

На правах рукописи



Мутузова Малика Хабибулаевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Грозный – 2016

Работа выполнена на кафедре общей химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чеченский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Шамсутдинова Медина Хумаидовна
доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВО
«Чеченский государственный университет»

Официальные оппоненты: Шульгин Виктор Федорович
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный
университет», заведующий кафедрой
общей и физической химии

Бурлов Анатолий Сергеевич
кандидат химических наук, доцент,
НИИ физической и органической химии
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет», зав. отделом
координационной химии

Ведущая организация ФГБУН Институт химии ДВО РАН
(г. Владивосток)

Защита состоится «19» сентября 2016 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Ф.А. Колоколов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, присадок к топливным маслам и дизельному топливу.

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.

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 не только 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 и основные задачи исследования.

Синтез комплексных соединений некоторых лантаноидов (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).
2. Установление состава, области термостабильности и способа координации полученных соединений методами элементного анализа, термогравиметрии и других физико-химических методов.
3. Определение строения координационного полиэдра на основании ИК-спектроскопии и анализа расщепления компонент штарковской структуры в спектрах люминесценции комплексов.
4. Определение интенсивности и значений относительных квантовых выходов для интенсивно люминесцирующих комплексных соединений лантанидов.

Научная новизна работы

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, Крымском федеральном, Иркутском и др. университетах, а также в научно-исследовательской работе ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИХДНЦ РАН и др.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- синтез, состав и строение новых комплексных соединений лантаноидов с *орто*-, *пара*-, *мета*- и 2,4,6-этоксibenзойными кислотами;
- термическая стабильность синтезированных комплексов;
- влияние положения заместителя на значение энергии триплетного уровня аниона лиганда и интенсивность люминесценции комплексов лантаноидов.

Апробация работы.

Основные результаты представлены и обсуждены на XI, XII и XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014, 2015 и 2016); III Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, парферинов и фталоцианатов (Краснодар, 2011).

Публикации по теме работы.

Основное содержание работы опубликовано в 2-х статьях и 5 тезисах докладов, сделанных на международных и российских конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы. Основной текст изложен на 109 страницах, содержит 33 рисунка и 11 таблиц. Список литературы содержит 150 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** представлен аналитический обзор имеющихся литературных данных об особенностях строения и химических свойствах ароматических карбоновых кислот, а также их комплексных соединений с ионами лантаноидов. Рассмотрены также особенности люминесценции комплексных соединений лантаноидов и аспекты ее применения, в частности, в органических светоизлучающих диодах.

Во **второй главе** описаны методики синтеза и идентификации комплексных соединений лантаноидов. Содержатся характеристики методов исследования, приборов и установок, используемых для изучения спектральных свойств синтезированных комплексов.

В **третьей главе** приведены результаты исследования и их обсуждение

Синтез этилоксибензойных кислот осуществляли по следующей

методике:

