

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи

НАЗАРЕНКО МАКСИМ АНДРЕЕВИЧ



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

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор В.Т. Панюшкин

Краснодар 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений и сокращений.....	4
Введение.....	7
1 Литературный обзор.....	14
1.1 Применение основных классов координационных соединений лантаноидов.....	14
1.2 Применение люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов в биологии и медицине.....	34
1.3 Особенности координации f-металлов с функциональными группами карбоновых кислот.....	36
1.4 Механизмы люминесценции комплексных соединений лантаноидов.....	40
1.5 Основные типы синтеза координационных соединений лантаноидов.....	56
1.5.1 Методы синтез комплексных соединений лантаноидов основанные на обменных реакциях в растворе.....	56
1.5.2 Прямые методы синтеза комплексных соединений лантаноидов.....	60
1.5.2.1 Синтез при непосредственном взаимодействии лигандов и металлов.....	60
1.5.2.2 Газофазный синтез комплексный соединений.....	63
1.5.2.3 Синтез комплексных соединений при использовании высокоактивных металлов Риеке.....	64
1.5.2.4 Механосинтез комплексных соединений лантаноидов.....	66
1.5.2.5 Электрохимический синтез координационных соединений.....	67
2 Экспериментальная часть.....	76
2.1 Применяемые реактивы и препараты.....	76
2.2 Синтез хлоридов лантаноидов.....	77

2.3	Выбор и подготовка растворителей для электрохимического синтеза.....	78
2.4	Очистка лигандов.....	81
2.5.	Химический синтез комплексных соединений.....	82
2.5.1	Синтез комплексных соединений гадолиния(III) и тербия(III) с лигандами хорошо растворимыми в воде.....	83
2.5.2	Синтез комплексных соединений гадолиния(III) и тербия(III) с лигандами плохо растворимыми в воде.....	84
2.5.3	Синтез гидроксокомплексов гадолиния(III) и тербия(III).....	85
2.6	Электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с ароматическими кислотами.....	85
2.7	Методы анализа и исследования синтезированных комплексных соединений.....	90
3	Обсуждение результатов.....	96
3.1	Особенности синтеза комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с используемыми в работе лигандами.....	96
3.2	ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений.....	111
3.3	Термогравиметрическое исследование комплексов.....	126
3.4	ЭПР-спектроскопическое исследование комплексных соединений.....	132
3.5	Люминесценция координационных соединений.....	136
3.6	Люминесценция тонких пленок на основе некоторых полученных координационных соединений.....	149
	Заключение.....	153
	Список используемых источников.....	155

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

1,10-Фенантролин	Phen
1,10-Фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота	PhdicH ₂
2-(4-Фторбензоил)-бензойная кислота	2(4Fben)BenzH
2-(4-Хлорбензоил)-бензойная кислота	2(4Clben)BenzH
2-(4-Хлорнитробензоил)-бензойная кислота	2(4ClNitben)BenzH
2,2`-Дипиридил	bipy
2,3-Диметоксибензойная кислота	2,3-MeOBenzH
2,3-Пиридиндикарбоновая кислота	2,3-DpirH ₂
2,4-Дигидроксибензойная кислота	2,4-HidBenzH
2,4-Дигидроксибензойная кислота	2,4-HOBenzH
2,4-Диметоксибензойная кислота	2,4-MeOBenzH
2,5-Диметоксибензойная кислота	2,5-MeOBenzH
2,6-Диметоксибензойная кислота	2,6-MeOBenzH
2,3,4-триметоксибензойной	2,3,4-MeOBenzH
2,4,5-триметоксибензойной	2,4,5-MeOBenzH
2,4,6-триметоксибен-зойной	2,4,6-MeOBenzH
3,4,5-триметоксибензойной	3,4,5-MeOBenzH
2,6-Пиридиндикарбоновая кислота	2,6-DpirH ₂
2-Ацетилбензойная кислота	2-AcBenzH
2-Бензоилбензойная кислота	2-BenzolBenzH
2-Гидроксибензойная кислота	2-HidBenzH
2-Гидроксиникотиновая кислота	2-OHNicH
2-метилбензойная кислота	o-MBAH
2-Пиразинкарбоновая кислота	PyrazH
2-Феноксибензойная кислота	2-FenOBenzH
2-Хлорбензойная кислота	2-ClBenzH
2-Хлоро-5-нитробензойная кислота	2-Cl-5-NO ₂ BenzH
2,3,4,5-тетрафторбензойная	2,3,4,5-FBenzH
4-метилтетрафторбензойные	4Me-FBenzH

Пентафторбензойная	pentaFBenzH
Пентафторфенилуксусной	pentaFPhenAcH
2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил) фенилуксусной	2.3.5.6F-4triFMeAcH
3,4-Диметоксибензойная кислота	3,4-MeOBenzH
3,4-Диэтоксибензойная кислота	3,4-EtOBenzH
3,5-Дигидроксибензойная кислота	3,5-HOBenzH
3,5-Диизопропилсалициловая кислота	3,5-IzopropSalH
3,5-Диметоксибензойная кислота	3,5-MeOBenzH
3-Метилсалициловая кислота	MeSalH
3-Пиридинкарбоновая кислота	3-PircarbH
3-Хлорбензойная кислота	3-ClBenzH
4-Ацетилбензойная кислота	4-AcBenzH
4-Гидроксибензойная кислота	4-HidBenzH
4-Пиридинкарбоновая кислота	4-PircarbH
4-Третбутилбензойная кислота	4-TbutBenzH
4-Хлорбензойная кислота	4-ClBenzH
5-Бромникотиновая кислота	BrNicH
5-Бромсалициловая кислота	5-BrSalH
5-Сульфосалициловая кислота	5-SulfoSalH
6-Гидроксиникотиновая кислота	6-OHNicH
Акриловая кислота	AcrH
Ацетилацетон	AcacH
Ацетилсалициловая кислота	AcetSalH
Бензойная кислота	BenzH
Гексадецилфталеваая кислота	C ₁₆ FtalH
Малеиновая кислота	MalH ₂
Монотетрадецилфталеваая кислота	C ₁₄ FtalH
Фталаминовая кислота	FtaminH
Фталеваая кислота	FtalH ₂

Фумаровая кислота	FumH ₂
Бензоилацетон	BAcH
Дибензоилметан	dBMH
Этанол	EtOH
Теноилтрифторацетон	TTAH
поли-(N-винилкарбазол)	PVK

Введение

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

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

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

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

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

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

Степень разработанности темы исследования

Нами в качестве объектов исследования предлагаются координационные соединения тербия (III) и гадолиния (III). Впервые разработан метод электрохимического синтеза для получения безводных соединений карбоксилатов лантаноидов. Преимущество данного метода заключается в возможности проведения одностадийного процесса синтеза без использования дополнительных компонентов системы, способных координировать с целевым продуктом. Это значительно упрощает проведение синтеза и позволяет получать новые люминесцирующие соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами не содержащие в своей координационной сфере молекул воды и других посторонних противоионов, что открывает перспективу изготовления тонкопленочных люминесцентных материалов. Для определения возможности практического использования комплексных соединений РЗЭ решающими факторами являются: квантовый выход люминесценции, растворимость, летучесть, фото- и термостабильность. Этим условиям удовлетворяют полученные нами высокоэффективные люминесцирующие соединения Tb³⁺. Следует отметить, что подобный подход при получении люминесцирующих комплексов с карбоновыми кислотами в

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

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

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

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

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

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

Научная новизна.

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

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

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

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

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

Практическая и теоретическая значимость работы.

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

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

университет», а также при проведении лекционных и семинарских занятий, спецкурсов по неорганической и координационной химии. Результаты исследования могут быть использованы при проведении исследований в институте фотохимии Российской академии наук, институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Южном Федеральном Университете, Крымском Федеральном Университете и других организациях.

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

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

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты химического и электрохимического синтеза комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с рядом ароматических карбоксилатных лигандов в водно-спиртовых и неводных средах.

2. Зависимость фотофизических свойств полученных координационных соединений от структуры исходного лиганда.

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

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

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

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

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

Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2014», 2014, Москва.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано: 7 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК при министерстве образования и науки Российской Федерации и индексируемых в международной базе данных Scopus и Web of Science; обзор в книге «Handbook of Ecomaterials», Springer 2019; патент на изобретение и 35 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Применение основных классов координационных соединений лантаноидов

В последнее время комплексные соединения редкоземельных элементов нашли широкое распространение в науке и технике ввиду ряда присущих им уникальных свойств. Механизм люминесценции ионов лантаноидов имеет свои особенности, позволяющие обеспечить практически монохроматическое излучение, данные соединения наиболее широко используются в биологии и медицине в качестве люминесцентных зондов, в электронике – эмиттеров в хемосенсорах и электролюминесцентных устройствах. Вводя в молекулу комплексного соединения всевозможные сочетания ионов металлов и органических лигандов различного строения, можно в широких пределах изменять свойства получаемых соединений, а также открыть новые пути моделирования материалов с заданным диапазоном рабочих свойств – оптических, магнитных, электрических и т.п. Инновационная технология OLED (Organic Light-Emitting Diode – органические светоизлучающие диоды) уверенно занимают свое место на современном рынке освещения, разработки в этом направлении находятся в приоритете у многих ведущих производителей. Здесь органические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниками:

1. Современные OLED-устройства имеют равномерное свечение с высокой яркостью излучения от 2-3 кд/м² до свыше 100 тыс. кд/м².
2. Дисплеи на базе органических светодиодов имеют высокую контрастность среди других устройств – ее предел достигает 1 000 000:1, в отличие от LCD-технологии, которая обеспечивает лишь 2000:1.
3. Благодаря технологии OLED дисплеи обладают высокой цветопередачей под различными углами обзора.

4. Эффективность излучающих устройств, построенных по данной технологии, выше 100 лм/Вт и с каждым годом новые технологии и материалы позволяют ещё больше повышать данный показатель.

5. Температурный диапазон работы OLED лежит в области от -40°C до $+80^{\circ}\text{C}$.

Наиболее широко изучены β -дикетонатные комплексы лантаноидов, которые привлекают внимание исследователей ввиду возможности их применения для высокочувствительного определения индивидуальных лантаноидов, в качестве люминесцентной метки биологических молекул, преобразователей световой энергии и т.д. При этом используются соединения лантаноидов как с алифатическими, так и с циклическими β -дикетонами [1].

В работе [2] изучены фотохимические и флуоресцентные свойства комплексных соединений европия(III), имеющих в координационном узле сразу несколько различных лигандов. Состав полученных соединений отвечал общей формуле $\text{Eu}(\text{L})_3\text{N}$, где L – гептафтордиметилоктандион; $\text{N} = \text{H}_2\text{O}$, 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 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}$]. Как было показано, замещение молекул воды в комплексном соединении нейтральными лигандами приводило к существенному увеличению люминесценции полученных комплексов. Из них наибольшее влияние на интенсивность люминесценции оказывают трифенилфосфиноксид и 1,10-фенантролин.

Другим классом органических лигандов, применяемых для получения люминесцирующих комплексов лантаноидов (в частности Tb^{3+} и Dy^{3+}) являются пиразолоны [3-5]. Исследование свойств комплексных соединений лантаноидов с ацилпиразолонами получило интенсивное развитие ввиду применения их в качестве светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах, активно применяемых в качестве эффективных источников света [5,6]. Определенный интерес имеет

люминесценция комплексов Nd^{3+} и Yb^{3+} с ацилпиразолонами, проявляемая в инфракрасной области спектра [3,7]. Эти соединения представляют интерес для создания волоконных усилителей в широкополосных телекоммуникационных устройствах.

Ещё одним перспективным классом лантаноидов, обладающих флуоресцентными свойствами, являются лантаноидсодержащие полимеры. Они представляют собой ионы лантаноидов, химически связанные с полимерной цепью соответствующей непредельной карбоновой кислоты. Данный класс соединений привлекает своё внимание тем, что сочетает в себе люминесцентные свойства, характерные как для ионов лантаноидов с одной стороны, так и физико-химические свойства присущие полимерам (оптическая прозрачность и пластичность) с другой [8-9].

Были описаны комплексы Tb^{3+} и Eu^{3+} полученные взаимодействием с некоторыми непредельными карбоновыми кислотами (акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой) и изучены их люминесцентные свойства [10-12]. Показано увеличение люминесценции при повышении температуры от 77 К до 300 К, что авторы связывают с формированием переноса заряда в комплексном соединении. Была определена структура метакрилатного комплекса европия(III): один из кислотных остатков представляет собой бидантатно-мостиковый лиганд, остальные два – тридентатно-мостиково-циклические, а соединение имеет полимерное строение.

