоксибензойной кислоты. 4-этоксибензойная кислота по своим показателям уступает бензойной кислоте, а значит является непригодной для получения высокоэффективных люминесцентных материалов.

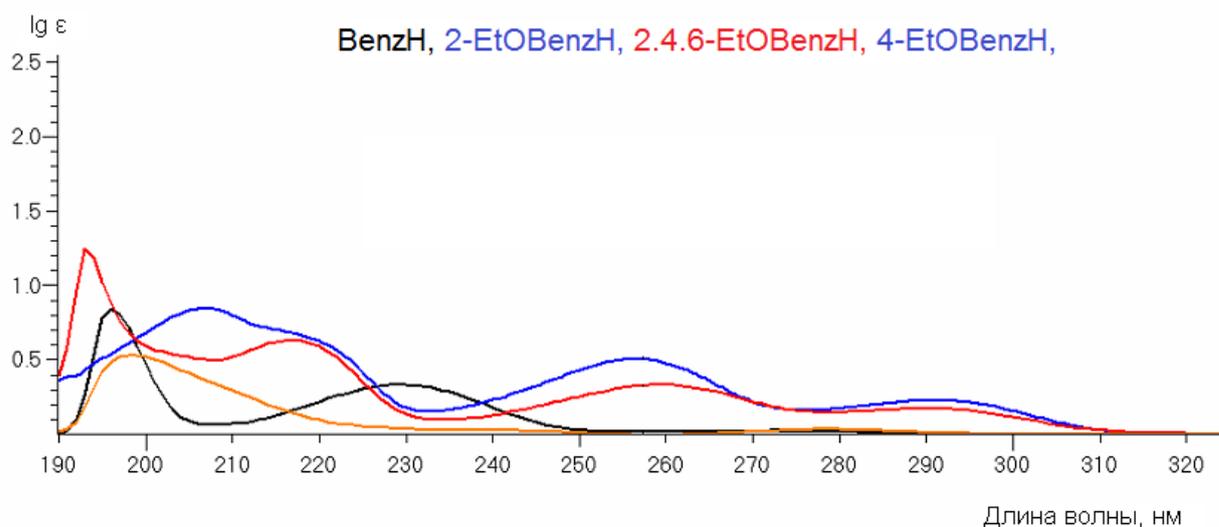


Рисунок 3.1 - Полученные данные УФ спектрофотометрического исследования представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Значения коэффициентов экстинкции и длин волн максимумов поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М растворов лигандов в воде

соединение	λ , нм	Lg ϵ						
BenzH	196	4.6	229	4.2	-	-	-	-
2-EtOBenzH	207	4.6	220	4.5	257	4.4	291	4.1
2.4.6-EtOBenzH	193	4.8	217	4.5	260	4.2	291	3.9
4-EtOBenzH	198	4.4	-	-	-	-	-	-

Необходимо отметить, что этокси-группы повышают растворимость комплексных соединений, что делает возможным их нанесение на токопроводящую подложку в виде тонких пленок.

В свете решения проблемы сенсбилизации люминесценции становится актуальным получение карбоксилатов лантанидов на основе этоксибензойных кислот (2-EtOBenzH и 2,4,6-EtOBenzH) и изучение их люминесцентных и других физико-химических свойств.

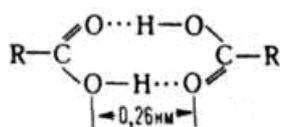
Все лиганды были стандартизированы. Для этого были определены их температуры плавления, сняты и интерпретированы ИК- и ЯМР-спектры.

Измеренные температуры плавления представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Температуры плавления лигандов, используемых в работе

Лиганд	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$ (измеренная)	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$ (литературные данные)
BenzH	122.2	122.4
2-EtOBenzH	108.8	108-110
2.4.6-EtOBenzH	179.5	179-182
4-EtOBenzH	186.9	186-187

Известно, что в твердом и жидком состоянии карбоновые кислоты в результате возникновения водородных связей образуют устойчивые циклические димеры.



Атомы, образующие цикл, лежат практически в одной плоскости, а водородные связи (энергия 29 кДж/моль) почти линейны.

Ни в одном ИК спектре карбоксилатных лигандов, исследуемых в работе, не наблюдается резкой полосы при $3500-3520\text{ см}^{-1}$, отвечающей за колебания свободной ОН-группы разбавленных растворов кислот в неполярных растворителях. Это говорит о том, что все исследуемые нами карбоновые кислоты имеют водородную связь.

Практически полное отсутствие широкой размытой полосы в ИК спектрах кислот (BenzH, 4-EtOBenzH) при $3300-3250\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.2), отвечающей за колебания связанной водородной связью группы ОН, показывает, что водородная связь в этом случае очень сильная, что приводит к удлинению связи О-Н, уменьшению ее упругости и частоты валентного колебания. Таким образом, смещение ее валентного колебания может происходить вплоть до $2600-2500\text{ см}^{-1}$ [133, 136]. Кроме того, изменение дипольного момента в молекуле димера не велико, что связано с наличием тяжелых арома-

тических заместителей и высокой симметрией молекулы при карбоксильной группе.

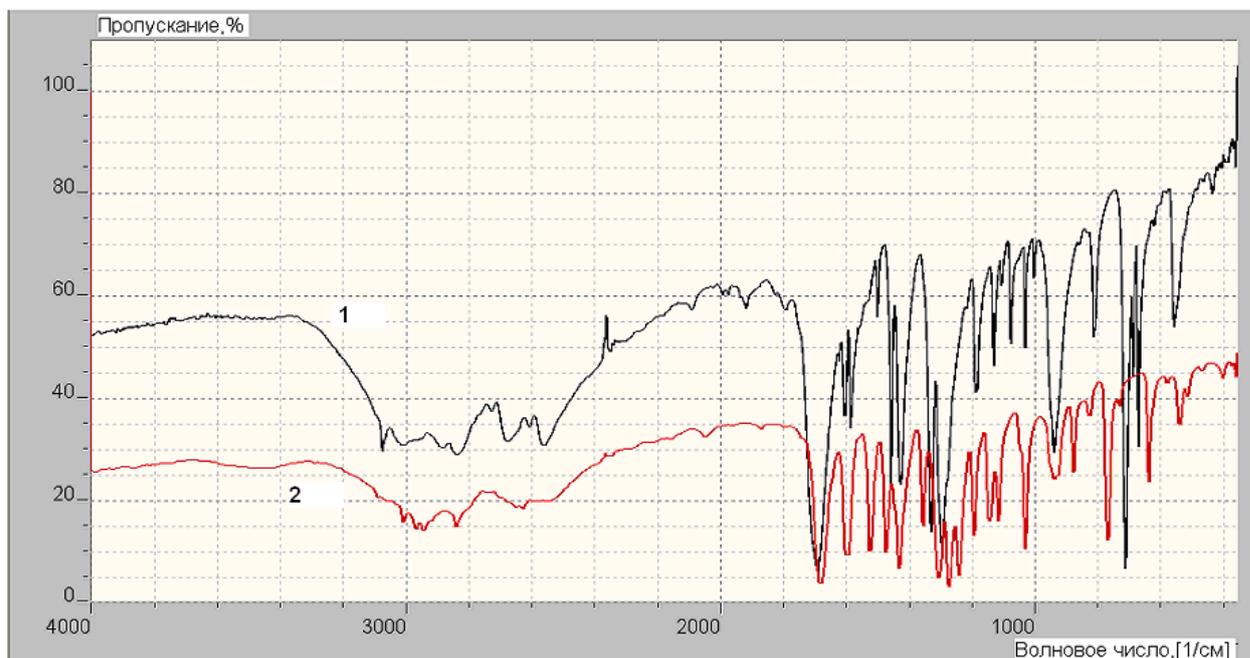


Рисунок 3.2 - ИК-спектры BenzH(1) и 4-EtOBenzH(2)

С другой стороны, в молекулах кислот (2-EtOBenzH, 2,4,6-EtOBenzH) одна из этокси-групп может образовывать внутримолекулярную водородную связь, наличие которой проявляется в виде очень широкой полосы поглощения в ИК спектрах в области $3617-3355 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.3).

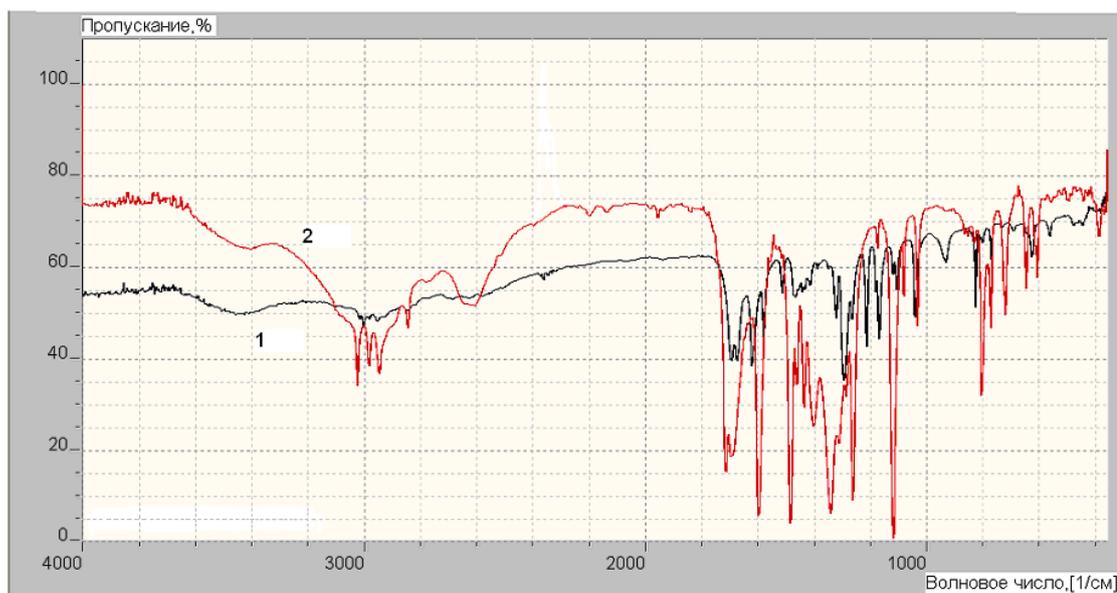


Рисунок 3.3 - ИК-спектры 2,4-MeOBenzH(1) и 2,6-MeOBenzH(2)

Наиболее важные и поддающиеся надежной интерпретации характеристические полосы поглощения в ИК-спектроскопии располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 4000 до 1500 см^{-1} . Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа. Тем не менее, промежуток частот 3360-2490 см^{-1} не поддается однозначной расшифровке, что связано с наложением таких частот колебаний, как $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})$, $\nu(\text{OH})_{\text{димеров к-т}}$.

У всех кислот имеются интенсивные поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбоксильной группы в области 1735-1650 см^{-1} . Расщепление этой полосы у 4-EtOBenzH и 2,4,6-EtOBenzH указывает, что у некоторого количества кислоты образуется внутримолекулярная водородная связь. Таким образом, бензойная и 4-‘токсibenзойная кислоты в твердом состоянии находятся в виде одной формы: димера. Для 2- и 2,4,6-этоксибензойных кислот таких форм две: димер и внутримолекулярный ассоциат.

Длинноволновая часть инфракрасного спектра ($<1500 \text{ см}^{-1}$) гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой конкретной молекулы (область “отпечатков пальцев”). В этой области легко поддается интерпретации положение полос поглощения этокси-групп.