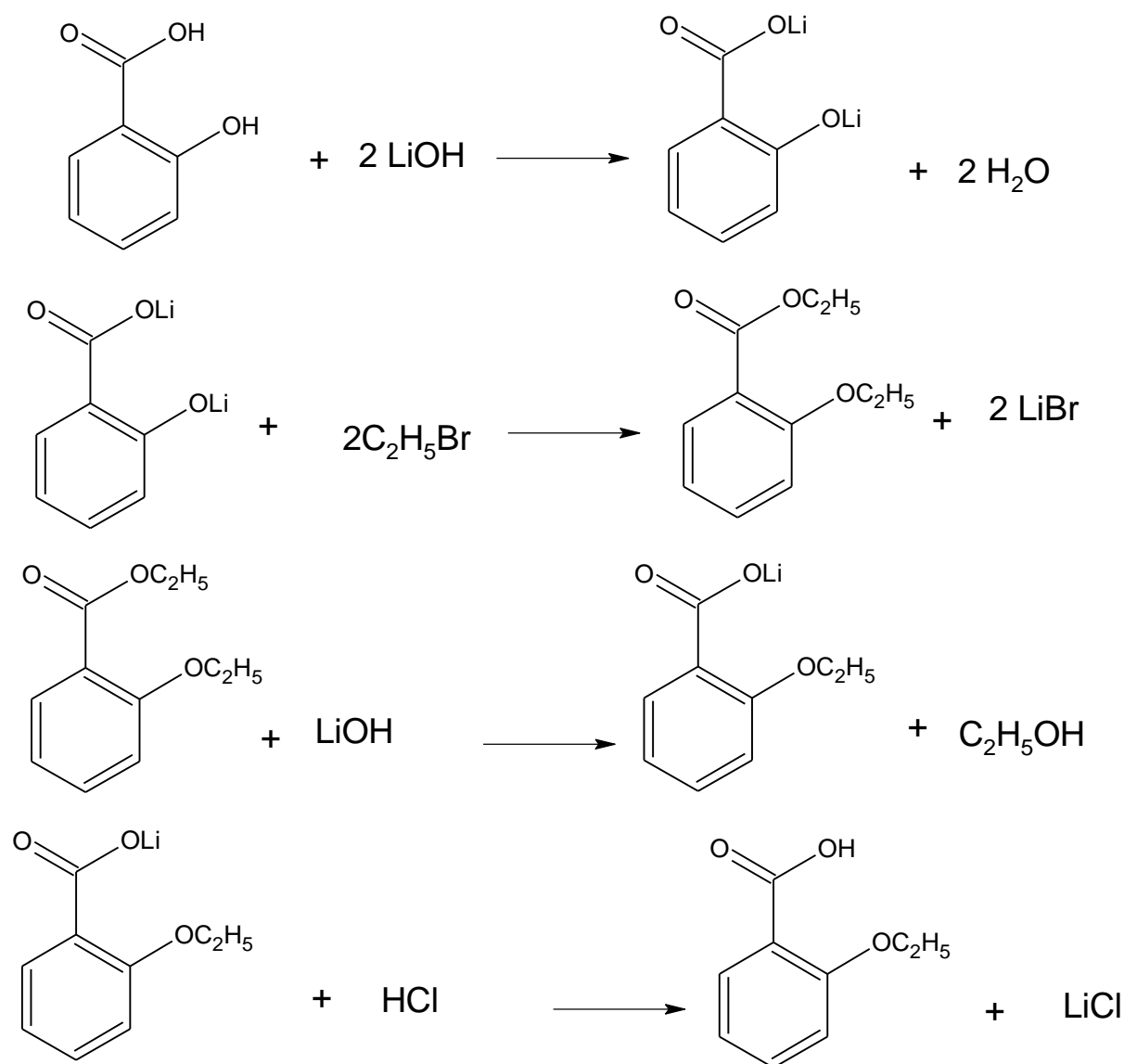


Рисунок 1 – Схема синтеза орто-этоксibenзойной кислоты

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

Реакция, лежащая в основе получения целевого продукта представляет собой алкилирование галоидными алкилами полных солей лития оксibenзойных 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 его пониженной нуклеофильностью, которая является следствием сопряжения одной из неподеленной электронной парой 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 ортоизомеров уменьшался 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 концентрированного 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.

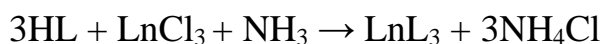
Все полученные кислоты были идентифицированы методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Синтез комплексных соединений.

Как известно карбоновые кислоты с лантаноидами преимущественно координируются в анионной форме, поэтому рН при синтезе должно составлять величину, большую пяти. При более высоких значениях рН ион лантаноида будет гидролизываться, что приведет к образованию осадка $\text{Ln}(\text{OH})_3$ или гидроксокомплекса. В связи с этим значение рН при получении комплексов должно составлять величину 5-6.

После добавления к аммиачному раствору 4-додецилоксибензойной кислоты раствора, содержащего соль лантаноида, образовывался осадок комплексного соединения. Согласно данным химического анализа полученных комплексов, состав комплексов отвечает общей формуле $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом при комплексообразовании протекает следующая реакция:



Полученный осадок промывали горячей дистиллированной водой от ионов аммония и сушили в вакууме при нагревании (110°C).

Для синтеза использовали хлориды лантаноидов, потому что хлорид-ион, в отличие от сульфат-ионов, карбонат-ионов, ацетат-ионов и др., имеет наименьшую координирующую способность и не входит во внутреннюю координационную сферу центрального атома-комплексообразователя.

Термогравиметрия комплексных соединений

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

Наличие этокси-групп в ароматическом кольце понижает температуру термоллиза комплексов по сравнению с бензоатами (рис. 1, 2): $\approx 240^{\circ}\text{C}$ 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 $110\text{-}300^{\circ}\text{C}$.

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 $302,5^{\circ}\text{C}$, соответственно. Для всех комплексов с 2-этоксibenзойной кислотой термоллиз начинается раньше плавления.