Имеются работы, в которых получены разнолигандные полимерные соединения лантаноидов ионного строения. Так, путем взаимодействия гидроксида тербия(III) с акриловой (AcrlH) и салициловой кислотой (2-AcBenzH) в водно-этанольном растворе при мольном соотношении компонентов (1:1:2), было получено соединение отвечающее составу $\text{Tb}(2\text{-AcBenzH})_2\text{Acrl}_2\text{H}_2\text{O}$ [13]. В спектре люминесценции данного соединения присутствуют четыре характерные полосы испускания (490 нм, 545 нм, 592 нм, 621 нм) присущие иону Tb^{3+} , соответствующие ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$,

5D_4 - 7F_4 , 5D_4 - 7F_3 переходам. В спектре возбуждения люминесценции, присутствует полоса в области 280-320 нм отвечающая π - π^* переходу салицилат-иона, наряду с соответствующими внутриконтинуальными f-f переходами иона Tb^{3+} , лежащими в диапазоне 340-380 нм.

В работе [14] также были получены полимерные разнолигандные комплексные соединения ряда лантаноидов (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}) с ацетилацетоном (AcacH) и фумаровой (FumH₂) и малеиновой (MalH₂) кислотами состава $Ln(Acac)_2AcidH \cdot H_2O$. На примере спектров люминесценции трис-ацетилацетоната европия(III) было показано низкая симметрия окружения иона лантаноида, проявляемая в расщеплении на три максимально возможные компоненты полосы перехода 5D_0 - 7F_1 . Полоса запрещенного при наличии осевой симметрии 5D_0 - 7F_0 перехода, имеет интенсивность практически не отличающуюся от таковой для 5D_0 - 7F_1 . По мнению авторов, это связано с наличием неэквивалентных центров люминесценции, так как в полосе перехода 5D_0 - 7F_2 возможно выделение более пяти компонент.

Ацетилацетонатные комплексы Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с акриловой и метакриловой кислотами состава $Ln(Acac)_2Ac \cdot H_2O$, полученные авторами [16] в среде этоксиэтана, также обладают хорошей люминесценцией. По данным ИК-спектров полученных соединений была показана бидентатно-мостиковая координация карбоксилат-иона с ионом лантаноида (разность между асимметричными и симметричными колебаниями составляла порядка 115 см^{-1}).

Имеется ряд публикаций о применении оксихинолиновых комплексных соединений лантаноидов в качестве люминофоров в светоизлучающих устройствах. Так, 8-оксихинолиноват эрбия(III) обладает инфракрасной эмиссией и применяется в качестве эмиссионного и электротранспортного материала в OLED устройствах [15-18].

В работе [19] были исследованы люминесцентные свойства комплексных соединений иттербия(III) с 8-оксихинолином: максимум эмиссии наблюдался при 980 нм, что связано с переходом ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$.

Исследование группы авторов [20] показывает, что интенсивность люминесценции хинолинатных комплексов эрбия сильно зависит от природы растворителя и лигандов. Фотолюминесценция ослабевает под действием молекул воды, органических растворителей или кислотных остатков. Также было отмечено, что электролюминесценция данных комплексов в значительной мере слабее фотолюминесценции аналогичных соединений.

В последнее время все большее число исследователей проявляют большой интерес к люминесцирующим координационным соединениям лантаноидов с рядом ароматических карбоновых кислот [21-28]. Применение карбоновых кислот в качестве лигандов позволяет получать люминесцирующие координационные соединения лантаноидов, обладающие высокими показателями термической и фотостабильности, что выгодно их отличает от более распространённых β -дикетонатных комплексов [29]. Кроме того бензольное кольцо ароматических карбоновых кислот находясь в сопряжении с карбоксильной группой, является эффективно поглощающим хромофором, при этом будет происходить эффективная передача энергии возбуждения с лиганда на ион лантаноида [24].

Существует взаимосвязь между строением комплексного соединения и спектрами испускания иона металла, показанная в работе [23] на примере карбоксилатов европия(III). Было установлено, что спектры испускания комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами зависят от координационного числа и типа симметрии. Например, два пика, соответствующие переходу ${}^5D_0 - {}^7F_0$, и большой ряд пиков, относящихся к ${}^5D_0 - {}^7F_{1,2}$ переходам, говорят о двух совершенно различных состояниях европия. В случае, если полосы ${}^5D_0 - {}^7F_{1,2}$ уширены и имеют плохое разрешение, можно говорить о полимерной природе

координационного соединения. Однако, нужно отметить тот факт, что для более глубоких выводов, касающихся взаимосвязи между строением и люминесцентными свойствами комплексов лантаноидов, нужны более обширные данные и детальный анализ полученной информации.

Известно, чтобы получить высокоэффективные люминесцирующие соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами, необходимо, чтобы выбранный лиганд имел высокие коэффициенты экстинкции и эффективную передачу энергии с синглетного на триплетный уровень [30]. Нужно отметить, что при переносе энергии с возбужденного триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида, на эффективность данного процесса и выход люминесценции будут влиять целый ряд факторов: энергия триплетного уровня лиганда, строение лиганда (наличие электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, а также их взаимное расположение в молекуле лиганда), механизмы тушения и прочее. По данным исследователей в данной работе триплетный уровень лигандов изменялся от 18500 см^{-1} до 27000 см^{-1} , при этом взаимное расстояние между донором электронов и акцептором в молекуле практически не изменялось. Впервые было установлено, что для эффективной передачи энергии с триплетного уровня лиганда на излучательный уровень металла разность энергии между ними носит в каждом конкретном случае своё оптимальное значение. Авторы показали, что для ароматических карбоксилатов тербия(III), оптимальное значение разницы триплетного уровня лиганда и резонансного уровня металла составило порядка 1800 см^{-1} . Для соединений европия(III) такой закономерности обнаружить не удалось. Выявленная закономерность называется правилом Латва: для европия(III) оптимальный диапазон разности энергий триплетного уровня лиганда и излучательного металла составляет $2500 < \Delta E(\pi-\pi^* - {}^5D_0) < 3500 \text{ см}^{-1}$, а для тербия(III) $2500 < \Delta E(\pi-\pi^* - {}^5D_0) < 400 \text{ см}^{-1}$ [30]. Необходимо отметить, что наблюдения авторов носят лишь эмпирический характер и не всегда строго соблюдаются.

В работе [31] показано, что для комплексов лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами наиболее эффективным внутренним перенос становится, когда разность между триплетным и синглетным уровнем лиганда составляет порядка 5000 см^{-1} .

В работе [25] описаны спектральные свойства комплексов Nd^{3+} и Yb^{3+} с N-алкилзамещенными 2-аминобензойными кислотами и показана связь интенсивности люминесценции со строением лигандов.

По спектрам фосфоресценции N-алкилзамещенных 2-аминобензоатов Gd^{3+} , записанных при температуре жидкого азота (77K), у выбранных лигандов энергии триплетных уровней (рис. 1) имеют значения выше излучающих уровней соответствующих ионов лантаноидов ${}^4F_{3/2} \text{ Nd}^{3+}$ и ${}^2F_{5/2} \text{ Yb}^{3+}$. В связи с этим внутримолекулярный перенос энергии с возбужденного лиганда на ионы данных лантаноидов становится принципиально возможен.

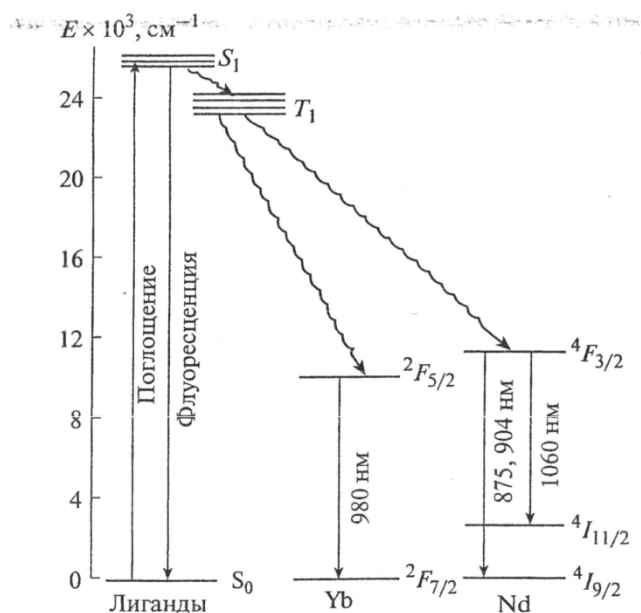


Рисунок 1 – Схема энергетических состояний триплетных уровней лигандов и излучающих уровней Nd^{3+} и Yb^{3+} [25]

В зависимости от природы выбранных лигандов наблюдается различное соотношение интенсивностей максимумов в комплексах неодима(III). Например, в комплексных соединениях Nd^{3+} с органическими красителями и β -дикетонами в спектрах люминесценции наивысшую интенсивность будет иметь полоса с $\lambda_{\text{max}}=1060$ нм, при этом полоса при 904 нм будет иметь большую интенсивность, нежели полоса при 875 нм. Это объясняется иным строением координационного полиэдра, в состав которого входит атом азота, который образует связь с углеводородным радикалом различной длины.

В исследуемых комплексных соединениях, как и в комплексах лантаноидов с различными β -дикетонами [1], по мере удлинения длины цепочки заместителя у атома азота, приводящей к увеличению гидрофобности лигандов, происходит значительное возрастание интенсивности люминесценции.

В работе [26] исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с 2,4-диметоксибензойной кислотой. Как известно [24] для определения триплетных уровней большинства органических лигандов используются спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III). Это связано с тем, что ближайший внутренний терм иона Gd^{3+} лежит в УФ области (разница триплетного уровня лиганда и резонансного уровня металла составляет не менее 8000 см^{-1}) и в связи с этим спектр фосфоресценции будет соответствовать переходу молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня на основной синглетный. По данным спектра фосфоресценции комплекса гадолиния был найден триплетный уровень лиганда (аниона 2,4-диметоксибензойной кислоты), который составил 21000 см^{-1} . Чтобы передача энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень иона лантаноида(III) была наиболее эффективной и полной (что, в свою очередь, повышает интенсивность люминесценции координационного соединения), необходимо, чтобы разница энергии между триплетным

уровнем органического лиганда и излучающим уровнем лантаноида(III) лежала в диапазоне 1800-3500 см^{-1} [30]. По взаимному расположению излучающих уровней лантаноидов и триплетного уровня аниона 2,4-диметоксибензойной кислоты было высказано предположение, что для тербия(III) ожидается наибольшая интенсивность люминесценции, что и было подтверждено экспериментально.

Влияние заместителя на положение триплетного уровня и интенсивность люминесценции было показано авторами на примере монохлорбензойных кислот [32]. Хлор обладает индуктивным эффектом, являясь сильным донором электронной плотности, повышая при этом значение энергии $\pi\text{-}\pi^*$ перехода. Когда атом хлора, обладающий электронно-донорными свойствами, отдает электронную плотность на ароматическое кольцо, происходит стабилизация энергетического состояния и других заместителей, в частности, карбоксильной группы. Наиболее заметным эффект, связанный с понижением энергии, наблюдается в случае заместителей, находящихся в *орто*- и *пара*-положении: так энергия триплетного состояния для пара-хлорбензойной кислоты понижается до $T_1 \approx 24000 \text{ см}^{-1}$, а для мета-хлорбензойной кислоты $T_1 \approx 25500 \text{ см}^{-1}$. В случае, когда атом хлора находится в орто- положении, наблюдается повышение энергии триплетного состояния о-хлорбензойной кислоты до $T_1 \approx 26500 \text{ см}^{-1}$, что связано с влиянием стерического фактора – слишком близким расположением донора электронов (атома хлора) по отношению к акцептору электронов (карбоксильной группе). В комплексных соединениях Eu^{3+} с пара-хлорбензойной кислотой, имеющей наименьшее значение триплетного уровня, интенсивность люминесценции иона европия(III) в комплексных соединениях будет увеличиваться в ряду $\text{Eu}((4\text{-ClBenz})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}((3\text{-ClBenz})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}((2\text{-ClBenz})_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ при соотношении 10:6:2.