Основные данные ИК анализа карбоксилатных лигандов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Соотнесение полос поглощения в ИК-спектрах карбоксилатных лигандов[5]

Отнесение	Волновое число, см ⁻¹			
	BenzH	2-EtOBenzH	4-EtOBenzH	2,4,6-EtOBenzH
$\nu(\text{O-H})_{\text{внутримол. св.}}$	-	3442 _ш	3453 _ш	3414 _ш
$\nu(\text{O-H})_{\text{димеров к-т}}$	2840-2500	2840-2500	2840-2500	2840-2500
$\nu(\text{C-H})_{\text{аром}}$	3072, 3010	3063, 3012	3088, 3003	3078, 3020
$\nu(\text{C-H})$	-	2969, 2946	2969, 2942	2981, 2946
$\nu(\text{C=O})_{\text{карбок. гр.}}$	1686	1680 _{расщ}	1676 _ш	1682 _{расщ}
$\nu(\text{C-C})_{\text{ароматика}}$	1601, 1583, 1496, 1455	1616, 1574, 1508, 1470	1593. 1517, 1468	1595, 1480, 1458
$\delta(\text{O-H})$	1425	1428	1426	1433
$\nu_{\text{ас}}(\text{COC})_{\text{эфир}}$	-	1116, 1101	1140, 1110	1115 _{оч.с.} , 1077 _{сл.}

3.3 Структура и свойства комплексных соединений

Выбор ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} для сенсбилизации люминесценции обусловлен тем, что данные ионы наиболее интенсивно люминесцируют и имеют полосы испускания в видимой части спектра. Комплексы с Gd^{3+} использовались для определения люминесцентных характеристик лигандов: значения триплетных уровней, интенсивности и времени фосфоресценции.

Карбоксильная группа способна хелатировать ионы металлов с образованием четырёхчленных циклов, чем, в частности, объясняется растворимость многих карбоксилатов в органических растворителях. Известно, что константы образования комплексов карбоновых кислот растут в ряду однозарядные – двухзарядные – трехзарядные катионы, но всегда меньше констант образования соответствующих гидроксокомплексов. Этот факт вполне согла-

суется с большой “жесткостью” аниона OH^- в сравнении с карбоксилатным анионом R-COO^- как основанием Льюиса.

С уменьшением ионного радиуса лантанида количество координированной воды в комплексах с бензойной кислотой увеличивается, а выход реакции синтеза комплексного соединения уменьшается. Возможно, уменьшение выхода реакции связано со стабилизацией в растворе иона лантанида молекулами воды, что в свою очередь, препятствует образованию координационной связи и выпадению осадка комплексного соединения.

В 2-этоксibenзоатах лантанидов(III) количество координированной воды наибольшее и равно восьми. Из восьми молекул координированной воды две молекулы принадлежат внутренней сфере комплекса. Основываясь на теоретических расчетах, можно сделать вывод, что расстояние между этокси-группами во 2-ом положении хорошо подходит для стабилизации двух молекул координационной воды. В подтверждение этой точки зрения можно показать, что у 2,4,6-этоксibenзоатов лантанидов(III) количество координированной воды во внешней сфере равно трем.

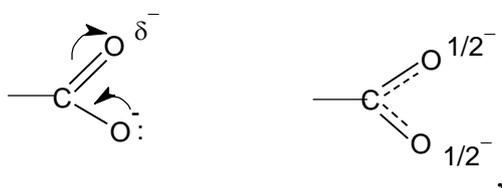
Все координационные соединения с 4-этоксibenзойной кислотой содержат по три молекулы воды во внутренней сфере и по три во внешней, что, по нашему мнению, связано с высокой симметрией комплексов. Во всех этоксибензоатах образование внешней сферы комплекса может быть объяснено сильной водородной связью с этокси-группами.

Следует отметить, что координационное число в комплексах РЗЭ в подавляющем случае больше шести и может принимать значения 7, 8, 9, 10 и даже 12 [141]. Одна из основных причин, почему РЗЭ проявляют в комплексах высокое переменное координационное число – большой ионный радиус иона. На величину координационного числа влияют геометрические особенности органических лигандов. Однако влияние этого фактора и размера радиуса иона не было бы столь значительным, если бы комплексы РЗЭ не имели в основном ионной природы.

Большое количество координационной воды не является редкостью. Например, оно наблюдается в комплексах с 3,5-НОBenzH и равно 7 [142]. Растворимость этих соединений уменьшается в ряду $Nd^{3+} \gg Sm^{3+} > Eu^{3+} > Gd^{3+} > Tb^{3+} \approx Dy^{3+}$. Подобным образом ведут себя и комплексные соединения с 2,4-НОBenzH [146] и 3,4-НОBenzH [147]. Тем не менее, такой ряд растворимости не является закономерностью. По всей видимости, это связано с образованием различных форм комплексных соединений с ионами лантанидов. Получение разных форм комплексов может быть связано с влиянием ионного радиуса лантанида(III), температуры реакции и природы растворителя, а также другие не столь очевидных факторов, например, концентрации реагентов.

Интересно отметить, что выходы реакции синтеза координационных соединений практически во всех случаях имеют тенденцию к уменьшению от Sm^{3+} к Dy^{3+} .

Сравнение внутриклассовых ИК спектров комплексов (бензоатов, 2-этоксibenзоатов, 4-этоксibenзоатов) с ИК спектрами неионизированной формы лиганда и его натриевой соли показал, что металл координирован бидентантно, и координационная связь металл-лиганд не оказывает существенного влияния на колебания лигандной системы, а значит и на распределение электронной плотности. Любой ароматический карбоксилатный лиганд может быть представлен как R-COON. При условии отсутствия дополнительной координации с R, на комплексообразование аниона карбоксильной группы:



оказывают существенное влияние три фактора:

- валентный угол связей кислород-углерод-кислород,
- распределение электронной плотности карбоксилат-аниона,
- физическая доступность карбоксилат-аниона для координации.

В свою очередь, заместитель R влияет на все три параметра молекулы.

Известно, что бензойная кислота является плоской молекулой. Это связано со специфическим распределением электронной плотности бензольного кольца, т.е. наличием кольцевых токов в ароматической структуре, что может быть легко доказано из ЯМР ^1H -спектроскопии. Кольцевой ток возбуждает магнитное поле, линии которого направлены перпендикулярно плоскости кольца. Любое вращение карбоксильной группы, не говоря уже о ее деформационных колебаниях, будет уменьшать валентный угол связей кислород-углерод-кислород за счет электростатического отталкивания. Логично предположить, что введение этокси-групп (электроноакцепторных заместителей) в положение 3,4 и 5 ароматической системы, будет увеличивать угол связи кислород-углерод-кислород за счет индуктивного эффекта. Нахождение метокси-групп в положениях 2 и 6 приведет к отталкиванию неподеленных электронных пар (теория Гелеспи), в результате чего повернутая карбоксильная группа окажется под влиянием ароматической системы, что в результате уменьшит угол связей кислород-углерод-кислород. Кроме того, положение метокси-групп оказывает влияние на распределение электронной плотности карбоксилат-аниона вследствие индуктивных и мезомерных эффектов.

Построением моделей молекул анионов лигандов с учетом длин и углов связей показано, что во всех случаях (бензоат-, 2-этоксibenзоат, 4-этоксibenзоат, 2,4,6-этоксibenзоат) стерический фактор отсутствует.

Уменьшение выходов реакций синтеза комплексных соединений от Sm^{3+} к Dy^{3+} можно объяснить наличием оптимальной поляризуемости иона лантанида(III) для данного валентного угла связей кислород-углерод-кислород.

3.4 ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений

В ИК спектрах всех комплексных соединений отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы и наблюдаются полосы поглощения валентных симметричных и ассиметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы. Это показывает, что карбоксильные группы лигандов, участвующие в комплексообразовании, депротонированы полностью. Для определения дентатности и распределения электронной плотности связи Ln-L используют разность $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.

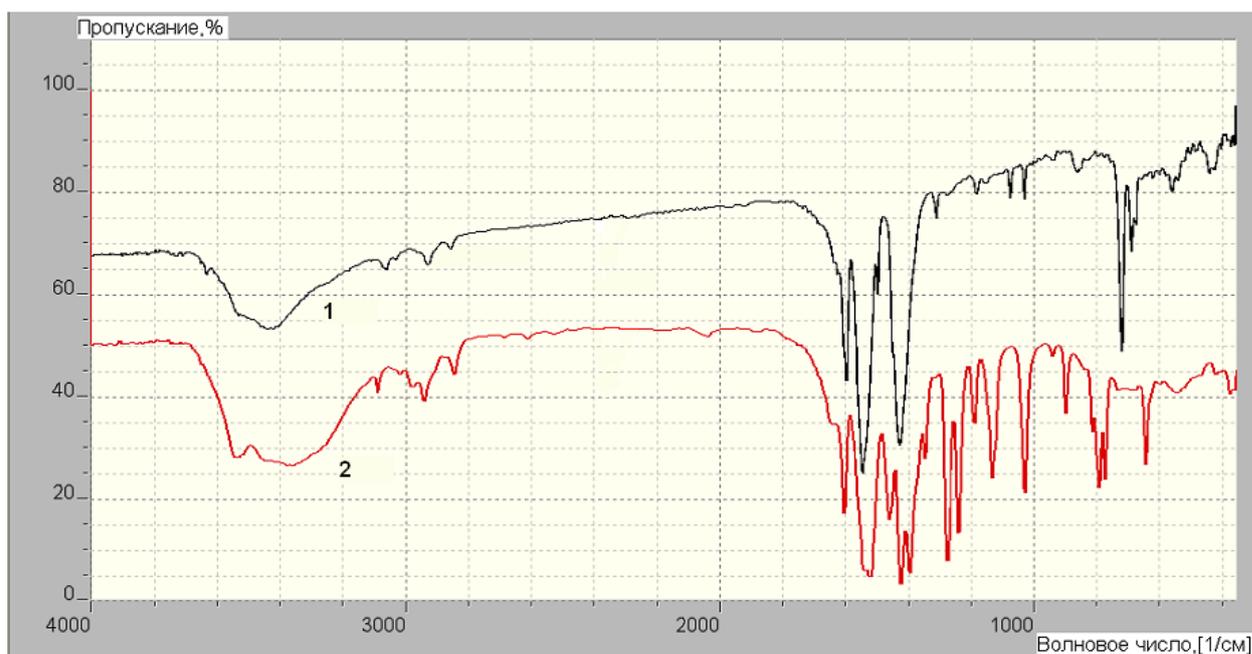


Рисунок 3.4 - ИК-спектры $\text{Gd}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{Gd}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