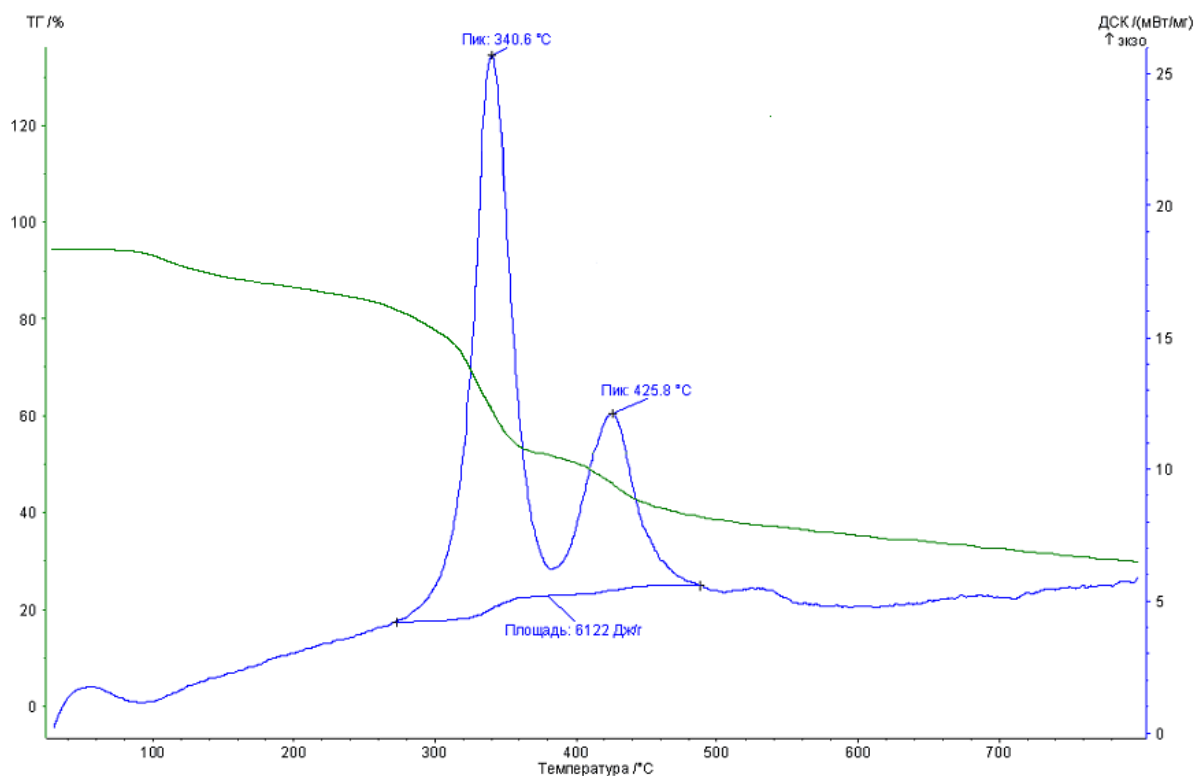


Рисунок 1 – Термограмма комплекса $[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