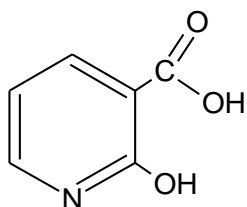
В координационные соединения европия(III) с 2-хлор-5-нитробензойной кислотой [33], ион Eu^{3+} координируется с пятью

молекулами лиганда и двумя молекулами воды, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. Координация лигандов происходит по атомам кислорода карбоксильных групп, для которых наблюдается монодентатная мостиковая и бидентатно-мостиковая координация. Полученное соединение обладает интенсивной люминесценцией: квантовый выход 1 %, время люминесценции 0,307 мс. Также было синтезировано комплексное соединение тербия(III), имеющие время люминесценции 1,1 мс и квантовый выход 3,7 %. В растворах, содержащих одинаковое число молей

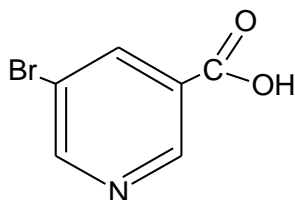
2-хлор-5-нитробензойной кислоты с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , квантовый выход соответственно составлял 0,5 % и 3,3 %.

Большое число люминесцирующих ароматических карбоксилатов лантаноидов находит практическое применение в создании органических светодиодов. Так на основе ацетилсалицилатов тербия были созданы OLED устройства состава ITO/PVK/PVB:PBD:(Tb(AcetSal)₃)/PBD/Alq₃/Al и ITO/PVK/PVB:PBD:(Tb(AcetSal)₃)/PBD/Al [29]. В случае второго устройства наблюдалась хорошее зеленое свечение, характерное для иона Tb^{3+} , с максимумом яркости 4,0 кд/м² при 22 В. Яркая зеленая люминесценция также наблюдалась и для салицилатно-фенантролинового комплекса в системе ITO/PVK/(Tb(2-AcBenz)₃Phen)/Al [34] и гексадецилфталатного комплекса в системе ITO/PPV/PVK:(Tb(C₁₆FtalH)₃):PBD/Alq₃/Al с максимальной яркостью 74 кд/м² при 18 В [35]. Также довольно высокой яркостью эмиссии (152 кд/м² при 24 В) обладает система ITO/PPV/PVK:(Tb(C₁₄FtalH)₃Phen):PBD/Alq₃/Al на основе монотетрадецилфталатфенантролинового комплекса [36]. Спектр электролюминесценции при этом совпал со спектром фотолюминесценции соответствующей наиболее эффективному переходу $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$ при 454 нм и шириной линии менее 10 нм.

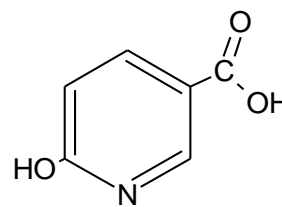
В работах [37-39] проводились исследования комплексных соединений с производными никотиновой (3-пиридинкарбоновой) кислоты:



2-гидроксиникотиновая
кислота (2-OHNicH)

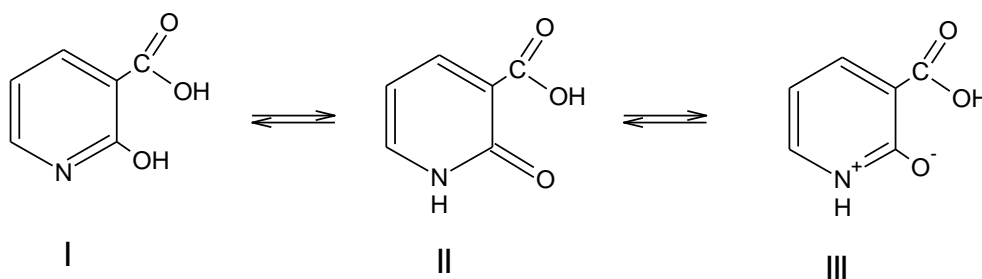


5-бромникотиновая
кислота (BrNicH)



6-гидроксиникотиновая
кислота (6-OHNicH)

В результате таутомерных превращений в растворе гидроксиникотиновых кислот возможно депротонирование гидроксильной группы, приводящей к следующим типам равновесий в зависимости от кислотности среды:



В работе [37] получены комплексные соединения 6-гидроксиникотиновой кислоты (6-OHNicH) с рядом лантаноидов (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}), имеющие полимерную цепочечную структуру $\{[Ln(6-OHNic)_2(H_2O)_5] \cdot 6-OHNic \cdot H_2O\}_n$. Ионы лантаноидов в данном случае имеют координационное число равное восьми (рис. 2). При этом в цепи один из лигандов имеет дентатность равную трём и выступает в качестве мостика. Хотя авторы и привели спектры люминесценции, однако данных по интенсивности временам люминесценции не указали.

При этом наличие в спектрах люминесценции полос излучения лиганда наряду с люминесценцией ионов лантаноидов, может говорить о малоэффективном процессе переноса энергии с триплетного уровня лиганда на ион лантаноида(III).

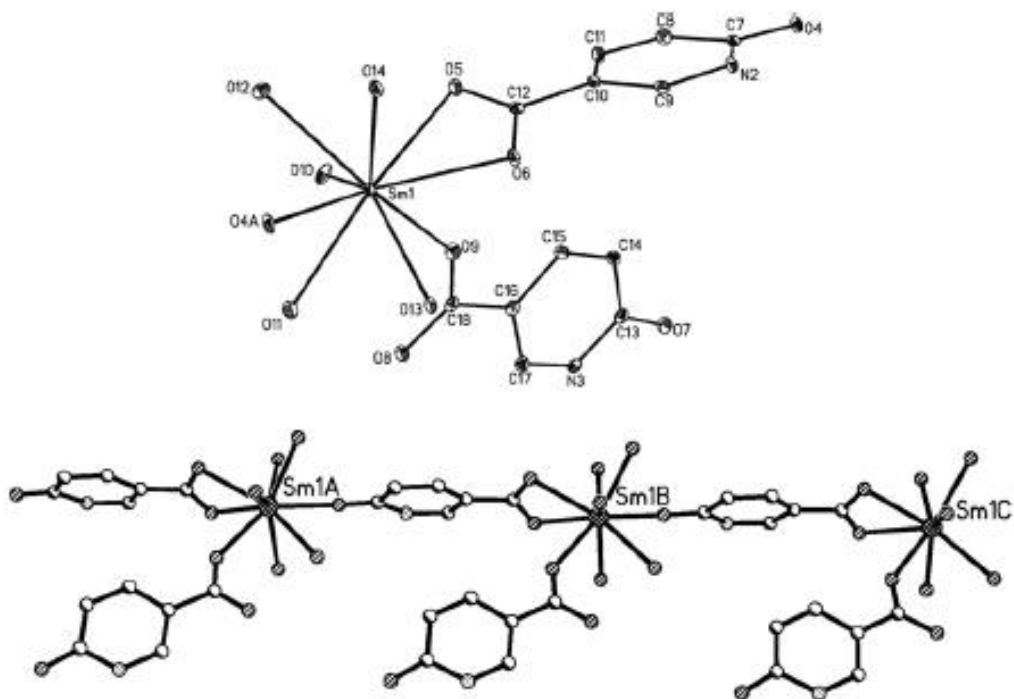


Рисунок 2 – Структура комплекса $\{[Ln(6-OHNicH)_2(H_2O)_5] \cdot 6-OHNic \cdot H_2O\}_n$

По данным исследования [39] комплексы 2-гидроксиникотиновой кислоты (2-OHNicH) с Tb^{3+} и Eu^{3+} отвечают формуле $[Ln(2-OHNic)_3(H_2O)] \cdot nH_2O$, где $n=1,75$ для комплексного соединения Tb^{3+} и $n=1,25$ для соединения с Eu^{3+} . Оба соединения имеют одинаковую структуру, где координационное число у обоих металлов равно восьми. Данные лиганды образуют внутрикомплексное соединение с ионом лантаноида(III) за счет атомов кислорода ионизированной карбоксильной и гидроксильной групп. При этом один из лигандов имеет бидентатно-мостиковый тип координации карбоксильной группы, а у двух других она монодентатна (рис. 3).

Также были исследованы комплексы с ионами Tm^{3+} , Er^{3+} и Gd^{3+} . Данные соединения имеют схожие ИК-спектры поглощения, также нет существенного различия и в строении координационного узла. В спектрах люминесценции соединения $[Gd(2-OHNicH)_3(H_2O)] \cdot 6H_2O$ записанного при температуре жидкого гелия (10 К), присутствует пара полос испускания, различный вид которых авторы объясняют либо наличием разных таутомерных форм кислоты, либо тонкой колебательной структурой спектра.

Также были определены значения триплетных уровней лигандов, которые составили 21053 см^{-1} и 19724 см^{-1} (рис. 4). Они относятся к таутомерным структурам II и III 2-гидроксиникотиновой кислоты, приведенным выше.

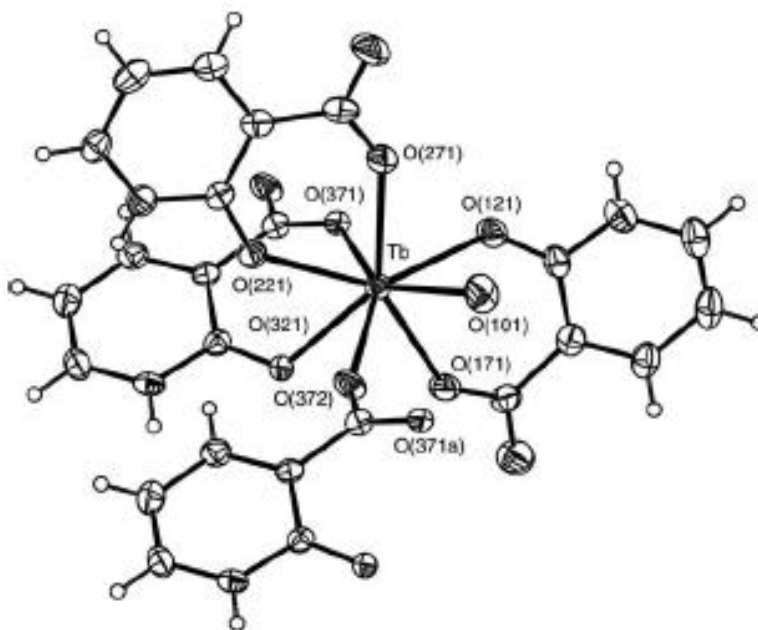


Рисунок 3 – Строение координационного узла $[\text{Tb}(2\text{-OHNicH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$

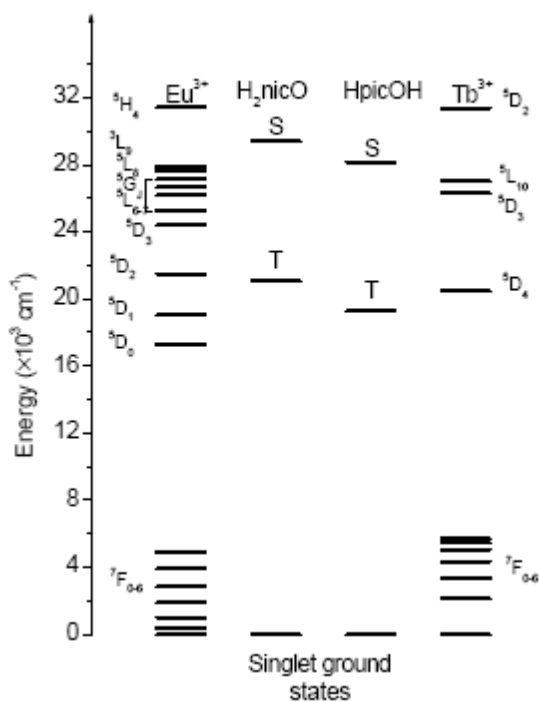


Рисунок 4 – Термы штарковской структуры ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} и таутомеров 2-гидроксиникотиновой кислоты (2-OHNicH)

5-Бромникотиновая кислота (BrNicH) образует с самарием(III) соединение состава $[\text{Sm}(\text{BrNic})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, имеющие биядерное строение [38] (рис. 5). Комплекс тербия(III) $\{[\text{Tb}(\text{BrNic})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ имеет полимерную структуру. Как можно заметить из рисунков 5 и 6 (атомы водорода для простоты не показаны), удаление из внутренней координационной сферы комплексного соединения одной молекулы координированной воды приводит к образованию димеров различного строения.