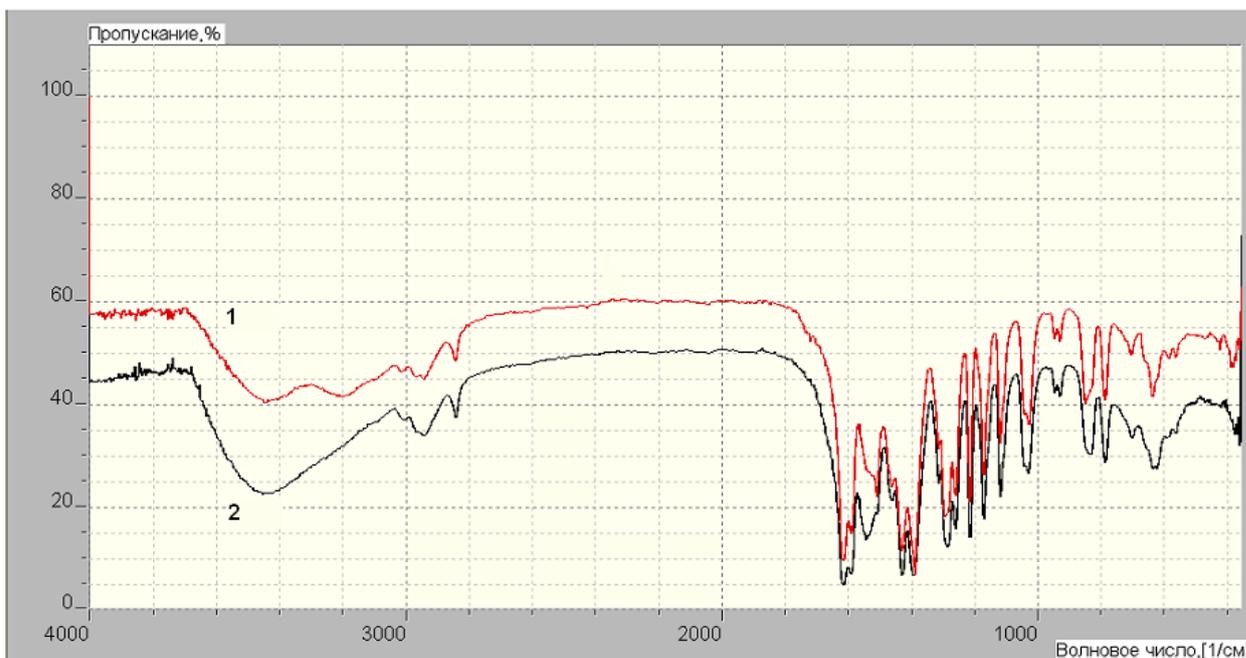


Рисунок 3.5 - ИК-спектры $[\text{Gd}(\text{2-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Gd}(\text{2,4,6-EtOBenz})_2$ (2)

В связи с тем, что спектры координационных соединений ионов РЗЭ(III) с одинаковыми лигандами практически не отличаются, для анализа ИК спектров были выбраны спектры гадолиниевых комплексов (рис. 3.4, 3.5).

Результаты сравнения значений $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексных соединений с соответствующими натриевыми солями исследуемых лигандов (табл. 3.4) показывают, что в комплексах Gd^{3+} карбоксильная группа координирована бидентатно, так как значение $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексов менее 200 см^{-1} .

Таблица 3.4 - Характеристичные полосы поглощения в ИК спектрах лигандов, их натриевых солей и комплексных соединений с Gd^{3+} .

Лиганд	Соотнесение частот, cm^{-1}			
	$\nu(C=O)_{\text{карбок. гр.}}$	$\nu_{\text{ас}}(COO^-)$	$\nu_{\text{с}}(COO^-)$	$\Delta\nu(COO^-)$
BenzH	1686	-	-	-
BenzNa	-	1555	1415	140
$Gd(Benz)_3 \cdot 4H_2O$	-	1541	1422	119
2-EtOBenzH	1680	-	-	-
2-EtOBenzNa	-	1550	1416	134
$[Gd(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$	-	1526	1425	101
4-EtOBenzH	1676	-	-	-
4-EtOBenzNa	-	1553	1417	136
$[Gd(4-EtOBenz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$	-	1537	1418	119

Тип связывания атомов кислорода карбоксильной группы с ионом лантанида, является преимущественно ионным, так как $\Delta\nu(COO^-)$ для комплексов намного менее 225 cm^{-1} [136].

Смещение нехарактеристичных полос поглощения $\nu_{\text{ас}}(COC)_{\text{эфир}}$ в комплексах происходит симметрично, что говорит о неучастии эфирного кислорода в координации с ионом металла, но подтверждает образование симметричной внешней сферы комплекса [143].

Таким образом, дополнительного упрочнения координационного узла в 2-‘токсibenзоатах не происходит, что следует из анализа состава комплексов и их ИК-спектров. Это утверждение является важным при сравнении люминесцентных свойств координационных соединений 2- и 4- этоксибензоатов между собой, т.к. повышение прочности координационного узла, как правило улучшает люминесцентные свойства при схожих параметрах.

Отметим, что заместители во втором положении лигандов 2-Cl-5-NO₂BenzH [82], 5-Cl-2-MeOBenzH [123], H₂Sal [148] также не участвуют в координации как и метокси-группа 2-EtOBenzH.

ИК спектры смешаннолигандных координационных соединений Eu³⁺ не являются информативными, вследствие наложения пиков колебаний фенантролина и карбоксилатного лиганда.

3.5. Термогравиметрическое исследование комплексов

Наличие заместителей в ароматическом кольце координационных соединений изменяет физико-химические свойства комплексных соединений. Одной из важных характеристик является термическая устойчивость соединений: характер дегидратации, область термостабильности, температуры плавления и разложения. Эти данные необходимы для применения веществ в технике изготовления электролюминесцентных устройств.

Термограммы комплексов с одинаковыми лигандами не отличаются формой кривых, но имеют небольшие различия в температурных интервалах. Термогравиметрическое исследование иллюстрируется анализом термограмм соединений европия(III).

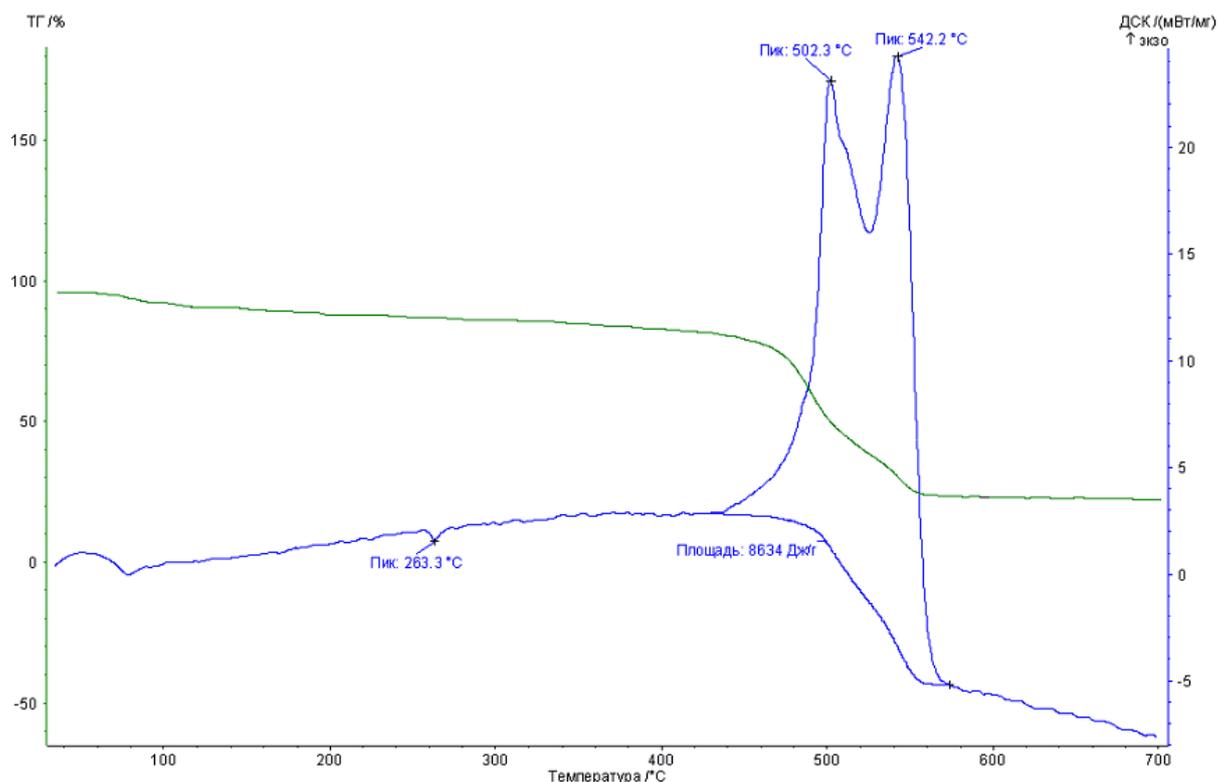


Рисунок 3.6 – Термограмма комплекса $\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На термограмме тетрагидрата бензоата европия(III) (рис. 3.6) видно, что дегидратация происходит в интервале температур 65 - 195°C, а при температуре 440°C начинается термолиз комплекса. Таким образом, область термостабильности бензоатов располагается в интервале $\approx 200 - 400^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что в области термостабильности наблюдается частичное уменьшение массы. Это связано с тем, что комплекс имеет координационную воду. Потеря молекул воды вызывает перестройку структуры комплекса, вследствие чего происходит ослабление координационной связи и частичное отщепление лиганда. Это может быть подтверждено тем, что безводные комплексы, как правило, имеют ровные области термостабильности.

Наличие этокси-групп в ароматическом кольце понижает температуру термолиза комплексов (рис. 3.7, 3.8): $\approx 240^\circ\text{C}$ для 2-этоксibenзоатов и $\approx 300^\circ\text{C}$ для 4-этоксibenзоатов.

Характер области термостабильности для 2-этоксibenзоатов подобен бензоатам. С другой стороны 4-этоксibenзоаты имеют ровную область термостабильности 110-300°C.

Эндоэффекты без потери массы соответствует плавлению веществ. Для комплексных соединений европия(III) с бензойной кислотой и 4-этоксibenзойной кислотой температуры плавления равны 263,3 и 302,5°C, соответственно. Для всех комплексов с 2-этоксibenзойной кислотой термоллиз начинается раньше плавления.

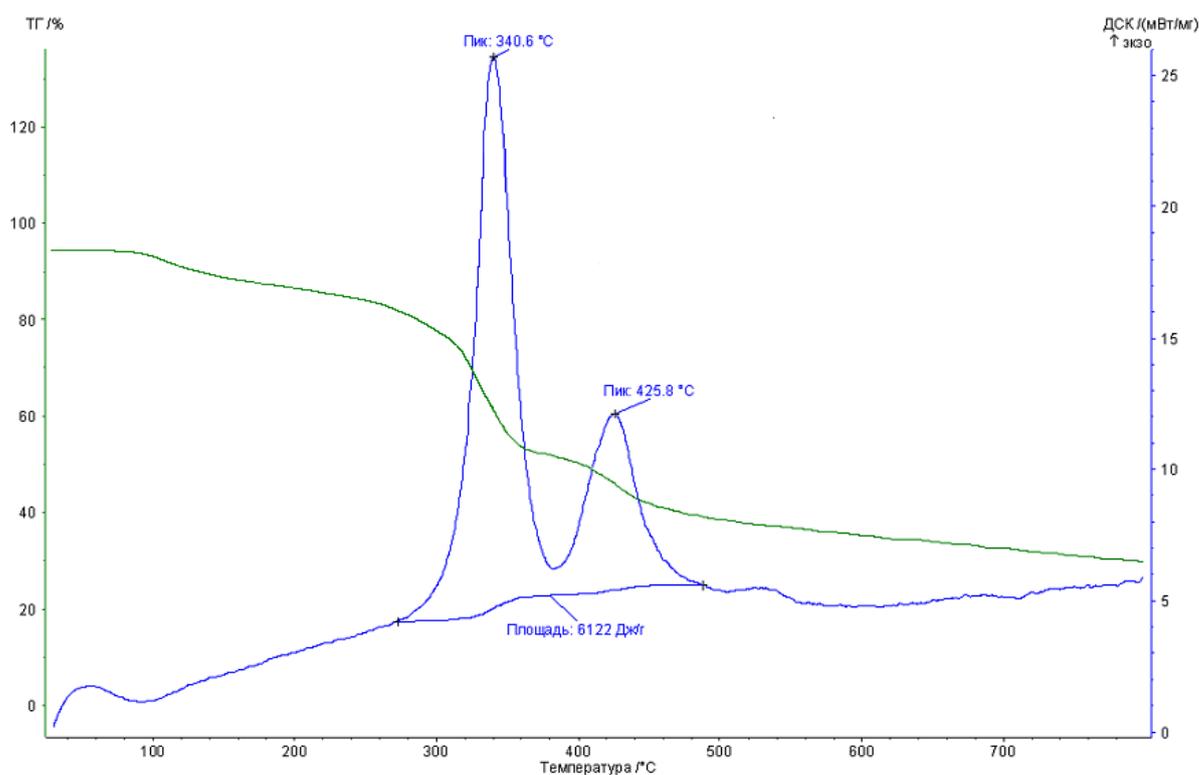


Рисунок 3.7 – Термограмма комплекса $[Eu(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$