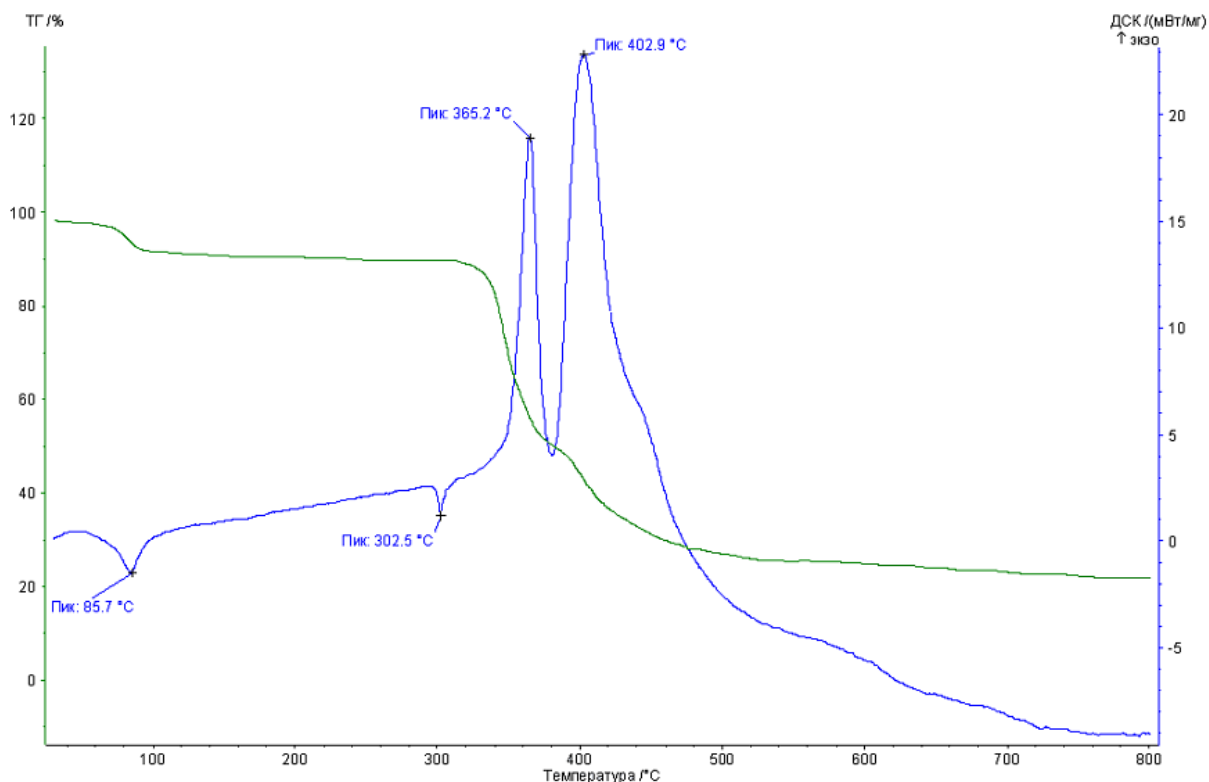


Рисунок 2 – Термограмма комплекса $[\text{Eu}(4\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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.

ИК спектроскопическое исследование комплексов

В ИК спектрах всех комплексных соединений отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ 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 $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$.

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 $\Delta\nu(COO^-)$ для комплексов менее 200 см^{-1} .

Таблица 1 - Характеристичные полосы поглощения в ИК спектрах лигандов, их натриевых солей и комплексных соединений с Gd^{3+} .

Лиганд	Соотнесение частот, см^{-1}			
	$\nu(C=O)_{\text{карбокс. гр.}}$	$\nu_{\text{ас}}(COO^-)$	$\nu_{\text{с}}(COO^-)$	$\Delta\nu(COO^-)$
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 лантаноида, является преимущественно ионным, так как $\Delta\nu(COO^-)$ для комплексов намного менее 225 см^{-1} .

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.

Таким образом, дополнительного упрочнения координационного узла в 2-токсибензоатах 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-этоксibenзоатов между собой, т.к. повышение прочности координационного узла, как правило улучшает люминесцентные свойства при схожих параметрах.

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.

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 см⁻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 см⁻¹. Обычно для ароматических карбоксилатов с бензольным кольцом, имеющих не слишком большое π-сопряжение, триплетный уровень лежит в интервале 20 850 – 22 300 см⁻¹.

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

Среди полученных комплексов наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы с Tb³⁺ (рис. 3).