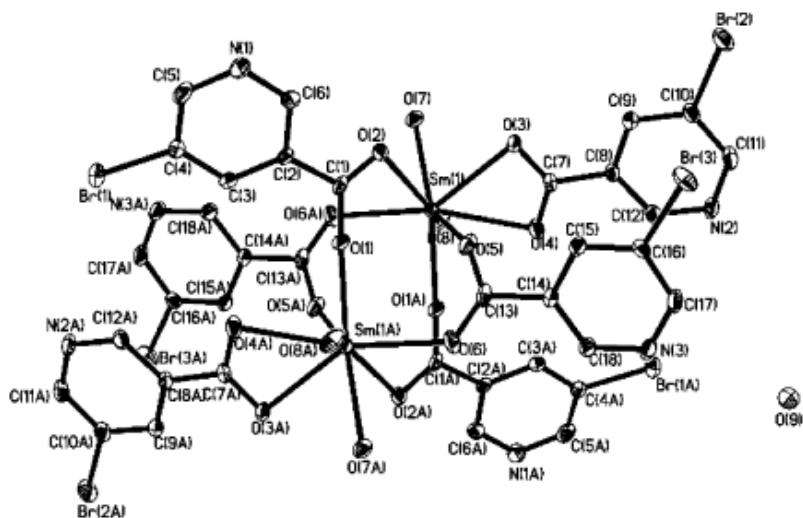


Рисунок 5 – Структура координационного соединения $[\text{Sm}(\text{BrNic})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

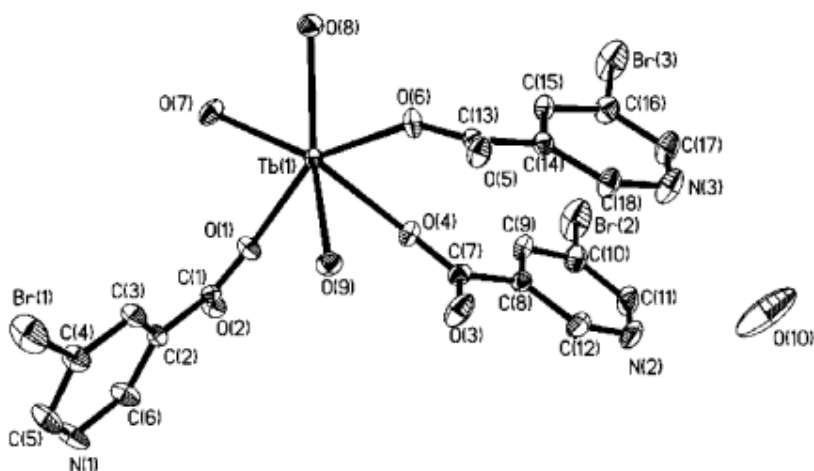


Рисунок 6 – Структура координационного соединения $\{[\text{Tb}(\text{5BrNic})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}\}_\infty$

Лиганды координируют с ионами лантаноидов(III) через карбоксильные группы, имеющие бидентатную или бидентатно-мостиковую координацию, а пиридиновый атом азота при этом в координации не участвует. Как и в большинстве случаев здесь координационное число у ионов лантаноидов равно восьми. Все комплексные соединения имеют интенсивную люминесценцию, характерную для используемых ионов лантаноидов, однако время и интенсивность люминесценции определены не были, хотя и был определен триплетный уровень лиганда равный 24330 см^{-1} .

Комплексное соединение европия(III) с 2-пиразинкарбоновой кислотой (pyrazH) по данным рентгеноструктурного анализа имеет полимерное строение, отвечающие формуле $[\text{Eu}(\text{pyraz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ [40] (рис. 7). Длины связей в Å: Eu–O(5) 2,382 (2), Eu–O(4) 2,390 (2), Eu–O(3) 2,398 (2), Eu–O(1) 2,417 (2), Eu–O(7) 2,441 (2), Eu–O(8) 2,451 (2), Eu–N(1) 2,633 (2), Eu–N(5) 2,675 (2), Eu–N(3) 2,720 (2).

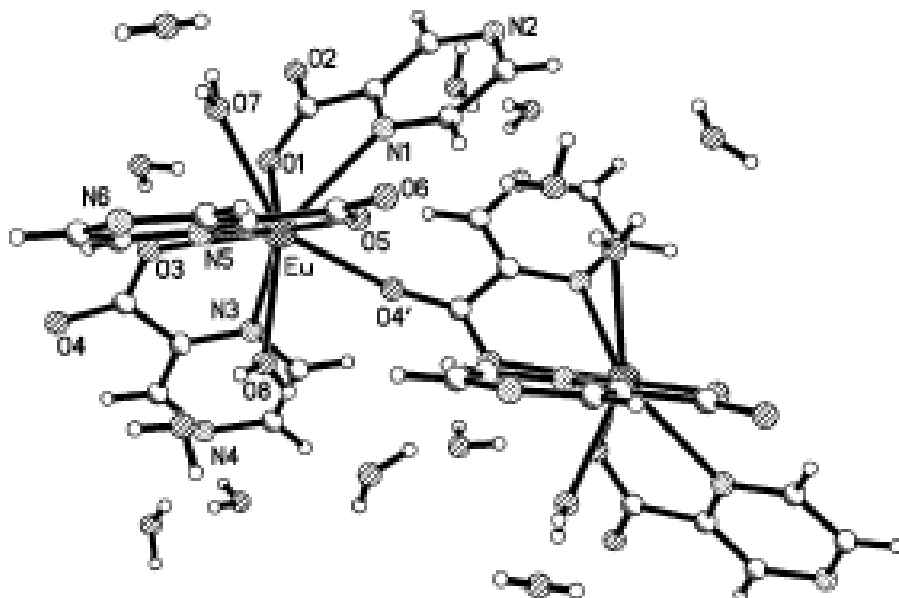


Рисунок 7 – Структура комплекса $[\text{Eu}(\text{pyraz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$

Координация происходит по трем парам атомов кислорода и азота, при этом в координации участвует лишь один атом азота в четвертом положении. Через карбоксильную группу координация проходит по бидентатно-мостиковому механизму, причем два лиганда монодентатны, а третий тридентатен. В координации участвует пара молекул воды через атомы кислорода непосредственно с ионом лантаноида. Ион европия(III) в данном соединении имеет координационное число равное девяти.

Дегидратация комплекса начинается при нагревании свыше 110 °С, а в области 280-300 °С происходит термическая деструкция комплекса. При температуре жидкого азота были записаны спектры флуоресценции комплекса с Gd^{3+} и определен триплетный уровень лиганда (24000 см^{-1}). Для сравнения люминесцентных характеристик соединений были синтезированы соответствующие бензоаты ($T_1 \approx 21250\text{ см}^{-1}$) лантаноидов. По сравнению с соответствующими бензоатами, относительная интенсивность люминесценции комплексов Tb^{3+} и Eu^{3+} с Нпураз почти в десять раз ниже. Это связано с более оптимальной разницей энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида в случае бензоатов ($\Delta(T_1-^5D_0) = 3950\text{ см}^{-1}$), по сравнению с 2-пиразинкарбоксилатами ($\Delta(T_1-^5D_0) = 7000\text{ см}^{-1}$).

Имеются работы [41-44] посвященные исследованию координационных соединений некоторых лантаноидов (III) с производными пиридиндикарбоновой-2,6 кислоты. Было получено координационное соединение, отвечающее формуле $Tb(2,6-Dpir)_3 \cdot 11,5H_2O$, которое согласно данным рентгеноструктурного анализа имеет островную структуру (рис. 8).

Ввиду высокой дентатности лигандов координация молекулы воды во внутренней сфере комплексного соединения затруднена. Координационное число Tb^{3+} равно 9. Спектры возбуждения растворов координационных соединений Gd^{3+} и Tb^{3+} имеют максимум поглощения при 293 нм. По

спектрам флуоресценции гадолиниевых комплексов был определен триплетный уровень равный 20477 см^{-1} .

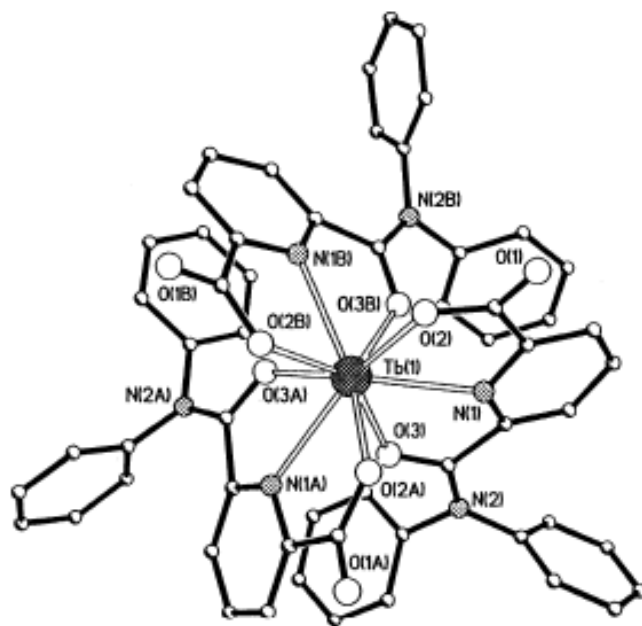


Рисунок 8 – Структура комплексного соединения $\text{Tb}(\text{2,6-Dpir})_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$

Все описанные соединения имеют одинаковый характер смещения полос в ИК-спектрах полученных комплексов, что может говорить об одинаковом координационном узле для этих соединений $\text{Tb}(\text{2,6-Dpir})_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$. Данные соединения обладают довольно высокой интенсивностью люминесценции. Это объясняется тем, что координация через атом азота способствует более эффективной передаче энергии, при этом одна молекула лиганда образует два жестких металлоцикла, а также отсутствуют молекулы координированной воды (ввиду большой дентатности лиганда).

Согласно данным [27] авторами были получены комплексные соединения Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой (PhdicH_2), имеющие общую формулу $\text{Ln}_2(\text{Phdic})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9).

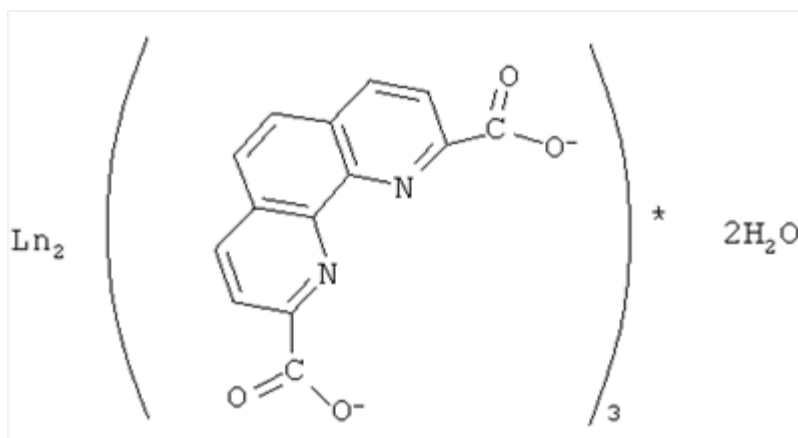


Рисунок 9 – Структурная формула комплексных соединений 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с рядом лантаноидов (где Ln = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺)

Указанные соединения имеют высокую интенсивность люминесценции и значительную термическую устойчивость до 400 °С. В ИК-спектрах координационных соединений отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1738 см⁻¹, при этом наблюдается появление полос поглощения депротонированной карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при 1638 и 1368 см⁻¹ соответственно, что свидетельствует об участии обеих карбоксильных групп в координации с ионом металла. Полученные координационные соединения обладают интенсивной люминесценцией в видимой области.

Авторами [28] были получены комплексные соединения Sm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ с 2-ацетилбензойной кислотой из водных растворов лиганда и соли лантаноида, взятых в отношении M:L=1:3 при pH=6. Для установления типа координации лиганда с ионами лантаноидов был проведен анализ ИК спектров лиганда и синтезированных координационных соединений. В ИК спектрах полученных веществ исчезает полоса поглощения неионизированной карбоксильной группы, при этом наблюдается появление полос поглощения депротонированной карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при 1693 и 1553 см⁻¹ соответственно. По разнице частот асимметричного и симметричного валентных колебаний депротонированной

карбоксовой группы в комплексных соединениях, составляющей 143 см^{-1} , была установлена бидентатная координация карбоксовой группы с ионом металла. Полученные комплексные соединения люминесцируют в видимой области спектра, свечение люминесценции при этом характерно для соответствующего иона лантаноида, а отсутствие люминесценции 2-ацетилбензойной кислоты свидетельствует о хорошем перераспределении излучения на ион металла.