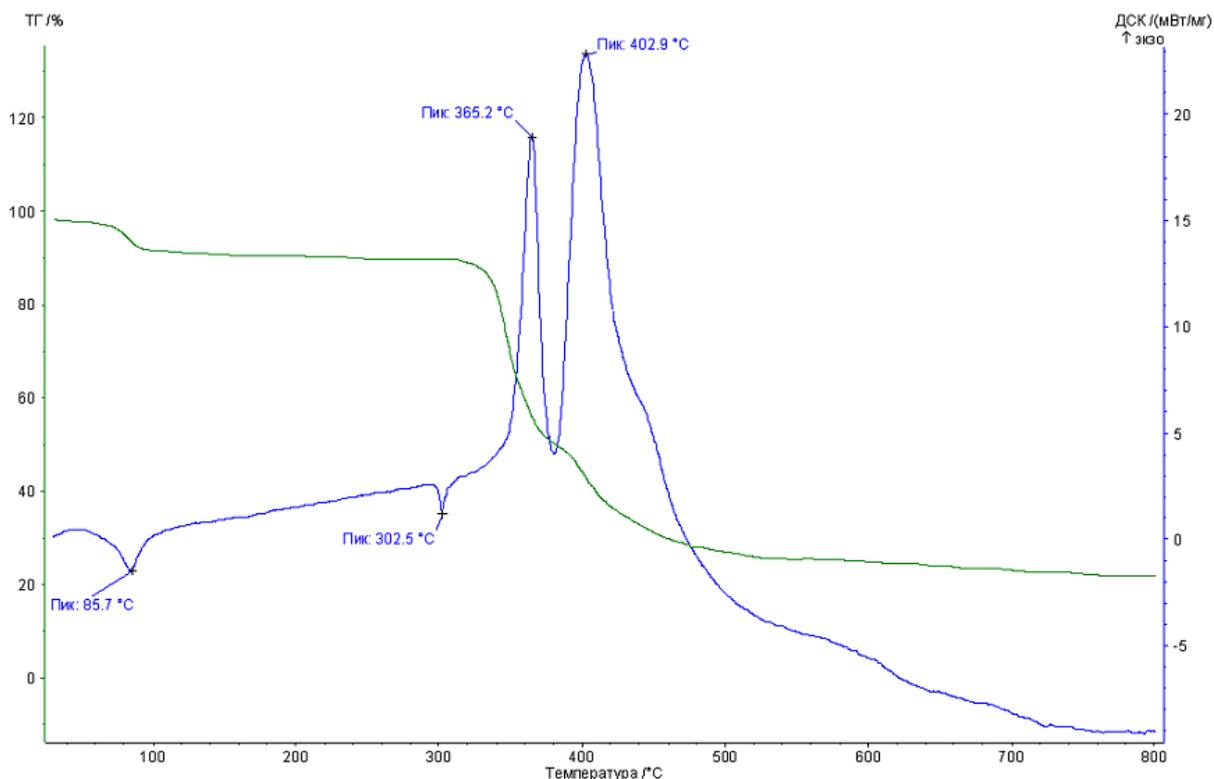


Рисунок 3.8 – Термограмма комплекса $[\text{Eu}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Оценка термической устойчивости *o*-замещенных бензоатов РЗЭ(III) в атмосфере азота выявила сильные нарушения систематической зависимости от природы заместителя: $\text{Ln}(\text{HSal})_3$ (180°C) < $\text{Ln}(\text{Ph-2-NHBenz})_3$ (240°C) < $\text{Ln}(2\text{-NH}_2\text{Benz})_3$ (290°C) < $\text{Ln}(\text{PhOBenz})_3$ (400°C). Необходимо отметить, что все представленные лиганды являются бидентантными, т.е. не координируют кислородсодержащим заместителем в *o*-положении. Подобные данные неучастия кислородсодержащей группы в *o*-положении в координации с ионом лантанида встречается довольно часто в литературе. Известно, что координирующая способность уменьшается в следующей последовательности $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$; $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$. Как правило, устойчивая координация ионов лантанидов начинается со F.

Таким образом, низкая термическая устойчивость салицилатов РЗЭ(III) может быть объяснена кислотными свойствами ОН-группы, поэтому закономерна более высокая термическая устойчивость соединений с 2-NH₂Benz и PhOBenz лигандами. Особое положение $\text{Ln}(\text{Ph-2-NHBenz})_3$ в установленном

ряду может быть обусловлено именно отличиями в строении N-фенилантранилатов РЗЭ(III), но не структурой лиганда.

Интересно отметить, что безводные 2,3,4-триметоксибензоаты РЗЭ(III) устойчивы до 280°C, т.е. добавление одной этокси-группы к 2-EtOBenzH в третье положение приводит к увеличению термической стабильности на $\approx 20^\circ\text{C}$ [149]. Термическая стабильность для безводных комплексов триметоксibenзоатов РЗЭ(III) увеличивается в ряду 2,4,5- < 2,3,4- < 3,4,5- [150].

Таким образом, можно сделать вывод, что на термическую стабильность комплексных соединений влияет не только строение лиганда, но и строение комплексов. Причем последний фактор иногда оказывается решающим.

3.6. Люминесценция координационных соединений

Так как эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, оптимизацией энергетического зазора между T_1 и излучающим уровнем иона лантаноида(III), то для вычисления энергии триплетного уровня были записаны спектры фосфоресценции гадолиниевых комплексов исследуемых лигандов (рис. 3.9).

Анализ полученных спектров позволил определить значения возбужденных триплетных уровней энергий для 2-EtOBenz⁻ и 2,4,6-MeOBenz⁻ (для этого используют длинноволновый край полосы фосфоресценции). Они равны соответственно 21 110 и 20 795 cm^{-1} . Комплекс Gd(Benz)₃·4H₂O проявляет очень слабую фосфоресценцию, что, по-видимому, связано с низкой вероятностью протекания интеркомбинационной конверсии. Триплетный уровень Benz⁻ равен 21 280 cm^{-1} . Обычно для ароматических карбоксилатов с бензольным кольцом, имеющих не слишком большое π -сопряжение, триплетный уровень лежит в интервале 20 850 – 22 300 cm^{-1} .

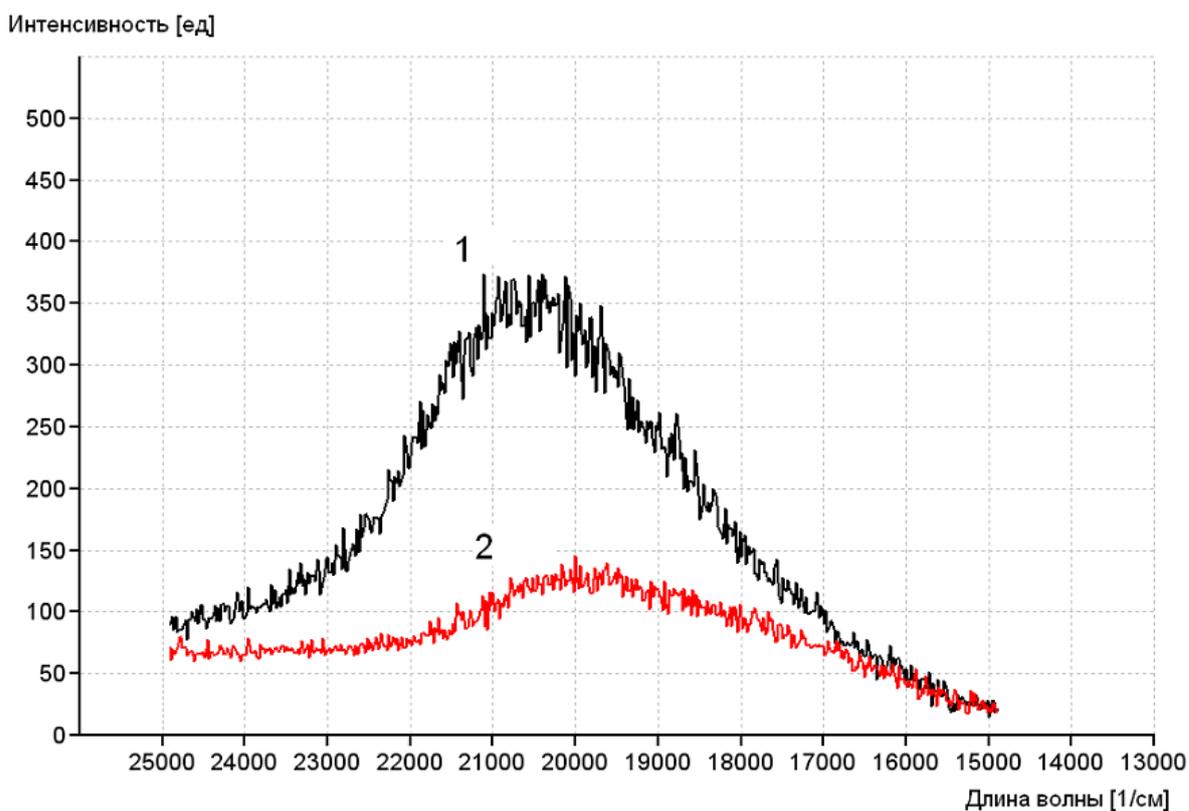


Рисунок 3.9 – Спектры фосфоресценции 2-EtOBenz⁻(1) и 2,4,6-EtOBenz⁻(2)

Интересно отметить, что введение нитрогрупп в ароматическое кольцо сильно понижает значение возбужденного триплетного уровня. Например, для комплекса Gd(4-NO₂Benz)₃·3H₂O триплетный уровень равен 19 800 см⁻¹.

В таблице 16 представлено положение возбужденных триплетных состояний карбоксилатов, Phen, и термов Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺ и Dy³⁺.

Таблица 3.5 – Положение возбужденных триплетных состояний лигандов и термов ионов РЗЭ(III), используемых в работе.