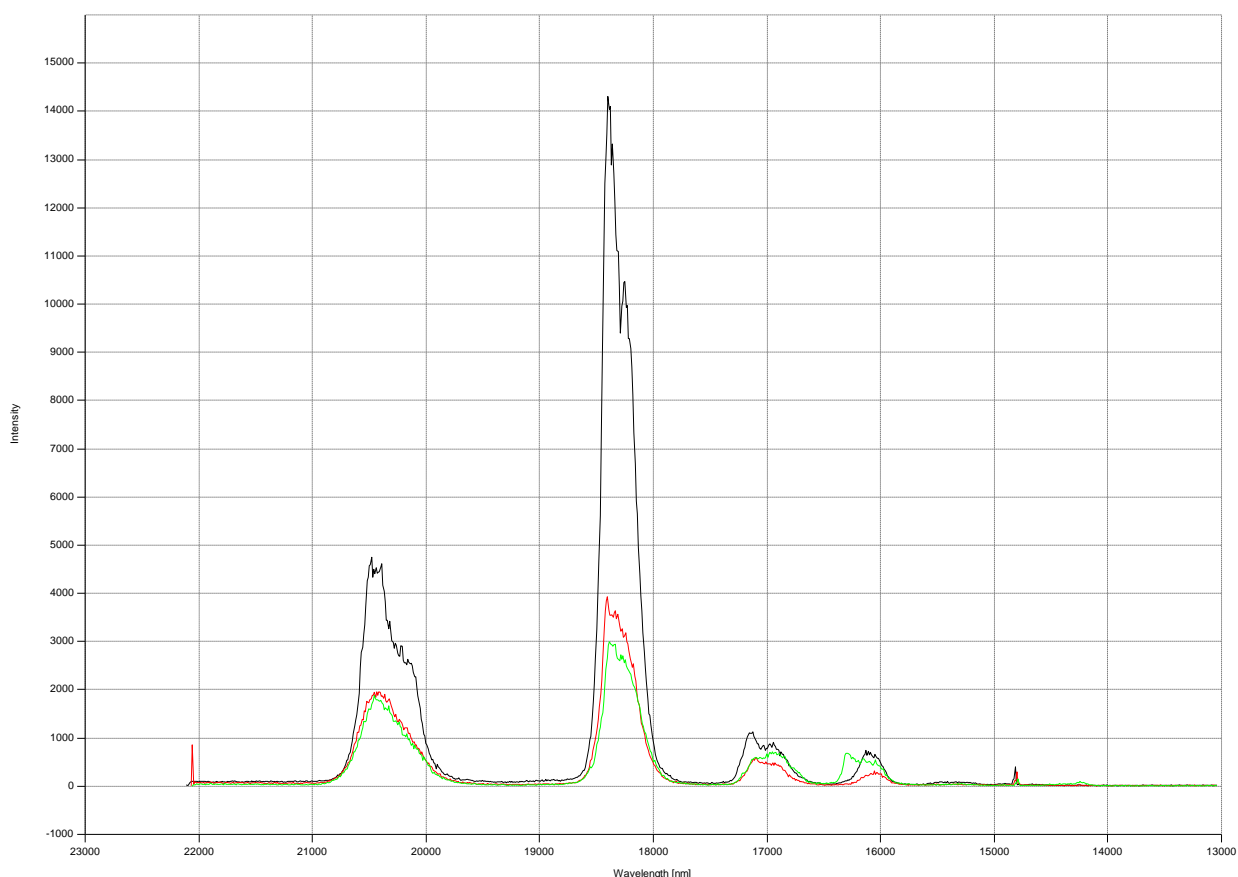


Рисунок 3 – Спектры люминесценции $[\text{Tb}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Tb}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) при 298 К

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 лантаноида на лиганд вследствие теплового колебания молекулы. Таким образом наиболее интенсивной люминесценцией при 298 К, как и ожидалось, обладает комплекс $[\text{Tb}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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),

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (648 нм). Это свидетельствует 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.

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 $4f^n$ -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. 4).