Большое число работ различных авторов посвящено синтезу смешаннолигандных комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами и молекулами, выполняющими роль нейтральных лигандов – ароматическими дииминами (о-фенантролин, 2,2'-дипиридил, неocupроин, батocupроин и другие). При введении нейтрального лиганда происходит изменение люминесцентных характеристик комплексных соединений. Особенно положительный эффект, способствующий увеличению интенсивности люминесценции от их введения, можно наблюдать для тех комплексов, в которых T_1 уровни связывающих лигандов значительно больше (4000 см^{-1}) резонансного уровня лантаноида. Механизм этот связан с триплет-триплетным переносом энергии с основного возбужденного уровня лиганда на нейтральную органическую молекулу лиганда. При введении дополнительных лигандов создаются стерические факторы препятствующие координации тушащих люминесценцию молекул воды, а также за счет координационного насыщения ионов лантаноида. Однако, если энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантаноида будет весьма существенным, то это, напротив, будет снижать интенсивность люминесценции, так как передача энергии будет в данном случае неэффективна, о чем может говорить более низкие времена фосфоресценции для смешаннолигандных комплексов гадолиния(III) [45]. Введение нейтральных лигандов с более низким значением T_1 -уровней, чем резонансный уровень лантаноида, приводит к увеличению интенсивности

лишь за счет удаления молекул тушителя люминесценции. Однако, ввиду увеличения при этом вероятности безызлучательных переходов, это, как правило, приводит к значительному снижению выхода люминесценции комплексного соединения. [45].

Особенно заметно влияние дополнительных нейтральных лигандов в комплексных соединениях европия(III) и тербия(III), в частности, при введении молекулы 2,2'-дипиридила [46], что приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Для комплексов европия(III) механизм действия связан с тем, что T_1 -уровень 2,2'-дипиридила при 22800 см^{-1} имеет более высокое значение 5D_0 и 5D_1 , резонансных уровней европия. Увеличение интенсивности люминесценции будет происходить при оптимальной разнице триплетных уровней лиганда и резонансного уровня лантаноида. В случае с дополнительным лигандом это значение составляет порядка $1850\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ [30]. Например, разнолигандные комплексы тербия(III) с 2,2'-дипиридилом в качестве дополнительного лиганда, имеют оптимальное значение разницы энергии (резонансный уровень $Tb^{3+} = 20500\text{ см}^{-1}$, а триплетный уровень 2,2'-дипиридила равен 22800 см^{-1}) [45]. Поэтому применение 2,2'-дипиридила в качестве дополнительного лиганда в смешаннолигандных комплексах Tb^{3+} для улучшения их люминесцентных характеристик в последнее время применяется довольно широко [46].

Из анализа ряда работ, посвященных люминесценции смешаннолигандных комплексных соединений Tb^{3+} , можно сказать, что использование 2,2'-дипиридила более предпочтительнее чем о-фенантролина, так как согласно правилу Латва энергия триплетного уровня 2,2'-дипиридила более подходящая, нежели о-фенантролина, имеющего триплетный уровень 22100 см^{-1} , введение которого не должно приводить к увеличению интенсивности люминесценции. Однако, это не всегда так (что ещё раз подтверждается эмпирической зависимостью, отраженной в правиле Латва). Нельзя говорить, что передача энергии происходит за счет триплетных уровней лигандов просто «сверху вниз». Чтобы предсказывать

более точно и детально люминесцентные характеристики комплексных соединений лантаноидов, необходим детальный учёт многих факторов, таких как перекрывание орбиталей Ln^{3+} с гетероатомами лигандов, а также влияние неподеленных пар электронов.

1.2 Применение люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов в биологии и медицине

Биологические свойства комплексов лантаноидов изучены довольно тщательно [47-62]. Они не являются ни «металлами жизни», т.е. металлами абсолютно необходимыми для жизни, ни «металлами смерти» – сильнодействующими ядами. Интерес к ним в биологии связан с тем, что они способны замещать магний и кальций, так как имеют сходные ионные радиусы и химические свойства. В тоже время, было установлено, что некоторые ионы редкоземельных элементы могут вступать в различные физико-химические процессы в живых организмах, а их комплексные соединения использоваться в качестве противовоспалительных средств и антибактериальных препаратов [50-54].

В работе [50] были получены комплексы Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} с 3,5-диметоксибензойной кислотой и 1,10-фенантролином состава $[\text{Ln}(\text{3,5-MeOBenz})_3(\text{Phen})]_2$, исследованы их антибактериальное действие и люминесцентные свойства. Была показана эффективность комплексов против бактерий и грибов, таких как кишечная палочка, золотистый стафилококк и *Candida Albicans*.

В работе [51] исследованы комплексы лантаноидов с орто-метилбензойной кислотой состава $\text{Ln}_2(\text{o-MBA})_6(\text{Phen})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,1$) ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+}). Соединения состоят из двух видов биядерных молекул, в которых Ln^{3+} ион, связан с двумя атомами азота Phen и семи атомов кислорода карбоксилатных групп. Показано, что эти комплексы

проявляют лучшую антибактериальную способность против кишечной палочки и золотистого стафилококка, чем в соответствующий хлорид лантаноида или орто-метилбензойная кислота.

Авторами [53] синтезированы кинетически стабильные комплексные соединения тексафиринов (класс пентадентатных порфиринов) с лютецием(III). Эта система генерирует синглетный кислород (квантовый выход в воде 11 %, а в органических растворителях 20-30 %) и является эффективным сенсбилизатором для фотодинамической терапии рака, и в настоящее время находится на первом этапе клинических испытаний.

Показано [54], что лантаноиды являются эффективными блокаторами кальциевых потенциал-управляемых каналов клетки VGCC. Оказалось, что ионы лантаноидов(III) имеют большее сродство связывания с каналом, нежели Ca^{2+} .

Полиаминокарбоксилаты гадолиния(III) широко используются в качестве контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии [55-56].

В настоящий момент существует проблема определения различий между злокачественными и доброкачественными лимфоузлами, поскольку существующие методы визуальной диагностики опираются только на их размер и форму. Все эти проблемы привели к развитию такой отрасли МР-исследований, как МР-лимфография с использованием лимфотропных контрастных агентов [57-60]. Применение лимфотропных контрастных средств необходимо для того, чтобы добраться до каждого отдельного лимфоузла и получить высокий контраст между здоровой и метастатической тканью. Недавно был представлен еще один лимфотропный контрастный агент на основе гадолиния – гадофлюорин-М (Gadofluorine M), который позволяет обнаружить метастазы лимфоузлов в течение 60 минут после внутривенной инъекции [60].

Комплексные соединения лантаноидов, проявляющие характерные магнитные или люминесцентные свойства, позволяют легко обнаруживать

себя с помощью методов спектроскопии в живых объектах (магнитно-резонансная томография и оптические зонды и т.п.). Они с успехом применяются в неинвазивных методах исследования как можно меньше травмирующих окружающие ткани, требующиеся для исследования живых систем, например, диагностики и лечения рака [61-62].

1.3 Особенности координации f-металлов с функциональными группами карбоновых кислот

В карбоксильной группе кислоты с гидроксильной группой связана карбонильная группа, которая является в достаточной мере электроотрицательной и обладает сильным М-характером. При этом сильный полярный резонанс в депротонированной карбоксильной группе и индукционное влияние ацильного радикала R-C=O приводят к выравниванию зарядов на обоих атомах кислорода карбоксильной группы и обуславливают высокую кислотность по сравнению с насыщенными спиртами (рис. 10) [63]:

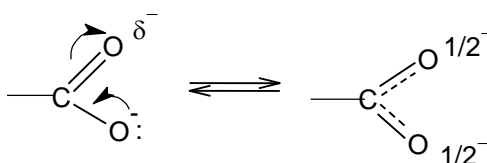


Рисунок 10 – Делокализации электронов двойной связи карбоксильной группы

У ароматических карбоновых кислот более выражены кислотные свойства по сравнению с алифатическими карбоновыми кислотами из-за влияния ароматического ядра. Если в кислоте присутствуют электроноакцепторные заместители в пара- и мета-положениях ароматического ядра, то происходит повышение кислотности, данные заместителю способствуют делокализации отрицательного заряда в анионе. Присутствие электронодонорных заместителей в пара-положении дает

противоположный эффект. И электроноакцепторные, и электронодонорные заместители в орто-положении увеличивают силу кислот (орто-эффект).

В замещенных бензойных кислотах наличие электроотрицательных заместителей приводит к повышению кислотных свойств по причине комбинированного влияния их индукционного эффекта и полярного сопряжения с ароматическим циклом. Так, влияние орто-гидроксигруппы на кислотность 2-гидроксибензойной кислоты включает в себя как пространственный эффект заместителя, так и наличие диполь-дипольных взаимодействий, а также образование внутримолекулярных водородных связей, приводящих к стабилизации аниона кислоты. В случае двухосновых карбоновых кислоты, например, фталевой кислоты, характеризующейся двумя константами кислотной диссоциации, её высокая кислотность на первой ступени диссоциации вызвана стабилизацией аниона за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Данный эффект будет влиять и на вторую константу депротонирования, снижая её значение по сравнению с первой. Взаимное электростатическое отталкивание отрицательных зарядов в образующимся дианионе также будет вносить вклад в снижение кислотности. При взаимном удалении карбоксильных групп в бензольном кольце друг относительно друга данные электронные эффекты будут ослабевать. В случае 2-гидроксибензойной кислоты кислотные свойства карбоксильной группы должны ослабевать из-за наличия в ароматическом кольце гидроксильной группы (заместитель 1-го рода). Однако, она сильнее бензойной кислоты: $pK_a = 2,98$ и $4,19$ соответственно. Это явление объясняется стабилизацией карбоксилат-аниона из-за образования внутримолекулярной водородной связи.

Карбоксильная группа ароматических кислот в электрохимических реакциях является электрохимически активной, однако её восстановление зависит от материала применяемого катода и состава электролита. Например, пентафторбензойная кислота может восстанавливаться до

пентафторбензилового спирта и других фторпроизводных. В случае проведения процесса восстановления в водно-этанольных растворах, добавляют порядка 20 % серной кислоты, при этом необходимо использовать свинцовые катоды (другие, более активные металлы, например медь, непригодны для восстановления кислоты) [70].

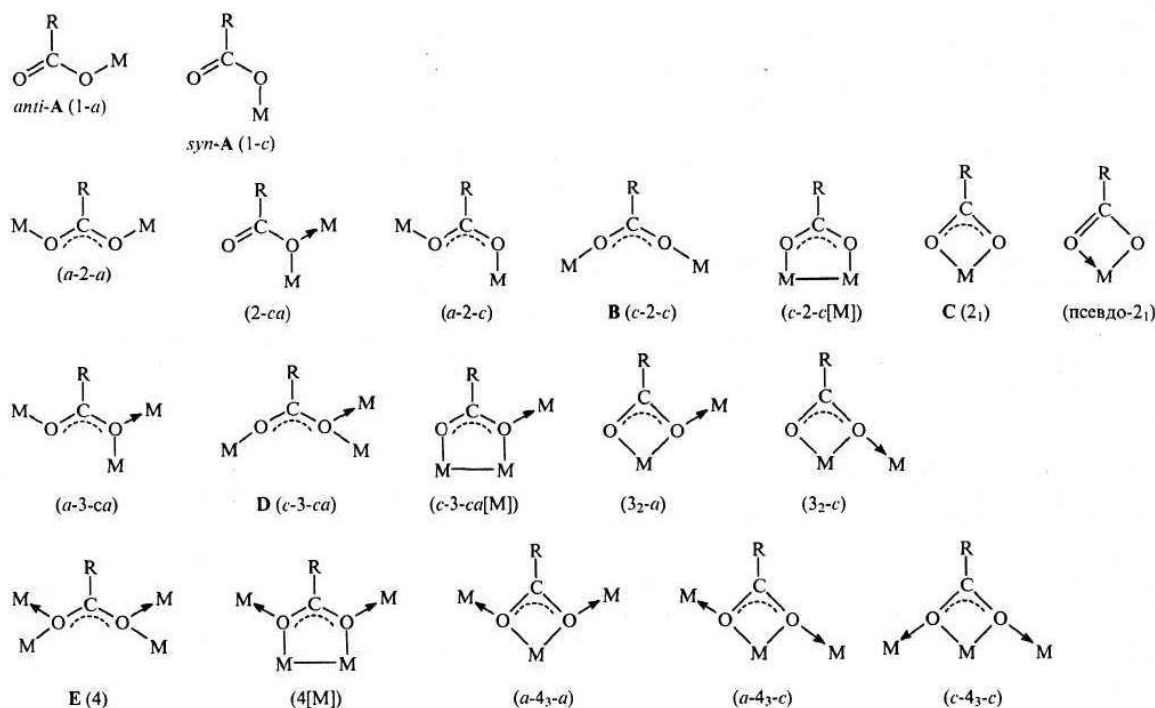
Участие функциональных групп в связывании металла определяется несколькими факторами:

1. Как хорошо данная функциональная группа способная вступать в конкурирующие реакции с другими соседними группами.