Лиганд	Соединение или ион РЗЭ(III)	Энергия, см ⁻¹
Benz ⁻	Gd(Benz) ₃ ·4H ₂ O	21280
2-EtOBenz ⁻		21110
2,4,6-EtOBenz ⁻		20795
-	Sm ³⁺	18031 (⁴ G _{5/2})
-	Eu ³⁺	17250 (⁵ D ₀), 18975 (⁵ D ₁), 21470 (⁵ D ₂)
-	Gd ³⁺	32 031 (⁶ P _{7/2})
-	Tb ³⁺	20 500 (⁵ D ₄)
-	Dy ³⁺	21141 (⁴ F _{9/2})

Из всех координационных соединений, изучаемых в работе, люминесценция Sm³⁺ оказалась очень слабой для получения удовлетворительных спектров люминесценции.

Люминесцентные свойства гидроксокомплексов выражены довольно слабо. Это объясняется наличием гидроксогруппы, которая непосредственно связана с ионом лантанида. Она поглощает значительную часть энергии и растрчивает ее на собственные колебания. Кроме того, гидроксокомплексы уступают по основным характеристикам бензоатам. Таким образом, синтез координационных соединений должен проводиться при строгом контроле pH, чтобы исключить возможность образования гидроксокомплексов.

Среди полученных комплексов наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы с Tb³⁺ (рис. 3.10).

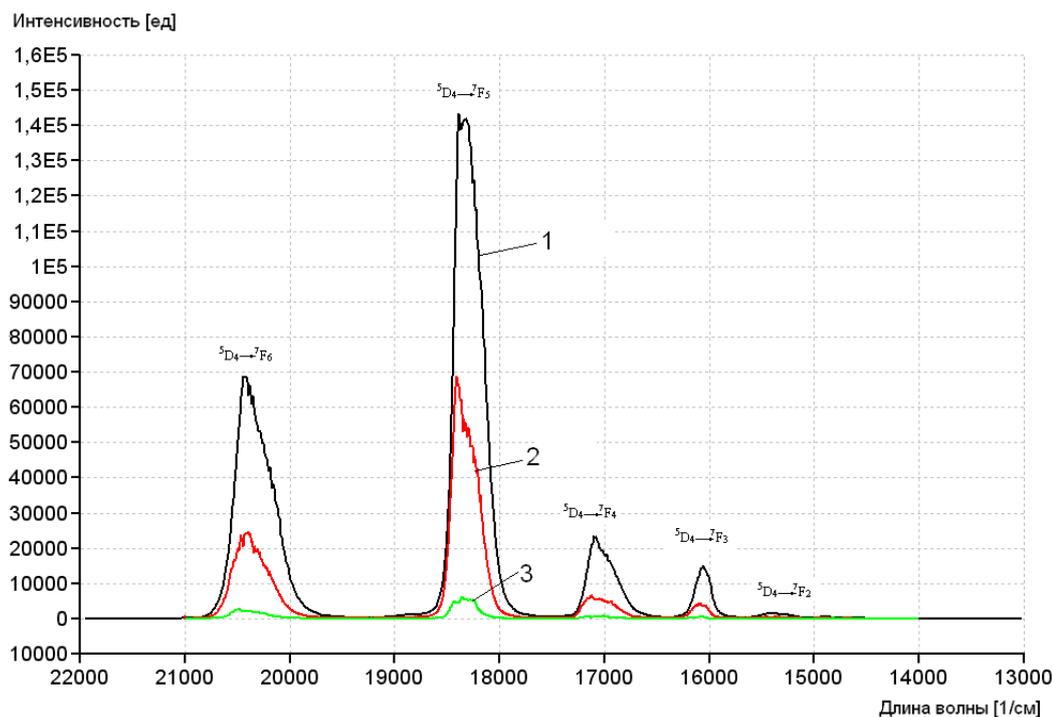


Рисунок 3.10 – Спектры люминесценции $[\text{Tb}(\text{2-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Tb}(\text{2,4,6-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) при 298 К

Это связано с оптимальным положением возбужденного триплетного уровня лигандов. Из литературных данных известно, что для эффективной люминесценции координационных соединений Tb^{3+} необходима разница в энергиях не менее 207 см^{-1} (до $2000\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$) между возбужденным триплетным уровнем лиганда и терма $^5\text{D}_4$ данного иона лантанида. Ниже указанного значения сильно возрастает обратный перенос энергии с лантанида на лиганд вследствие теплового колебания молекулы. Таким образом наиболее интенсивной люминесценцией при 298 К, как и ожидалось, обладает комплекс $[\text{Tb}(\text{2-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что можно объяснить самой высокой абсорбционной способностью данного лиганда в УФ части спектра.

Во всех спектрах фотолюминесценции наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам иона 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 свиде-

тельствует о том, что источником люминесценции является только редкоземельный ион.

Спектры люминесценции комплексных соединений Tb^{3+} , записанные при температуре 77 К, в основном отличаются интенсивностью. Для $[Tb(2,4,6-EtOBenz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ интенсивность люминесценции увеличилась, что, по-нашему мнению, связано с низким положением возбужденного триплетного уровня лиганда, где размер энергетической щели равен 295 см^{-1} . При температуре 298 К, по всей видимости, имелся обратный энергетический переход, за счет которого терялось значительное количество энергии, поглощенной лигандом. Для $[Tb(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$ наблюдается уменьшение люминесценции в ≈ 1.6 раза.

Для координационных соединений Dy^{3+} были записаны спектры люминесценции при температуре 298 К (рис. 27). Полученные спектры имеют довольно большую интенсивность фосфоресценции (34-53% от основного сигнала), что говорит о неэффективной передаче энергии с триплетного уровня лиганда на ион диспрозия говорит.

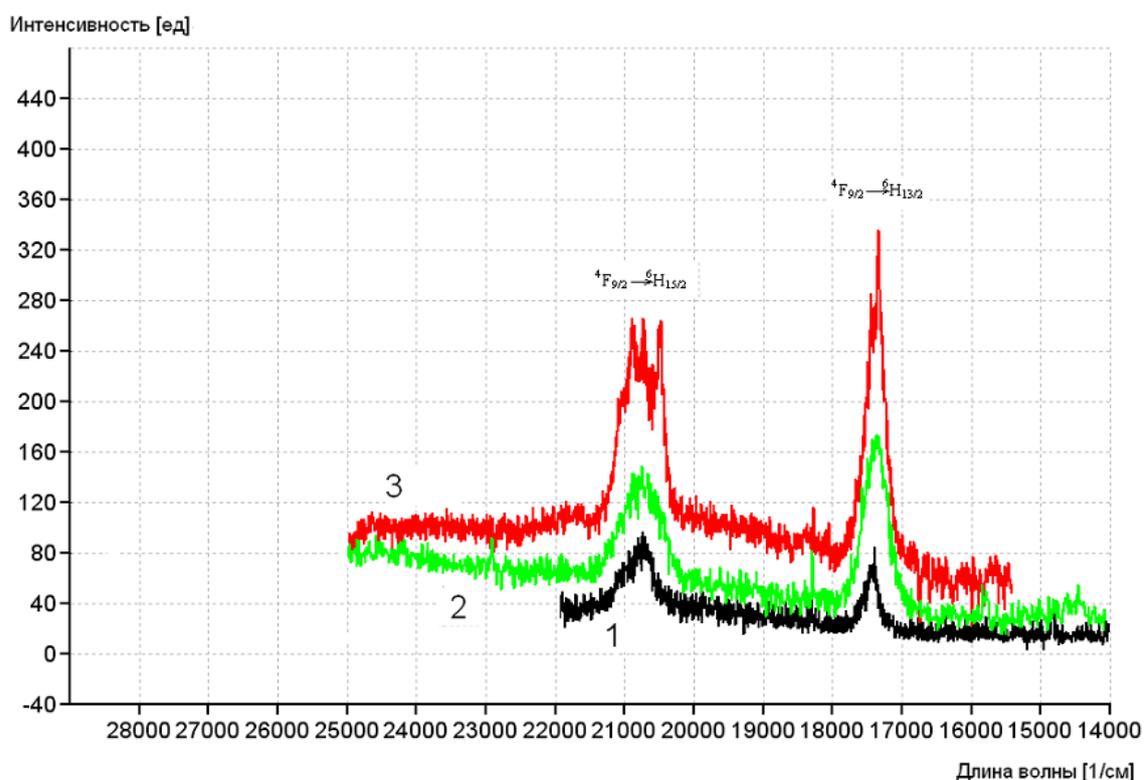


Рисунок 3.11 – Спектры люминесценции $Dy(Benz)_3 \cdot 4H_2O$ (1), $[Dy(2-EtOBenz)_3(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$ (2) $[Dy(2,4,6-EtOBenz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ (3) при 298 К

Как было показано ранее, оптические спектры ионов РЗЭ(III) имеют сравнительно малую интенсивность, что в квантовомеханическом описании отражается запретом по четности. Наличие анионов в ближайшем окружении редкоземельных ионов слабо влияет на 4f-электроны, экранированные замкнутыми 5s- и 5p-оболочками, но все же приводит к изменению радиуса 4f-оболочки и вызывает штарковское расщепление энергетических уровней 4fⁿ-электронной конфигурации. Кроме того под влиянием асимметрии окружения редкоземельный ион поляризуется, что приводит к увеличению интенсивности оптических переходов. С квантовомеханической точки зрения частичное снятие запрета связано с подмешиванием электронных конфигураций противоположной четности нечетным компонентам кристаллического поля окружения. Таким образом, на основании анализа спектров люминесценции можно определить структуру координационного полиэдра.

Из всех трехзарядных ионов лантанидов ион европия имеет наименее сложную структуру термов для исследования симметрии окружения. Поэтому при 77 К были записаны спектры люминесценции соединений европия (рис. 3.11).

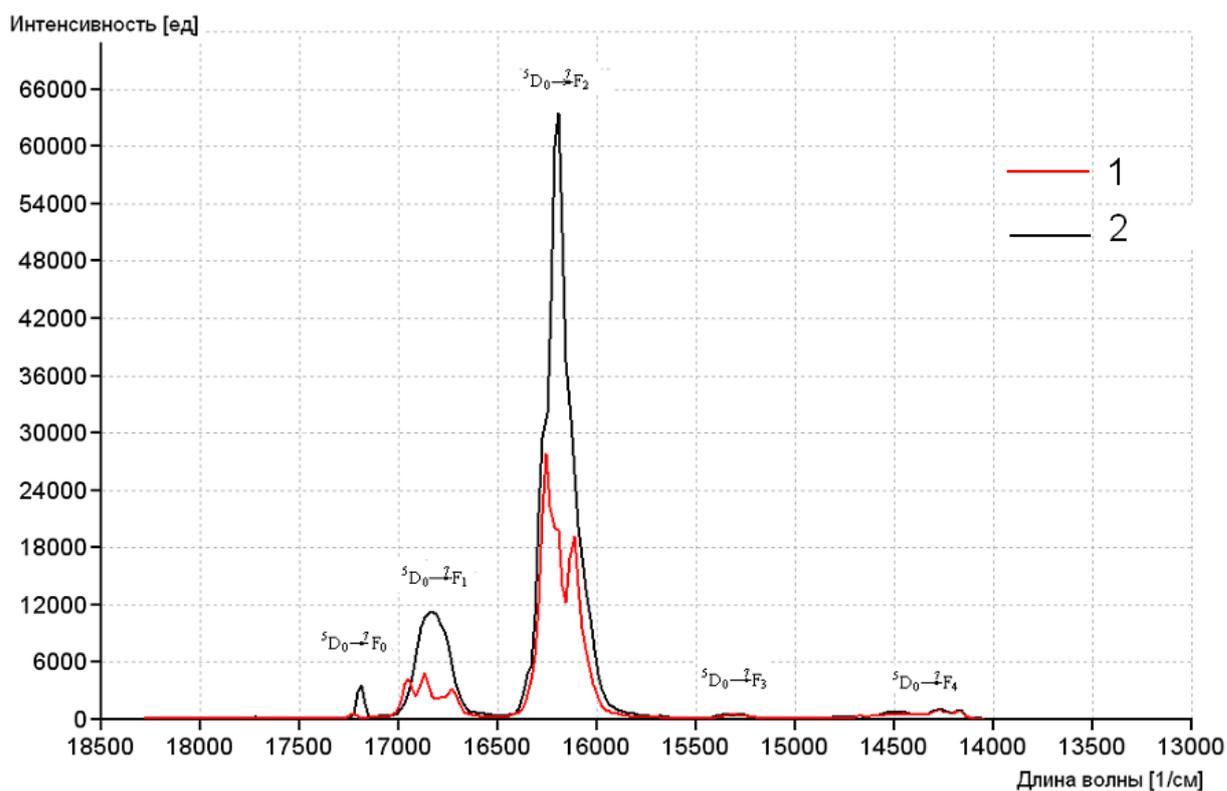


Рисунок 3.11 – Спектры люминесценции $[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) при 77 К

Спектры люминесценции соединений европия при 298 К представлены на рис. 3.12. Как видно, интенсивность люминесценции соединений европия значительно возрастает при понижении температуры. Для соединений тербия этот эффект наблюдается значительно меньше.