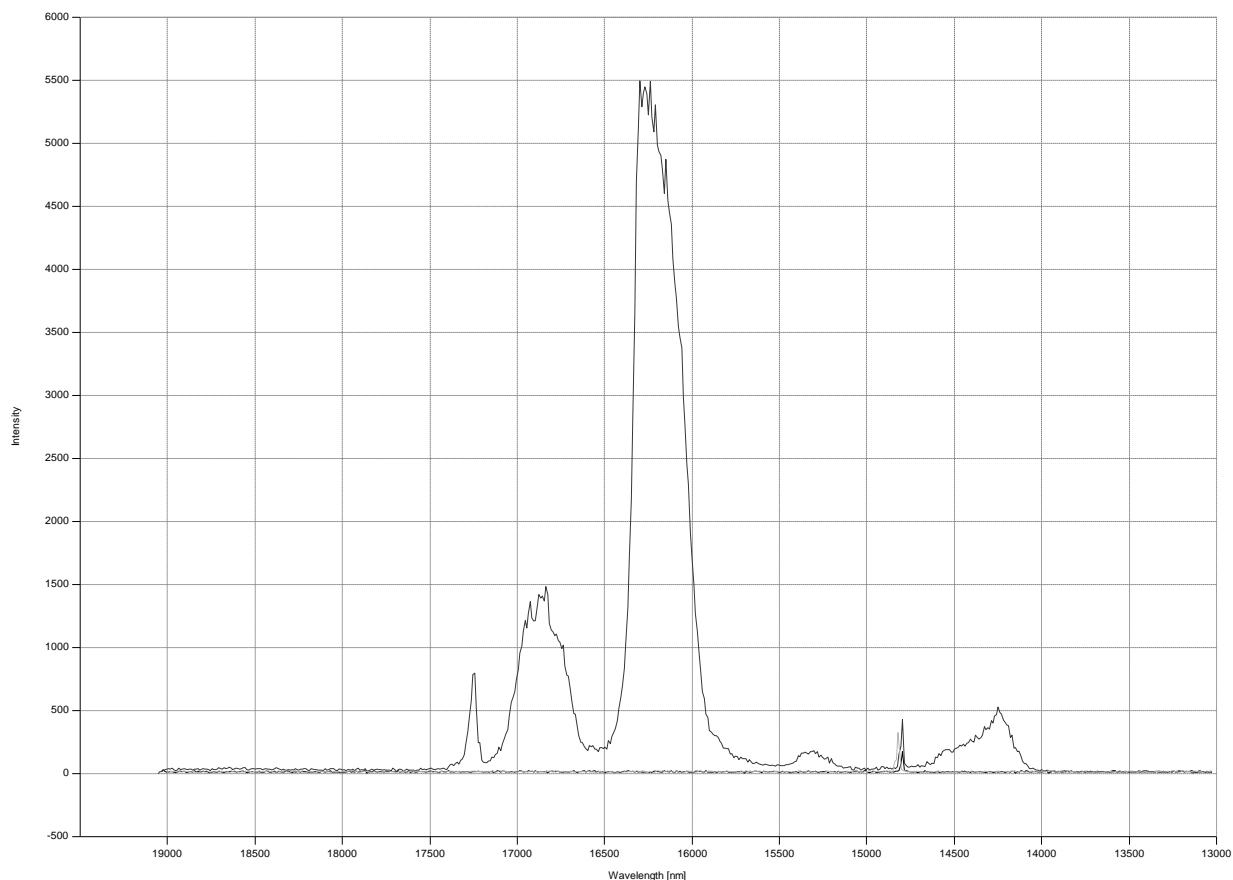


Рисунок 4 – Спектры люминесценции $[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Eu}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) при 77 К

Спектры люминесценции соединений европия при 298 К представлены на рис. 4. Как видно, интенсивность люминесценции соединений европия значительно возрастает при понижении температуры. Для соединений тербия этот эффект наблюдается значительно меньше.

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 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 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.

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 2).

Таблица 2 – Интенсивность координационных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} .

Координационное соединение	Относительная интенсивность люминесценции, единиц
$\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
$[\text{Tb}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	288.8
$[\text{Tb}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	108
$\text{Dy}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	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
$[\text{Eu}(2,4,6\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.04
$\text{Eu}(\text{Benz})_3 \cdot \text{Phen}$	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

ВЫВОДЫ¹

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 лантаноида.
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 лантаноида бидентатно ($\Delta\nu(\text{COO}^-)$ меньше 200 cm^{-1}). Этоксигруппы в координации участия не принимают.
4. На основании измерений интегральной интенсивности люминесценции и квантовых выходов установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает комплекс $[\text{Tb}(2\text{-EtOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
5. На основании анализа расщепления переходов в спектрах люминесценции комплексов европия(III) установлено, что в комплексах с 2-EtOBenzH координационный узел имеет кубическую симметрию, с 2,4,6-EtOBenzH – ромбическую симметрию.

¹ Выражаю благодарность доктору химических наук, профессору Панюшкину В.Т. за помощь в проведении настоящего исследования

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ
ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Панюшкин В.Т., Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х. Люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с п- и о-этоксibenзойными кислотами // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 308-310.
2. Панюшкин В.Т., Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с этоксибензойными кислотами // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 10. С. 1755-1756.
3. Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Мутузова М.Х., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. Зависимость интенсивности люминесценции координационных соединений лантаноидов от природы лигандов // Материалы III Международной молодежной школы – конференции по физической химии краун-соединений, парферинов и фталоцианатов. Краснодар. 2011. с. 48.
4. Магомадова М.А., Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х., Шапиева Х.К. Строение и физико-химические свойства координационных соединений некоторых лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами // Материалы XI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2014. С. 227.
5. Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х. Люминесцентные свойства комплексов лантаноидов с пара- и орто-этоксibenзойными кислотами // Материалы XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2015. С. 281.
6. Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х., Панюшкин В.Т. Термическая стабильность комплексов лантаноидов с пара- и орто-этоксibenзойными кислотами // Материалы XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2016. С. 304.

7. Чернышова А.Н., Кулясов А.Н., Мутузова М.Х. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия, тербия и гадолиния с триэтоксibenзойной кислотой // Материалы XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2016. С. 312.