2. Как эффективно ионы металла могут конкурировать с ионами водорода с другими донорными атомами.

Анализируя константы диссоциации функциональных групп, можно частично ответить на первый вопрос. Чем ниже значение pK_a , тем больше вероятность образования донорным атомом новой связи металл-лиганд [64]. Однако, пользоваться только лишь одним этим критерием нельзя, так как очень часто изменение энтальпии при комплексообразовании, может являться лимитирующим фактором (показывает относительную термодинамическую устойчивость связей металл – лиганд и протон – лиганд) по отношению к изменению значений констант протонирования. Образование связи с низкой энтальпией возможно из-за стабилизации при благоприятных энтропийных факторах. Так как атомы азота аминогрупп имеют сильный электронодонорный характер и создают сильное поле лигандов, а также то, что атомы кислорода карбоксильной группы никогда не разделены более чем четырьмя атомами азота, возможно образование внутрикомплексного соединения (хелатный эффект) [65-66].

Карбоксильная группа имеет два центра координации и делокализованные электроны при кратной связи (рис. 10), что способствует целому ряду различных способов координации с ионами металлов. Различные типы координации, описанные в литературе [67-69], представлены на рис. 11.



В круглых скобках цифрой показана дентатность карбоксильной группы RCOO, индекс внизу означает количество атомов металла, в случае, если оно отлично от дентатности, [M] — наличие металлоцикла, буквами *a* и *c* показаны анти- и сим-расположения атомов металла)

Рисунок 11 - Способы координации карбоксильной группы

В литературе описаны металлокомплексы, имеющие олигомерное и полимерное строение, содержащие между каждой парой атомов металлов различное число карбоксильных мостиков. При этом тип координации зависит от целого ряда факторов: природы металла-комплексобразователя, присутствием в молекуле комплекса других конкурирующих лигандов (кислотных или электронейтральных), наличием катионов во внешней сфере, либо образование системы водородных связей.

В большинстве случаев, для комплексных соединений лантаноидов в твёрдом виде для карбоксильной группы характерна такая конфигурация, при которой происходит выравнивание электронной плотности на атомах кислорода (за исключением монодентатной координации). Для координационных соединений лантаноидов можно отметить следующие,

наиболее характерны типы координации карбоксильной группы: монодентатная (*anti-A(1-a)*, *anti-A(1-c)*), би- и тридентатно-циклическая (3_2-c , 3_2-a , $C(2_1)$), три- и тетрадентатно-мостиковая ($a-3-ca$, $c-3-ca$), бидентатно-мостиковая ($a-2-a$, $c-2-c$, $a-2-c$) координации.

1.4 Механизмы люминесценции комплексных соединений лантаноидов

В природе существует огромное количество веществ, способных люминесцировать. По С.И. Вавилову, люминесценция – избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью примерно 10^{-10} секунд и больше [71]. Следовательно, под термином люминесценция, в простейшем случае, понимают свечение вещества, возникающее под действием энергии извне, при котором происходит переход молекулы из возбужденного состояния в основное [72-75, 87, 88]. Выделяют следующие виды люминесценции в зависимости от типа применяемого возбуждения:

- фотолюминесценция – возбуждение при поглощении электромагнитного излучения в оптической области (как правило коротковолновой) [76];

- электролюминесценция – возбуждение за счёт электрического тока;
- катодолюминесценция – возбуждение от потока катодных лучей или электронов;

- радиолюминесценция – возбуждение за счёт ионизирующего излучения;

- триболюминесценция – возникает при раздавливании, раскалывании или растирании люминофоров;

- катодолюминесценция – калильное свечение;

- термолюминесценция – появляется по причине увеличения температуры после предварительного возбуждения при более низкой

температуре (часто используется термин - термостимулированная люминесценция) [77];

– сонолюминесценция – люминесценция, вызванная звуком высокой частоты;

– хемилюминесценция – возникает за счет протекания химических реакций;

– биолюминесценция – способность живых организмов светиться, достигаемая самостоятельно или с помощью симбионтов [78-79].

По продолжительности свечения после прекращения возбуждения люминесценцию подразделяют на флуоресценцию ($10^{-9} - 10^{-7}$ с) и более длительное свечение – фосфоресценцию ($10^{-4} - 10^2$ с).

Мерой эффективности люминесценции веществ является время и квантовый выход (относительный, абсолютный) люминесценции. Время люминесценции – это время, необходимое для уменьшения интенсивности полосы люминесценции в n раз (в случае экспоненциальной зависимости интенсивности люминесценции от времени $n=e=2,718$). Квантовый выход люминесценции определяется как отношение числа излучённых квантов к числу поглощённых [80]:

$$\varphi = \frac{N_i}{N_p} \quad (1)$$

где N_i – число излученных квантов; N_p – число поглощенных квантов.

Интенсивность флуоресценции зависит от количества поглощенной при возбуждении световой энергии и квантового выхода. Чем больше квантовый выход, тем больше интенсивность флуоресценции при одинаковом количестве поглощенной энергии E_n . Однако на практике приходится иметь дело с относительным квантовым выходом люминесценции, который пропорционален абсолютному квантовому выходу и оценивается по измеряемой величине интенсивности люминесценции.

Относительный квантовый выход измеряется относительно какого-либо стандарта при одинаковых условиях. Относительный квантовый выход всегда меньше абсолютного (теоретического) из-за неизбежных потерь энергии излучения как вследствие проявления различных видов тушения люминесценции, так и при ее экспериментальной регистрации.

При низких концентрациях люминесцирующего вещества интенсивность люминесценции I_n пропорциональна числу излучаемых квантов N_n :

$$I_n = k_n N_n = k_n \phi_{\text{кв}} N_n, \quad (2)$$

где k_n – коэффициент пропорциональности; $\phi_{\text{кв}}$ – квантовый выход люминесценции.

При передаче энергии в молекуле неизбежны её потери из-за ряда факторов, т.е. будут происходить эффекты тушения люминесценции, соответственно снижая её выход. Под тушением люминесценции понимают любой процесс физической или химической природы, который приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. К их числу относятся все процессы, сопровождающиеся безызлучательными потерями молекулой избыточной энергии, полученной ею при возбуждении. Такие процессы могут иметь в своей основе различную природу. Это и внутреннее тушение вследствие внутримолекулярных взаимодействий, и внешнее, которое может происходить при межмолекулярном взаимодействии с молекулами посторонних веществ, присутствующих в растворе. Известны также температурное тушение (при повышении температуры), концентрационное тушение (при значительном увеличении концентрации люминесцирующего вещества) и тушение растворителем.

В наиболее общем случае внешнего тушения примесями выделяют, в основном, два вида, условно называемых статическим (I рода) и динамическим (II рода). В случае статического тушения люминесценции

идёт взаимодействие постороннего вещества с невозбужденными молекулами активируемого соединения (люминофора), образуя новые химические соединения, которые либо вообще не люминесцируют, либо их люминесценция наблюдается уже в другой спектральной области и имеет иные квантовые выходы.

Для случая динамического тушения люминесценции характерно взаимодействие постороннего вещества с возбужденными молекулами, приводящие к образованию продуктов неспособных к люминесценции, что неизбежно приводит к уменьшению числа центров свечения и интенсивности люминесценции.

Иногда имеет место так называемый эффект внутреннего фильтра – уменьшение относительного выхода люминесценции, обусловленное частичным поглощением возбуждающего или испускаемого излучения (или того и другого одновременно) молекулами растворенных веществ и растворителя.

Важное значение имеет концентрационное тушение (или самотушение) люминесцирующего вещества. Линейная зависимость $I_n=f(c)$ соблюдается только при очень малых концентрациях люминесцирующего вещества (в среднем 10^{-5} – 10^{-8} моль·л⁻¹) и при увеличении концентрации линейная зависимость нарушается вследствие самопоглощения излучения раствором люминесцирующего вещества, а при достижении пороговой концентрации ($\sim 10^{-4}$ моль·л⁻¹) при дальнейшем ее увеличении интенсивность люминесценции даже может уменьшиться. Причины наблюдаемого концентрационного эффекта могут быть как физическими (реабсорбция люминесцирующего излучения), так и химическими, например, образование нелюминесцирующих ассоциатов.

На тушение люминесценции влияет как структура самого вещества, так и различные внешние факторы. Максимальным время люминесценции может быть лишь в идеальных условиях – когда расстояние между атомами велико (разряженный газ) и время между соударениями атомов будет превышать

время возбужденного состояния атомов. В этом случае выход люминесценции будет равен единице. Чем выше плотность вещества, тем выше будет вероятность потери энергии за счет соударений атомов и перехода энергии в кинетическую, либо колебательно-вращательную энергию молекул, что в конечном итоге будет способствовать установлению теплового равновесия. В конденсированных фазах безызлучательные переходы электронной энергии между соседними атомами будут ещё более вероятны. Данные процессы способны уменьшить выход люминесценции практически до нуля. Поэтому можно говорить лишь об определенных классах люминесцирующих веществ, обладающих сравнительно высокими выходами люминесценции, характерных для конкретных условий [81, 90].

Нужно отметить, что на безызлучательную дезактивацию люминесценции также влияет и энергия колебания молекул, окружающих ион лантаноида – чем она ниже, тем ниже будет вероятность такой дезактивации. Наглядно это можно продемонстрировать на примере связи кислород-водород ($\nu_{\text{O-H}}$ около 3650 см^{-1}) и кислород-дейтерий ($\nu_{\text{O-D}}$ порядка 2200 см^{-1}) (рис. 12). Как видно наибольший вклад в процессы безызлучательной дезактивации будет оказывать связь O–H, обладающая большой энергией и высокой подвижностью (за счет меньшего радиуса и массы водорода, чем у дейтерия). Однако в побочных процессах передачи энергии, ведущих к снижению люминесценции могут участвовать и другие группы атомов, например, колебания N–H (ν_s $3300\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$) и C–H (ν_s $2900\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$), хотя их действие будет несколько ниже чем у рассмотренного выше случая.

В настоящее время известно огромное число органических веществ, обладающих собственной люминесценцией, которую можно применять для анализа в аналитических целях. Практически все органические соединения, не люминесцирующие при обычных условиях, можно перевести в люминесцирующие при охлаждении до сверхнизких температур (как правило температуры жидкого азота, либо гелия), межфазовых взаимодействий этих

соединений (адсорбции или абсорбции), а также различных химических превращений [82].

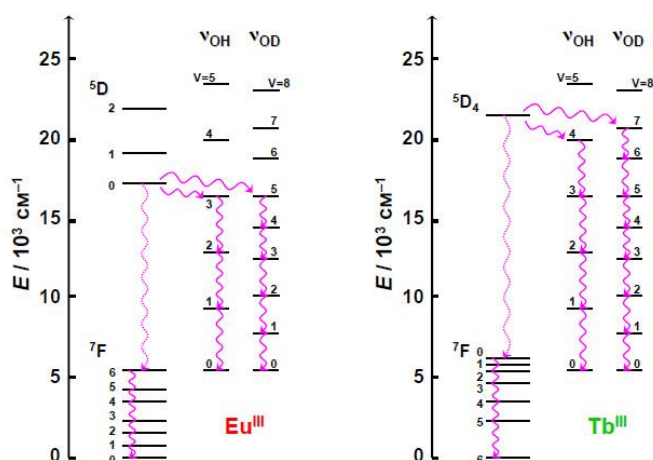


Рисунок 12 – Энергетическая диаграмма, возможной безызлучательной дезактивации ионов Eu³⁺ и Tb³⁺ через O–H и O–D колебаниям

Флуоресценция в растворе у неорганических веществ выражена слабее чем у органических, и количество их существенно меньше чем последних. К ним можно отнести соли лантаноидов, уранила, некоторые координационные соединения тяжелых металлов (Tl⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Te⁴⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, In³⁺), например, галогениды. Их собственная люминесценция крайне низкая, поэтому практического интереса для техники не представляет. Иная картина может наблюдаться после взаимодействия этих ионов с соответствующими реагентами, в результате чего новые соединения будут обладать интенсивной люминесценцией [83-86]. Чаще всего – это реакции комплексообразования, либо окислительно-восстановительные реакции. Вещества и реакции между ними, в результате которых происходит образование люминесцирующих соединений, называют люминесцентными. Преимущественно в качестве реагентов используют органические вещества, склонные к образованию комплексов с жесткой, плоской конфигурацией, при образовании которых происходит переход возбужденного n-π* в π-π* состояние, характеризующееся более интенсивной люминесценцией.