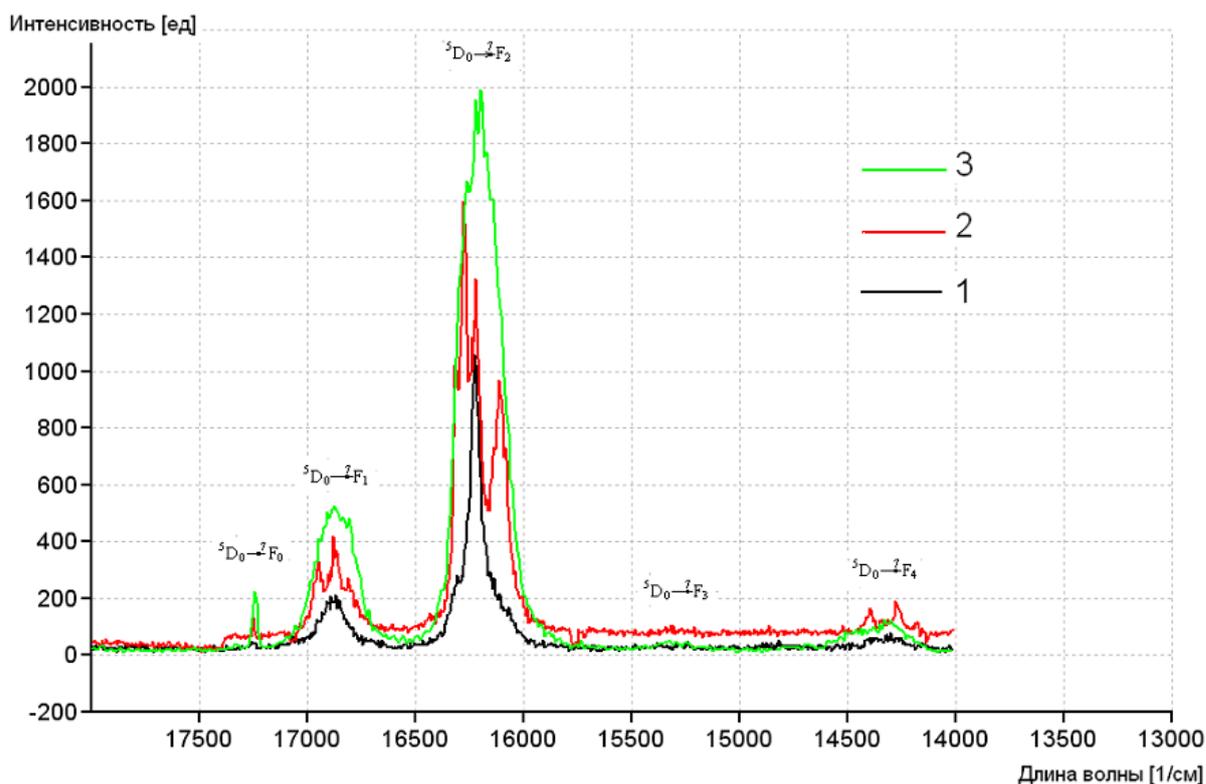


Рисунок 3.12 – Спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1),
 $[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2),
 $[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) при 298 К

Анализ симметрии проводили на основании данных, полученных В. Ф. Золиным и сотрудниками на подобных соединениях [141].

Из спектров люминесценции европия(III) были установлены следующие зависимости: высокая интенсивность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ перехода говорит о том, что центр люминесценции не имеет инверсионной симметрии; чем меньше расщепление перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ тем меньше вероятность того, что в соединении нет неэквивалентных центров люминесценции; малая интенсивность запрещенного ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ перехода свидетельствует о высокой симметрии окружения.

Таким образом, в координационном соединении $[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ион Eu^{3+} находится в кристаллическое поле кубической сингонии. Координационное соединений имеет низкую симметрию, инверсионной симметрия не присутствует.

С другой стороны, координационное соединение $[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет высокую симметрию окружения, в соединении имеются эквивалентные центры люминесценции, инверсионная симметрия не присутствует. Ион Eu^{3+} находится в кристаллическом поле ромбической сингонии.

Из полученных данных видно, что различное положение заместителей в бензольном кольце лигандов влияет на структуру координационного узла бинарных комплексов. Сравнение экспериментальных и модельных шариковых расщеплений может служить для описания строения центров люминесценции лишь в качестве грубого приближения, в какой-то мере применимого лишь для раствора, когда влияние дальнего окружения усредняется из-за неупорядоченности структуры и случайного блуждания молекул. Исследование люминесценции растворов координационных соединений не проводилось, т.к. это не входило в задачи исследования.

Оценка интенсивности люминесценции всех изученных координационных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} была проведена относительно $\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, интенсивность люминесценции которого условно была принята за 10 (таблица 3.6). В этой же таблице представлен относительный квантовый выход для наиболее интенсивно люминесцирующих соединений. Расчет относительных квантовых выходов ($Q_{\text{отн}}^{Ln,L}$) для твердых образцов проводили по формуле [22]:

$$Q_{\text{отн}}^{Ln,L} = \frac{Q_x}{Q_r} = \left(\frac{1 - R_r}{1 - R_x} \right) \left(\frac{\Phi_x}{\Phi_k} \right), \quad (1)$$

где R - количество отраженного возбуждающего излучения, Φ - проинтегрированная область под спектром фотолюминесценции. Точность определения $Q_{\text{отн}}^{Ln,L}$ составляет $\pm 10\%$.

Таблица 3.6 – Интенсивность координационных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} .

Координационное соединение	Относительная интенсивность люминесценции, единиц		Относительный квантовый выход, %
	298 К	77 К	298 К
$\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	-	-
$[\text{Tb}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	288.8	485.13	60
$[\text{Tb}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	108	298.08	36
$\text{Dy}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.61	-	-
$[\text{Dy}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.09	-	-
$[\text{Dy}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.45	-	-
$\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.11	-	-
$[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.32	44.35	5
$[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.04	21.48	9
$\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot \text{Phen}$	604.1	-	-
$[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{Phen})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62.22	-	-
$[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{Phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	339.72	-	-

V. ВЫВОДЫ

1. Получены комплексные соединения Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} с 2-этоксibenзойной (2-EtOBenzH) и 2,4,6-триэтоксibenзойной (2,4,6-EtOBenzH) кислотами, состав которых соответствует формулам $[\text{Ln}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ln}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где Ln - соответствующий ион лантанида.
2. Методом термогравиметрии определены области термостабильности комплексных соединений: для $\text{Ln}(2\text{-EtOBenz})_3$ 110-240°C, для $\text{Ln}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3$ 110-300°C.
3. По данным ИК спектров установлено, что карбоксильная группа лигандов координирована с ионом лантанида бидентатно ($\Delta\nu(\text{COO}^-)$ меньше 200 cm^{-1}). Этоксигруппы в координации участия не принимают. Образование внешней сферы комплексов происходит за счет водородной связи с диметокси-группами и электростатического влияния центрального иона.
4. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладают бинарные комплексы с ионом Tb^{3+} . Определены квантовый выход и эффективность люминесценции. На основании анализа расщепления переходов в спектрах люминесценции комплексов европия(III) установлено, что
 - с 2-EtOBenzH координационный узел имеет кубическую симметрию;
 - с 2,4,6-EtOBenzH координационный узел имеет ромбическую симметрию.

VI. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панюшкин В.Т. Лантаниды. Простые и сложные соединения. Ростов н/Д, Изд-во Ростовского университета. 1980. 396с.
2. Панюшкин В.Т. Спектрохимия координационных соединений РЗЭ. Ростов н/Д, Изд-во Ростовского университета. 1984. 137с.
3. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н., Соколов М.Е. О неэквивалентности позиций иона РЗЭ в смешанных комплексах с ацетилацетоном и непредельными органическими кислотами // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. №1. с. 173-174.
4. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа. 1974. 446с.
5. Мищенко К.П. Справочник физико-химических величин. М.: Химия. 1967. 184с.
6. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Макромолекулярные карбоксилаты металлов // Успехи химии. 2008. Т. 77. с. 270-315.
7. А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы – Ростов-на-Дону: ЛаПо, 2000. – 335 с.
8. Deacon G.B. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination / G.B. Deacon, R.J. Phillips // J. Coord. Chem. Rev. – 1980. - V. 33. - P. 227-250.
9. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений/ Ю.Н. Кукушкин – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
10. Кукушкин В.Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений/ В.Ю.Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин– М.: Высшая школа, 1990. – 260 с.
11. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium // J. Chem. Phys. - 1942. - N 10. – P. 214.

12. Whan R.E. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethanate chelates / R.E. Whan, G.A. Crosby // *J. Mol. Spectrosc.* – 1962. – N 8. – P. 315.
13. Crosby G.A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G.A. Crosby, R.E. Whan, I.I. Freeman. // *J. Chem. Phys.* – 1962. - V. 66. – P. 2493.
14. Petoud U.S. Influence of charge-transfer states on the Eu(III) luminescence in mononuclear triple helical complexes with tridentate aromatic ligands / U.S. Petoud, J.-C.G. Bunzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, R.P. Thummel // *J. Lumin.* – 1999. – V. 82. – P. 69.
15. Goncalves e Silva F.R. Theoretical modelling of the low quantum yield observed in an Eu(III) triple helical complex with a tridentate aromatic ligand / F.R. Goncalves e Silva, R. Longo, O.L. Malta, C Piguet, J.-C.G. Bunzli // *Phys. Chem.* – 2000. – N 5. – P. 652-561.
16. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 127. – P. 750.
17. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *J. Chem. Phys.* - 1962. – V. 37. – P. 511.
18. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – P. 836.
19. Forster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz // *Ann. Phys.* – 1948. – V. 437. – P. 55.
20. Malta O.L. Ligand - rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach // *J. Lumin.* – 1997. – V. 71. – P. 229.
21. Faustino W.M. Design of ligands to obtain lanthanide ion complexes displaying high quantum efficiencies of luminescence using the sparkle model / W.M. Faustino, G.B. Rocha, F.R. Goncalves e Silva, O.L. Malta, G.F. de Sa, A.M. Simas // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2000. – V. 527. P. 245.
22. De Sa G.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G.F. de Sa, O.L. Malta, C de Mello Donega,

- A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. // *Coord Chem, Rev.* - 2000. – V. 196. – P. 165.
23. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo. V.-M. Mukkala. C. Matachescu, J.C. Rodrigues-Ubis, J. Kankare // *J. Lumin.* - 1997. – V. 75. - P. 149.
24. Archer R.D. Synthesis. Characterization, and luminescence of europium (III) Schiff base complexes / R.D. Archer, H. Chen. // *Inorg. Chem.* - 1998. – V. 37. – P. 2089.
25. Gutierrez F. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties // F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau. J. Azema, P. Tisnes, C. Picard // *Dalton Trans.* - 2004. – P. 1334.
26. Gutierrez F. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 2. Influence of the electrostatic interactions on the triplet state energy of terbium complexes / F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron. J.-P. Daudey, J. Azema, P. Tisnes, C. Picard, R. Poteau // *Theochem.* – 2005. – V. 756. – P. 151.
27. Sato S. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates / S. Sato. M. Wada // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 43. – P. 1955.
28. Filipescu N. Substituent effects on intramolecular energy transfer. II. Fluorescence spectra of europium and terbium β -diketone chelates / N. Filipescu, W.F. Sager. F.A. Serafin // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – P. 3324.
29. Filipescu N. Substituent effects on intramolecular energy transfer. I. Absorption and phosphorescence spectra of rare earth β -diketone chelates / N. Filipescu, W.F. Sager, F.A. Serafin // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – P. 1092.

30. Tobita S. Electronic relaxation processes of the rare-earth chelates of benzo-
ultrifluoroacetone / S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka // J. Phys. Chem. –
1984. – V. 88. – P. 2697.
31. Tobita S. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ inter-
system crossing in the rare-earth metal complexes with methyl salicylate / S.
Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – P. 5649.
32. Brinen J.S. Photoluminescence of lanthanide complexes. IV. Phosphorescence
of lanthanum compounds / J.S. Brinen, F. Halverson, J.R. Leto // J. Chem.
Phys. - 1965. – V. 42. – P. 4213.
33. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с
органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А.
Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // Успехи химии. - 2005. - Т.
74. - № 12. - С. 1193-1215.
34. Bing Yan. Molecular assembly and photophysical properties of Langmuir–
Blodgett films with novel lanthanide complexes of long chain para-
dodecanoyl and para-myristoyl oxybenzoate / Bing Yan, Bing Xu // Applied
Surface Science.-2008 –Vol. 254.- P.7237-7242.
35. Панюшкин В.Т. и др. Координационная химия природных соединений.
2007. М.: Изд-во ЛКИ, 239с.
36. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Координационная химия 1976. Т. 2. № 11,
с. 1550.
37. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Журнал прикладной координационной
спектроскопии. 1987. Т. 47. № 3. с. 520.
38. Пахомов В.И., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // Координационная химия.
1982. Т. 8, № 3, с402.
39. Абрамов Д.Е., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // Журнал структурной хи-
мии, 2002. Т. 43, № 6, с.867.
40. Легинева О.К., Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Кристаллография. 1983. Т.
28. № 2. с.386.

41. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию Л.: Химия. 1971. 312с.
42. Panyshkin V.T., Bukov N.N., Abramov D.E. // Polyhedron. 2003. V. 32. № 2. P. 271.
43. Колоколов Ф.А., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // Журнал общей химии 2003. Т. 73. № 12. с. 2053.
44. Крюкова Н.П., Болотин С.Н., Панюшкин В.Т. // Известие ВУЗов РАН. Сер. хим. 2003. № 5. с. 1060.
45. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971. 326с.
46. Фини Д. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М.: Мир. 1973. 284с.
47. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Гостехиздат. 1949.
48. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М.: Гостехиздат. 1953. 456с.
49. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Vbh 1967. 324с.
50. Кенингтон А., Мак-Лечлан Э., Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир. 1970. 447с.
51. Панюшкин В.Т., Буиклиский В.Д. // Журнал структурной химии. 1981. Т. 22., № 4. с. 171.
52. Pettit L.D., Swash Z.L. // Z. Chem. Soc. Dalton Trans. / 1976. №23. P. 2416.
53. Попель А.А., Захаров Д.В. // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. с. 1351.
54. Freeman H.C., Moore C.Z., Zaekdon W.G., Sargenson D.M. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 12. P. 3513.
55. Панюшкин В.Т., Шумкин А.М. // Координационная химия. 1980. Т. 6, № 11, с. 1626.
56. Панюшкин В.Т., Шумкин А.М. // Теор. эксперим. химия, 1986. № 5.
57. Панюшкин В.Т. и др. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 12.. с. 2105.

58. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицына, М.: Изд-во МГУ. 1979. 254с.
59. Панюшкин В.Т., Волынкин В.А. // Журнал структурной химии. 2000. Т. 43. №3. с. 660.
60. Воронев В.К. Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР. Новосибирск. Наука. 1989. 228с.
61. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1. М.: Мир 1972., 617с.
62. Гарифьянов Н.С., Усачева Н.Д. // Журнал физической химии. 1964. № 38., с. 1367.
63. Гарифьянов Н.С. и др. // Журнал экспериментальной теоретической физики. 1962. Т. 42. № 8. с. 1145.
64. Tsaryuk V. Peculiarities of the excitation energy transfer in europium and terbium aromatic carboxylates and nitrate complexes with sulfoxides: Blocking effect/ V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, V. Zolin, J. Legendziewicz, I. Pekareva, P. Gawryszewska // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. - Vol 197. – P. 190-196.
65. Liming Zhang. A terbium (III) complex with triphenylamine-functionalized ligand for organic electroluminescent device / Liming Zhang, Bin Li, Shumei Yue, Mingtao Li, Ziruo Hong, Wenlian Li // Journal of Luminescence. – 2008. – Vol. 128. – P. 620-624.
66. Tsaryuk V. Blocking effect of ligand spacer groups on the luminescence excitation of europium aromatic carboxylates / V. Tsaryuk, V. Zolin, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 451. – P. 153-157.
67. Na Xu. Chain lanthanide coordination polymers with 6-hydroxynicotinic acid: Crystal structures and luminescent properties /Na Xu, Wei Shi, Dai-Zheng Liao, Shi-Ping Yan// Inorganic Chemistry Communications. – 2007. – Vol. 10. – P. 1218-1221.

68. Reshmi, J.R. 3,4,5-Trisbenzyloxy benzoic acid as a new photo-sensitizer for Tb³⁺ ion /J.R. Reshmi, S. Biju, M.L.P. Reddy //Inorganic Chemistry Communications. – 2007. – Vol. 10. – P. 1091-1094.
69. Bing Yan. Photophysical properties of praseodymium complexes with aromatic carboxylic acids: Double light conversion both in ultraviolet and visible region. / Bing Yan, Weijing Wang, Yishan Song // Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – Vol. 66. – P. 1115-1121.
70. Bing Xu. Photophysical properties of novel lanthanide (Tb³⁺, Dy³⁺, Eu³⁺) complexes with long chain *para*-carboxyphenol ester *p*-L-benzoate (L = dodecanoyloxy, myristoyloxy, palmitoyloxy and stearoyloxy) /Bing Xu, Bing Yan // Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – Vol. 66. – P. 236-242.
71. Bin Hu. Photoacoustic and luminescence spectra study on the effects of chlorine substituent on the energy transfer of Eu(III)–chlorobenzoic acid /Bin Hu, Da Chen, Qingde Su // Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – Vol. 66. – P. 273-276.
72. Yu-Long Sui. Luminescent molecular hybrid system derived from 2-furancarboxylic acid and silylated monomercoordinated to rare earth ions. / Yu-Long Sui, Bing Yan // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252. – P. 4306-4311.
73. Tsaryuk, V. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands. / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2006. – Vol. 177. – P. 314-323.
74. Bing Yan. Spectroscopic study on the photophysical properties of novel lanthanide complexes with long chain mono-L phthalate (L = hexadecyl, octadecyl and eicosyl). / Bing Yan, Bing Xu // Spectrochimica Acta Part A. – 2005. – Vol. 62. – P. 269-275.
75. Song Yi-Shan. Different crystal structure and photophysical properties of lanthanide complexes with 5-bromonicotinic acid. / Song Yi-Shana, Yan Binga,

- Chen Zhen-Xia // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – Vol. 77. – P. 3305-3314.
76. Eliseeva, S.V. Synthesis, characterization and luminescence properties of europium (III) and terbium (III) complexes with 2-pyrazinecarboxylic acid Crystal structure of $[\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. / S. V. Eliseeva, O. V. Mirzov, S. I. Troyanov, A. G. Vitukhnovsky, N. P. Kuzmina // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 374. – P. 93–297.
77. Paula C.R. Soares-Santos. Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\text{HnicO})(\text{H}_2\text{O})] n\text{H}_2\text{O}$ (Ln.Tb, Eu). / Paula C.R. Soares-Santos, Helena I.S. Nogueira, Jo~ao Rocha, Vitor F_elix, Michael G.B. Drew, Rute A. S_a Ferreira, Lu_1s D. Carlos, Tito Trindade. // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 3529–3539.
78. Xijuan Yu. Photoacoustic and luminescence properties study on energy transfer and relaxation processes of Tb (III) complexes with benzoic acid. / Xijuan Yu, Qingde Su. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2003. – Vol. 155. – P. 73–78.
79. Bing Yan. Intramolecular energy transfer mechanism between ligands in ternary rare earth complexes with aromatic carboxylic acids and 1,10-phenanthroline. / Bing Yan, Hongjie Zhang, Shubin Wang, Jiazuan Ni // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1998. – Vol. 116. – P. 209-214.
80. Pei Juan. Synthesis and fluorescence studies on novel complexes of Tb (III) and Eu (III) with 4-(9*H*-carbazol-9-yl) benzoic acid. / Pei Juan, Geng Xiaotian, Yan Jianbo, Zhang Yanhui, Zhao Ying, Wang Yunyou, Sun Bo. // Journal of Alloys and Compounds. – 1998.
81. Emanuel C. Rodrigues. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 4-methoxybenzoates of heavier trivalent lanthanides. /Emanuel C. Rodrigues, Adriano B. Siqueira, Elias Y. Ionashiro, Gilbert Bannach, Massao Ionashiro // Thermochemica Acta. – 2006. – Vol. 451. – P. 149-155.