Люминесценция координационных соединений лантаноидов имеет целый ряд особенностей, определяющихся, главным образом, их электронным строением: ввиду эффекта экранирования f-f переходы в ионе лантаноидов происходят внутри одной и той же электронной конфигурации. В этом случае в нём отсутствуют какие-либо изменения орбитального углового и электрического дипольного момента. В связи с чем интенсивность f-f переходов мала из-за запрета по четности. Однако, он может быть частично снят при выполнении следующих условий [73]:

- взаимодействию с колебательными состояниями, меняющими симметрию иона лантаноида за счёт изменения геометрического окружения иона;

- J-J –смешивании;

- если происходит смешивание с электронными конфигурациями противоположной четности (например с электронными оболочками орбиталей используемых лигандов, при переносе заряда с электронными оболочками 5d-орбиталей) [92].

Но из-за эффекта экранирования 4f-орбиталей сила взаимодействия между ионами лантаноидов(III) и окружающими лигандами довольно незначительна, а степень перекрывания колебательных и электронных состояний также характеризуется низкими значениями. Поэтому, высокие квантовые выходы люминесценции не будут наблюдаться при прямом возбуждении иона лантаноида(III).

Излучение соединений лантаноидов чаще всего происходит с первого возбужденного терма самого низкого J-уровня на несколько J-уровней основного терма. Длина волны люминесценции зависит от энергетического зазора: для лантанидов середины ряда – это видимая область (зеленый цвет люминесценции тербия и красный – европия), соединения гадолиния (самый центр) излучают в УФ диапазоне, а соединения крайних лантанидов светятся в ближнем ИК.

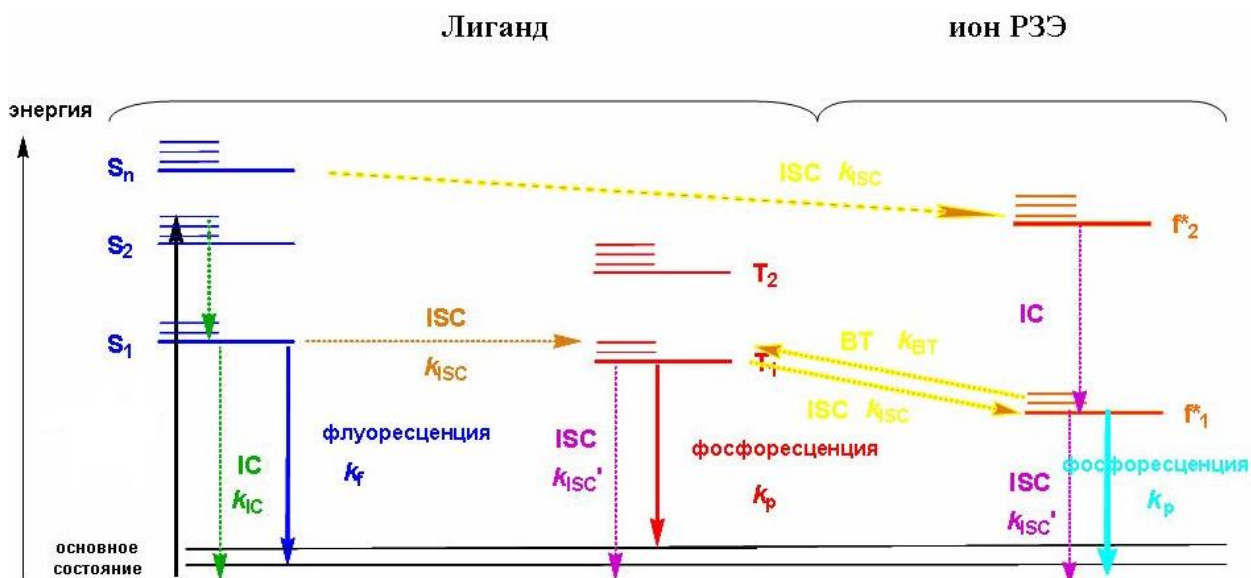
Для улучшения поглощения лантаноидов и увеличения квантовых выходов люминесценции используется так называемое не прямое возбуждение, также носящее название – "эффекта антенны". Впервые механизм фотолюминесценции комплексов лантаноидов был описан Вейсманом в 1942 году [87], согласно которой, первоначально идет поглощение фотона органической частью комплекса – лигандом, следующей стадий является перенос энергии с лиганда на излучающий уровень иона лантаноида(III). В дальнейшем его теория была развита и дополнена Ваном и Кросби [88-91].

Схема процесса люминесценции представлена на рисунке 13. Слева представлены процессы, происходящие в лиганде, а справа процессы, происходящие на уровнях лантанидов с которых происходит люминесценция.

В общем виде, процесс можно описать тремя стадиями:

- поглощение квантов света ближайшим окружением иона;
- перенос энергии с триплетного уровня лиганда (выступающего в роли антенны) на ион лантанида;
- испускание фотонов ионом лантаноида в виде характеристического излучения. Для ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} также возможна сенсбилизация люминесценции за счёт состояния с переносом заряда [93-94].

Хотя перенос энергии может осуществляться и с синглетного S_1 состояния лиганда на испускающий уровень ион лантаноида(III), но из-за довольно малого его времени жизни данный перенос практически не осуществим. Также процессы переноса энергии на ион лантаноида могут осуществляться за счет внутренних колебаний молекулы вещества.



S_{1-n} – возбужденное синглетное состояние, T_{1-2} – возбужденное триплетное состояние лиганда, k – соответствующие константы, IC - внутримолекулярный перенос энергии, ISC - интеркомбинационная конверсия, BT - обратный перенос энергии
 Рисунок 13 – Диаграмма основных путей переноса энергии в комплексных соединениях лантанидов(III)

Процессы, в результате которых перенос энергии идет с участием возбуждённого триплетного уровня ионизированного лиганда теоретически можно описать в рамках теории Джадда-Офелта [95-97], согласно которой, перенос энергии может осуществляться по трём основным механизмам:

- 1) диполь-мультипольный;
- 2) диполь-дипольный (или Декстера) [94, 98-99];
- 3) обменный (или Ферстера) [30].

В случае обменного механизма происходит двойной перенос электрона, следовательно, в данном случае должно присутствовать высокоэффективное перекрытие между орбиталями металла и лиганда. Если рассматривать диполь-дипольный механизм, то здесь будет происходить перекрытие дипольного момента, относящегося к триплетному уровню лиганда, с дипольным моментом электронной оболочки 4f-орбиталей (рис. 14). Так как в ионах лантаноидов присутствует экранирование 4f-

орбиталей, а также из-за того, что они образуют ионную связь с молекулой лиганда, то в большинстве случаев для описания переноса энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень лантаноида пользуются механизмом Декстера.

Механизм переноса энергии в системе лантаноид – органический лиганд включает ряд стадий. На первой стадии возбуждается синглетный уровень органической молекулы и затем под влиянием "тяжелого" атома лантаноида происходит интеркомбинационная конверсия энергии из ее синглетного возбужденного состояния в триплетное. В лиганде, на котором локализован возбужденный уровень, происходит релаксация до минимума энергии для самого нижнего из его возбужденных триплетных уровней. После этого энергия возбуждения передается на один из возбужденных энергетических уровней иона лантаноида. В возбужденном ионе Ln^{3+} происходит быстрая релаксация посредством внутренней конверсии на самый нижний из возбужденных энергетических уровней, отвечающих переходу f-f электронов, с которого и происходит излучение энергии.

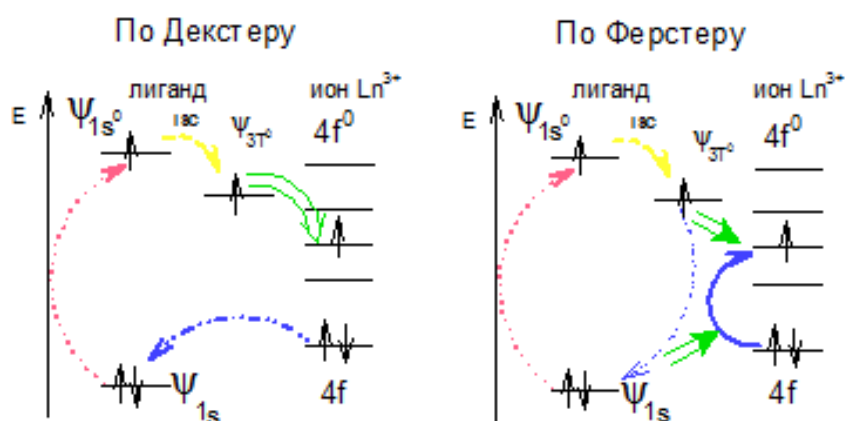


Рисунок 14 – Вероятный механизм передачи энергии с органического лиганда на ион лантаноида(III)

Таким образом, на увеличение интенсивности люминесценции ионов лантанидов будет влиять ряд факторов, таких как скорости переноса энергии на её различных стадиях (рис. 13). Однако здесь представлена упрощенная

схема, в которой не учитывается межмолекулярное взаимодействие (передача энергии на соседние атомы и молекулы растворителя и прочее). Нужно отметить, что не существует идеальной теоретической модели, способной предсказывать и полностью описать люминесцентные свойства всех координационных соединений. Поэтому как правило рассматривают упрощенную схему переноса энергии с синглетного уровня лиганда S_1 (лиганд) \rightarrow на триплетный уровень лиганда T_1 \rightarrow на излучающий уровень иона лантаноида Ln^{3+} . При этом должна присутствовать оптимизация процессов интеркомбинационной конверсии и внутримолекулярного переноса энергии, играющих в данном случае основную роль. Соответственно другие процессы, вносящие незначительный вклад в люминесцентные свойства комплексных соединений, не рассматривают.

Ван и Кросби, проанализировав эти данные, смогли разделить ионы лантаноидов на три группы по люминесцентным свойствам [73,107]:

1. Ионы, в которых отсутствуют электронные переходы в видимой и ближней ИК-областях спектра: к ним относятся ионы La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} . У иона La^{3+} отсутствуют 4f-электроны, у Lu^{3+} полностью заполнена 4f-оболочка, у Gd^{3+} излучающий уровень расположен значительно выше триплетных уровней большинства органических лигандов. В связи с этим, комплексные соединения данных лантаноидов используются для определения триплетного уровня лиганда по спектрам фосфоресценции соответствующего комплексного соединения.

2. Ко второй группе относят те ионы лантаноидов, в которых полученная энергия практически полностью затрачивается на безызлучательные переходы между близко расположенных друг от друга излучательных уровней (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+}). При этом помимо люминесценции ионов может наблюдаться также малоинтенсивная молекулярная флуоресценция и фосфоресценция. Их типичные спектры люминесценции представлены на рис. 15.

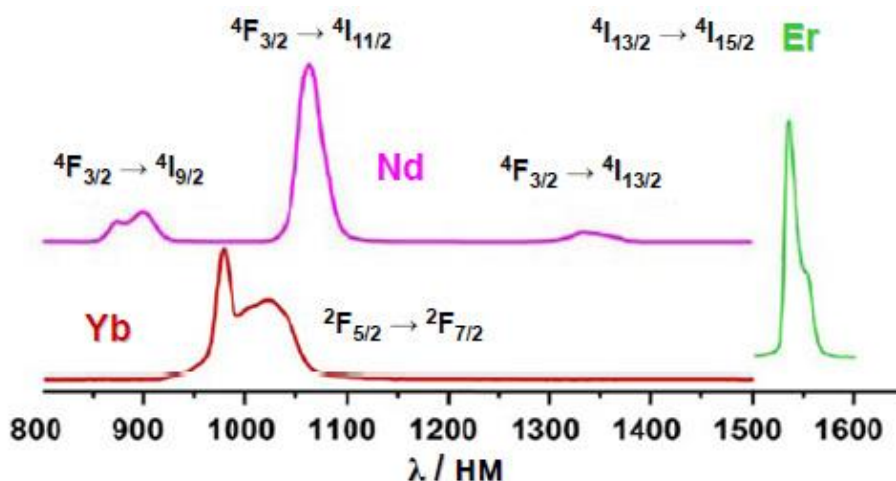


Рисунок 15 – Типичные спектры люминесценции в ИК-области спектра соединений Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}

3. Третья группа включает ионы лантаноидов (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}), соединения которых обладают высокой ионной флуоресценцией, при этом молекулярная флуоресценция и фосфоресценция выражены довольно слабо. Характерные спектры люминесценции, присущие данным ионам лантаноидов, показаны на рис. 16. Как видно, у этих ионов присутствует эффективная передача энергии возбуждения с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида, при этом безызлучательная дезактивация слабо выражена.