82. Viswanathan, S. 2-Chloro-5-nitrobenzoato complexes of Eu(III) and Tb(III) – A 1D coordination polymer and enhanced solution luminescence. / Subha Viswanathan, Ana de Bettencourt-Dias // *Inorganic Chemistry Communications*.
83. Liu Ling. Luminescent Properties of A Novel Terbium Complex. / Liu Ling, Xu Zheng, Lou Zhidong, Zhang Fujun, Sun Bo, P, ei Juan// *JOURNAL OF RARE EARTHS*. – 2006. – Vol. 24. – P. 253-256.
84. You- Fu Zhou. Blue- greenish photoluminescent Gd (III) complexes with flexible succinate ligand. / You- Fu Zhou, Fei-Lon Jiang, Da-Qiang Yuan, Ben-Lai Wu, Mao-Chun Hong // *Journal of Molecular Structure*. – 2005. – Vol. 743. – P. 21-27.
85. Magennis, W. Time-dependence of erbium (III) tris(8-hydroxyquinolate) near-infrared photoluminescence: implications or organic light-emitting diode efficiency. / S.W. Magennis, A.J. Ferguson, T. Bryden, T.S. Jones, A. Beeby, I.D.W. Samue // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 138. – P. 463–469.
86. Lam, M.K. Heterojunction OLEDs fabricated by Eu ternary complexes with conducting secondary ligands. / M.K. Lam, K.L. Kwok, S.C. Tse, S.K. So, J.B. Yuan, Louis M. Leung, M.L. Gong // *Optical Materials*. – 2006. – Vol. 28. – P. 709–713.
87. Stathatos, E. Electroluminescence by a Sm³⁺-diketonate-phenanthroline complex. / Elias Stathatos, Panagiotis Lianos, Evgenios Evgeniou, Anastasios D. Keramidas //
88. Junfeng Fang. Improved efficiency by a fluorescent dye in red organic light-emitting devices based on a europium complex./ Junfeng Fang, Han You, Jia Gao, Dongge Ma // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 392. – P. 11–16.
89. Lin, Q. Electroluminescent properties of the Tris–(acetylsalicylate)–terbium (Tb(AS)₃). / Q. Lin, H. J. Zhang, Y. J. Liang, Y. X. Zheng, Q. G. Meng, S. B. Wang and Ch. Gou // *Thin solid Films*. – 2001. – Vol. 396. – P. 192–196.
90. Tao, D. L. Spectroscopic and TEM studies on poly vinyl carbazole-terbium complex and fabrication of organic electroluminescent device. / D. L. Tao, Y.

- Z. Xu, F. S. Zhou, B. G. Huang, N. Duan, T. Zhang, H. Shen, Z. H. Xu, Z. Xu, J. J. Wang, X. Q. Zhang, F. X. Guo, X. X Liu, D. F. Xu, J. G. Wu and S. R. Xu // *Thin solid Films*. – 2003. – Vol. 436. – P. 281–285.
91. Li, B. Electroluminescent devices based on monohexadecyl phthalate terbium. / B. Li, D. G. Ma, H. J. Zhang, X. J. Zhao and J. Z. Ni // *Thin solid Films*. – 1998. – Vol. 325. – P. 259-263.
92. Edwards, A. Synthesis and characterization of electroluminescent organo-lanthanide (III) complexes. / A. Edwards, T.Y. Chu, C. Claude, I. Sokolik, Y. Okamoto and R. Dorsinville // *Synthetic Metals*. – 1997. – Vol. 84. – P. 433–434.
93. Eliseeva, S. Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide. / Svetlana Eliseeva, Oksana Kotova, Oleg Mirzov, Kirill Anikin, Leonid Lepnev, Elena Perevedentseva, Alexei Vitukhnovsky and Natalia Kuzmina // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 141. – P. 225–230.
94. Lin, Q. Green electroluminescence generated from the thin film based on a soluble lanthanide complex. / Q. Lin, C. Y. Shi, Y. J. Liang, Y. X. Zheng, S. B. Wang and H. J. Zhang // *Synthetic Metals*. – 2000. – Vol. 114. – P. 373–375
95. Bao-Li A. Synthesis, structure and photoluminescence of novel lanthanide (Tb(III), Gd(III)) complexes with 6-diphenylamine carbonyl 2-pyridine carboxylate / Bao-Li An, Meng-Lian Gong, Kok-Wai Cheah, Wai-Kwok Wong, Ji-Ming Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*.–2004.–№368.–P. 326-332.
96. Bao-Li A. Synthesis and bright luminescence of lanthanide (Eu(III), Tb(III)) complexes sensitized with a novel organic ligand / Bao-Li An, Meng-Lian Gong, Kok-Wai Cheah, Ji-Ming Zhang, King-Fai Li // *Chemical Physics Letters*.–2004.–№385.–P. 345-/350.

97. . Bao-Li A. Synthesis, bright luminescence and crystal structure of a novel neutral europium complex / Bao-Li An, Meng-Lian Gong, Ji-Ming Zhang, Shao-Liang Zheng // *Polyhedron*.–2003.–№22.–P. 2719-/2724.
98. Bao-li A. Synthesis and luminescence of a novel conjugated europium complex with 6-paramethylaniline carbonyl 2-pyridine carboxylate / Bao-li An, Kok-wai Cheah, Wai-kwok Wong, Jian-xin Shi, Ning-sheng Xu, Yan-sheng Yang, Meng-lian Gong // *Journal of Alloys and Compounds*.–2003.–№352.–P.143–147.
99. Dearing, A. Computer-aided Molecular Modelling: Research Study or Research Tool / A. Dearing // *J. Computer-Aided Molecular Design*
100. Clark, T. A Handbook of Computational Chemistry / T. Clark. –New York: John Wiley and Sons, 1985.
101. Lipkowitz, K.B. Reviews in Computational Chemistry / K.B. Lipkowitz, D.B.Boyd. – New York:VCH Publishers, 1990.
102. Szabo, A. Modern Quantum Chemistry / A.Szabo, N.S.Ostlund. – New York: McGraw-Hill, 1989.
103. Berkert, U. Molecular Mechanics: Monograph 177 / U. Berkert; N.L. Allinger. Washington, D.C: American Chemical Society,1982.
104. Hehre, W.J. Ab Initio Molecular Orbital Theory / W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople.– New York: John Wiley and Sons.– 1986.
105. Pople, J.A. Approximate Molecular Orbital Theory / J.A. Pople, D.L. Beveridge.–New York: McGraw-Hill, 1970.
106. Dewar, M.J.S. The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry / M.J.S. Dewar.–New York: McGraw-Hill, 1969.
107. Allen, M.P. Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley.– Oxford: Clarendon Press, 1987.
108. Fletcher, R. Practical Methods of Optimization / R. Fletcher.– New York: John Wiley & Sons, 1980.
109. Gill, P.E. Practical Optimization / P.E. Gill, W. Murray, M.H. Wright. – New York: Academic Press, Inc., 1981.

110. Dongge Ma. Bright green organic electroluminescent devices based on a novel thermally stable terbium complex. / Dongge Ma, Daike Wang, Bin Li, Zhiyong Hong, Su Lu, Lixiang Wang, Xiaojiang Zhao, Nobutsugu Minami, Noriyuki Takada, Yoshiro Ichino, Kiyoshi Yase, Hongjie Zhang, Xiabin Jing and Fosong Wang // *Synthetic Metals*. – 1999. – Vol. 102. – P. 1136–1137.
111. Youxuan Zheng. Synthesis and electroluminescent properties of a novel terbium complex. / Youxuan Zheng, Congyun Shi, Yujun Liang, Qin Lin, Chuan Guo and Hongjie Zhang // *Synthetic Metals*. – 2000. – Vol. 114. – P. 321–323.
112. Clark T. *A Handbook of Computational Chemistry* / T. Clark.–New York: John Wiley and Sons, 1985.
113. Lipkowitz K.B. *Reviews in Computational Chemistry* / K.B. Lipkowitz, D.B.Boyd.– New York: VCH Publishers, 1990.
114. Szabo A. *Modern Quantum Chemistry* / A.Szabo, N.S.Ostlund.– New York: McGraw-Hill, 1989.
115. Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997. –560 с.
116. Елисеева С.В., Мирзоев О.В. и др. // *Журнал неорганической химии*, 2005. Т. 50. № 4. с. 396.
117. Zolin V.F. Puntus L.N. et al // *Z. Alloys and Compounds*. 2004. V. 380. P. 279.
118. Shou Hansen, Zianping Y.E. and Qun Yn // *Z. Luminescence*. 1988. V. 45. P. 29.
119. Tsaryuk V., Legendziewicz Z., Zolin V. // *Z. Alloys and Compounds*. 2001(323-324). P. 661.
120. Lewandowski W. // *Z. Molecular Structure*. 1983(101). P. 93.
121. Hilder M., Zunk P.C., Kynast U.H. // *Z. Photochem. and Photobiology A: Chemistry*. 2009(202). P. 10.
122. Wang Z.-M., Choppin G.R. // *Inorganica Chimica Acta*. 1999(293). P. 167.
123. Czajka B., Bocian B., Ferenc W. // *Z. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. V. 67. P. 631.

124. Zhuravlev K., Tsaryuk V. et al. // *Z Luminescence*. 2010. V. 130. P. 1489.
125. Deacon G.B., Forsyth M. et al. // *Polyhedron*. 2006. V. 25. P. 379.
126. Ferenc W., Walkow-Dziewulska A. // *Z/ Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. V. 51. P. 923.
127. Ferenc W., Bocian B., Chudziak M. // *Z/ Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999. V. 58. P. 639.
128. Tsaryuk V., Zhuravlev K. et al. // *Z. Photochem. and Photobiology A: Chemistry*. 2010(211). P. 7.
129. Zhuravlev K. et al. // *Z. Luminescence*. 2010(130). P. 1489.
130. Zolin V.F. // *Z. Alloys and Compounds*. 2004(380). P. 101.
131. Вайсберг А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. / А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Туж М. – Ин. Лит. – 1958. – 518 с.
132. Гордон А. Спутник химика/ А. Гордон, Р. Форд, - М., -«Мир», -1976, - 541с.
133. Matthias Hilder, Petter C. Junk, Ulrich H. Kynast, Marina M. Lezhnina // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry // Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 1*. 202 (2009) 10-20.
134. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование/ Г. Шварценбах, Г. Флашка. - М., 1970.
135. Золотова Ю.А. Основы аналитической химии. / Ю.А. Золотов.- М. «Высшая школа». -1996.-461с.
136. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1991.
137. G Deacon, R. Phillips. *J.Coord.Chem. Rev.* 1980, 33, 227.
138. Bing Yan, Bing Zhou // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry // Photophysical properties of dysprosium complexes with aromatic carboxylic acids by molecular spectroscopy*. 171 (2005) 181-186.
139. HyperChem Release 7.5 for Windows.–Gainesville: Hypercube Inc., 2002.

140. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии/ К. Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. - М.: Наука, 1989. 104с.
141. Золин В.Ф., Корнева Л.Д. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980.
142. W. Brzyska, A. Kula // Preparation properties and thermal decomposition of rare earth acid// Thermohim. Acta 1996, 277, 29.
143. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул./ Л.Беллами, - М. – Ин. Лит. – 1963. – 590 с.
144. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ. М.: Мир, 1992. – 300с.
145. Т.Я. Паперно, В.П. Поздняков, А.А. Смирнова, Л.М. Елагин // Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. 176с. М., “Просвещение”, 1977.
146. W. Brzyska, A. Kula // Preparation properties and thermal decomposition of rare earth acid, Thermohim. Acta, 211 (1992) 199.
147. W. Brzyska, A. Kula, Thermohimi. Acta, 239 (1994) 127.
148. Sun Wujuan. Thermochemical Properties of the Complex $RE(HSal)_3 \cdot 2H_2O$ / Sun Wujuan, Yang Xuwu, Zhang Hanguo, Wang Xiaoyan, Gao Shengli // JOURNAL OF RARE EARTHS. – 2006. – Vol. 24. – P. 423-428.
149. W. Ferenc, B. Bocian and M. Chudziak // Thermal properties of light lanthanide 2,3,4-trimethoxybenzoates, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 58 (1999) 639-646.
150. W. Ferenc, B. Bocian // Thermal stability of 2,3,4-, 2,4,5- and 3,4,5- trimethoxybenzoates of light lanthanide, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 60 (2000) 131-138.