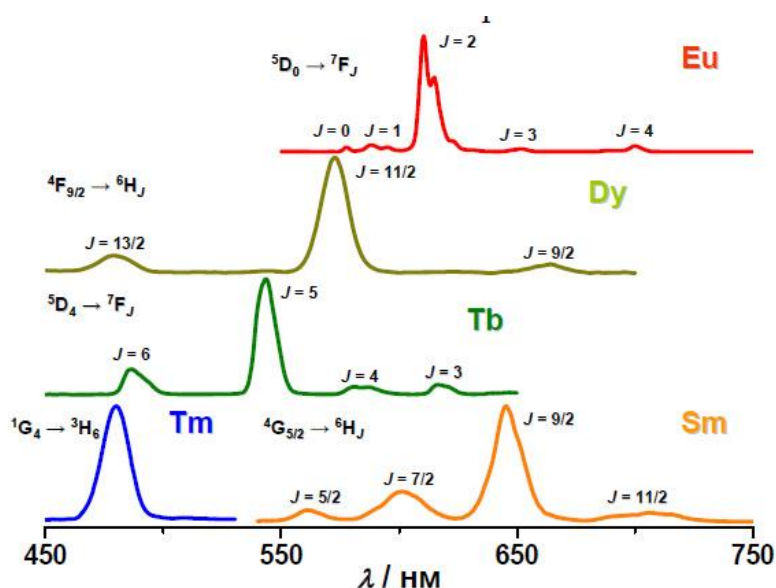


Рисунок 16 – Типичные спектры люминесценции ионов лантаноидов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , испускающих в видимой области спектра

Схемы строения излучающих электронных уровней ионов европия(III) и тербия(III), представлены на рис. 17.

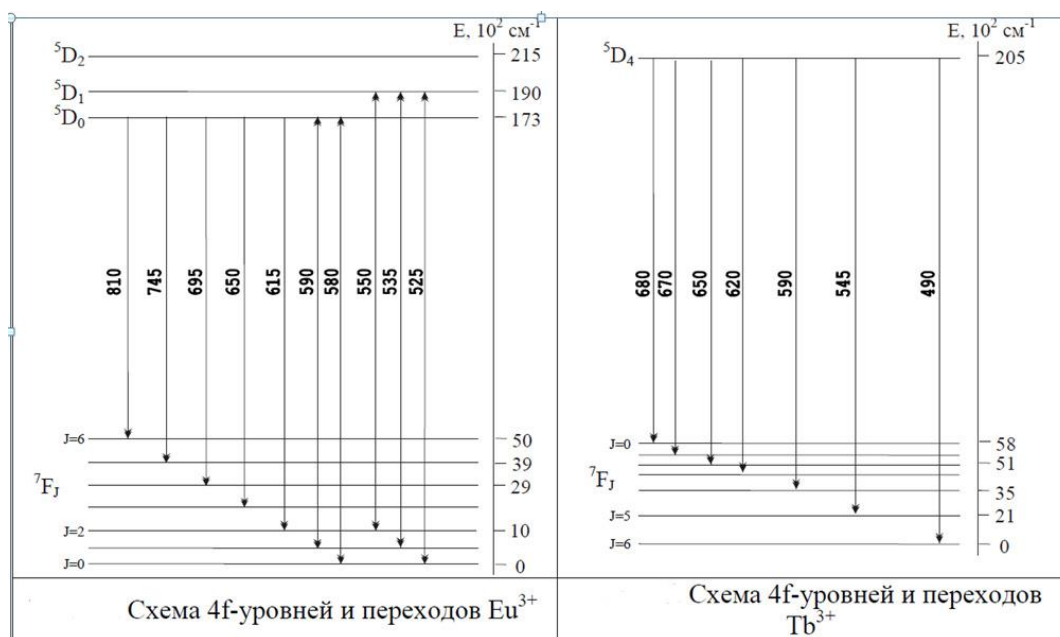


Рисунок 17 – Схема 4f-уровней и переходов Eu³⁺ и Tb³⁺

Наибольший вклад в эффективность внутримолекулярного переноса энергии вносит оптимизированный энергетический зазор между T₁ и излучающим уровнем иона лантаноида(III) [96, 99]. Так как положение триплетного уровня определяется природой органического лиганда, то изменяя его строение, становится возможным влиять на люминесцентные свойства комплексного соединения. Тем самым появляется возможность вести синтез соединения с заданными люминесцентными характеристиками [100-103]. Для экспериментального определения энергии триплетного уровня T₁ чаще всего используют спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) с соответствующими лигандами, измеренные при температуре жидкого азота 77 К для исключения влияния теплового движения молекул [37]. Выбор иона Gd³⁺ для определения триплетных уровней обусловлен в основном следующими причинами:

– Высоким относительно триплетного уровня лиганда положением излучательного уровня (32000 см⁻¹). В связи с чем невозможна передача

энергии от органической части молекулы на ион лантаноида(III). При этом практически вся полученная энергия преобразуется в молекулярную фосфоресценцию из-за высокой вероятности интеркомбинационных переходов в молекуле.

– Наличие тяжёлого парамагнитного иона гадолиния(III) приводит к так называемому "парамагнитному эффекту" заключающемуся в увеличении отношения квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции за счет увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии при смешении синглетных и триплетных уровней лиганда.

На значение положения триплетного уровня лиганда способны оказывать влияние: агрегатное состояние вещества, влияние окружения, природа растворителя [101-103]. Даже при наличии тяжелого иона, обладающего ярко выраженными парамагнитными свойствами, конкуренция между процессами флуоресценции и фосфоресценции не прекращается. Под энергией триплетного уровня понимается положение длинноволнового перехода в спектре фосфоресценции комплексов Gd^{3+} . Однако это сильно затрудняет расчет в случае отсутствия хорошо разрешенной колебательной структуры спектра. В связи с этим, учет всех вышеперечисленных факторов является обязательным условием для корректного экспериментального определения положения триплетного уровня лиганда. Поэтому величина энергетического зазора является лишь одним из условий, влияющих на полноту процесса переноса энергии с органических лигандов на ион лантаноида(III) [104-105].

Высокую интенсивность люминесценции можно ожидать в случае, если при комплексообразовании образуется жесткий координационный узел, при этом расстояние между ионом лантаноида и лигандом должны быть минимальны для эффективной передачи энергии между ними. Особенно хорошо этому условию удовлетворяют полидентатные лиганды, способные вести координацию с металлом по различным функциональным группам,

входящим в их состав, образуя при этом устойчивые внутрикомплексные соединения.

Чтобы получаемые комплексные соединения имели эффективную люминесценцию, необходимо, чтобы выбранные лиганды имели высокое значение коэффициента молярного светопогашения в электронных спектрах. При этом вероятность перехода из возбужденного синглетного состояния в триплетное должна быть очень высокой. Поэтому введение в молекулу лиганда хромофорных и ауксохромных групп будет способствовать увеличению энергии перехода электронов из основного синглетного состояния в возбужденное. Однако при наличии в молекуле лиганда слишком длинной цепи с сопряженными кратными связями, будет наблюдаться эффект снижения энергии триплетного уровня за счет уменьшения в такой системе эффективности передачи энергии.

Как уже отмечалось ранее [96, 99] энергия резонансного уровня иона лантаноида должна лежать несколько ниже триплетного уровня лиганда, причем разницей между ними должна соответствовать определенному оптимальному значению, при котором перенос энергии будет наиболее эффективным. Как правило значение триплетных уровней большинства органических лигандов, комплексные соединения которых с ионами лантаноидов обладают высокими выходами люминесценции в видимой области, находятся выше 17000 см^{-1} . В связи с этим появляются некоторые ограничения, накладываемые при выборе лигандов.

Из-за особого электронного строения ионов лантаноидов изменение их окружения будет слабо влиять на положение термов штарковской структуры, и как следствие, на вид и расположения полос испускания в спектрах люминесценции. Как уже отмечалось ранее, это связано с тем, что внешняя оболочка $5s^2 5p^6$ экранирует $4f$ -электроны от влияния внешних полей, создаваемых соседними атомами или анионами в кристаллической решетке, а также лигандами в комплексе. Наиболее удобную структуру термов для исследования симметрии центров люминесценции имеет ион Eu^{3+} , так как

его расположение термов наиболее простое. Больших успехов в данной области достигнуты в работах В.Ф. Золина [106], в которых имеется подробный анализ спектров люминесценции неорганических соединений с заранее известным строением. По спектрам люминесценции соединений Eu^{3+} были показаны следующие зависимости:

- высокая интенсивность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (рис. 18) перехода свидетельствует что центр люминесценции не обладает инверсионной симметрией;

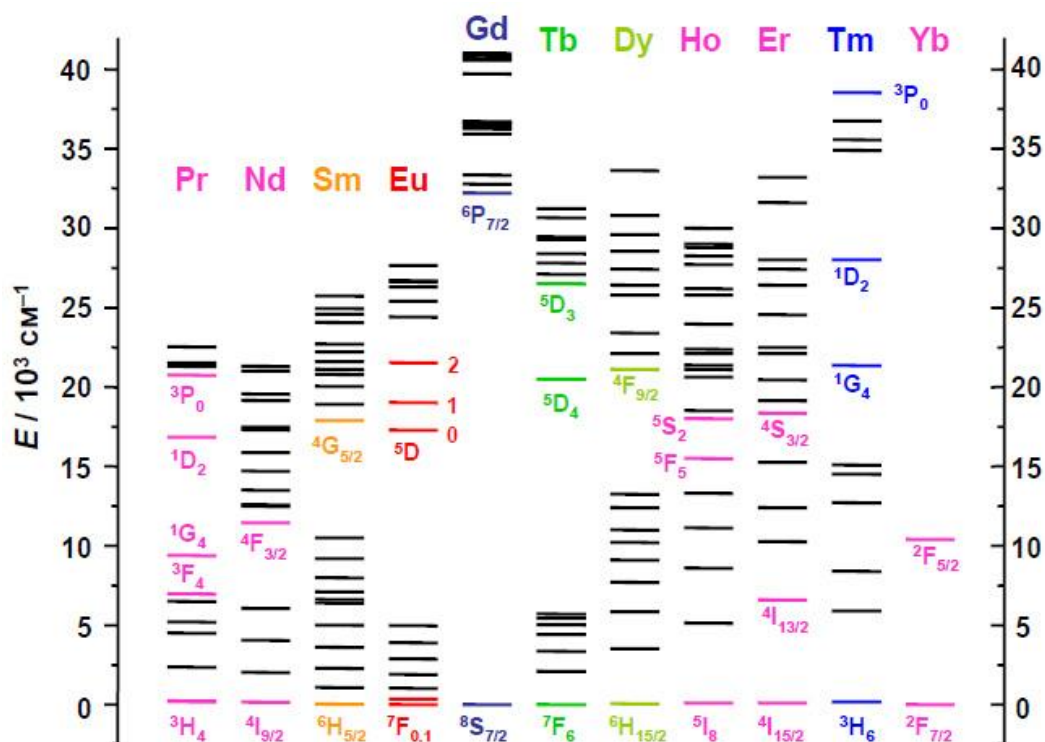


Рисунок 18 – Диаграмма показывающая расположение энергетических уровней ионов лантаноидов(III)

- уменьшение расщепления перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ведёт к снижению вероятности нахождения в комплексе неэквивалентных центров люминесценции;

- при высокой симметрии окружения всегда будет наблюдаться крайне низкая интенсивность запрещенного ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ перехода;

- если расщепление штарковских компонент ${}^7\text{F}_j$ переходов является небольшим, то в первой координационной сфере будет наблюдаться отсутствие заряда [45,46,107].

1.5 Основные типы синтеза координационных соединений лантаноидов

В настоящее время для синтеза координационных соединений лантаноидов используется большое количество методик [67-68, 108-111]. Классифицировать их можно следующим образом:

I. Косвенные методы синтеза, основанные на реакциях обмена в растворе:

1. Обменное взаимодействие лигандов с солями металлов в растворе;
2. Обменные реакции комплексов с низкими константами устойчивости с солями, либо лигандами, приводящие к образованию более устойчивого соединения.

II. Прямые методы синтеза:

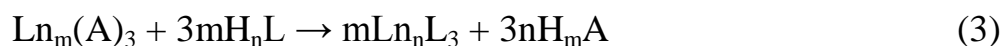
1. Синтез при непосредственном взаимодействии лигандов и металлов;
2. Газофазный синтез;
3. Синтез из нульвалентных металлов и лигандов в присутствии окислителя;
4. Взаимодействие с высокоактивными металлами Риеке;
5. Механосинтез;
6. Электрохимический синтез.

Общие закономерности синтеза координационных соединений также представлены в работах Кукушкина [108-109].

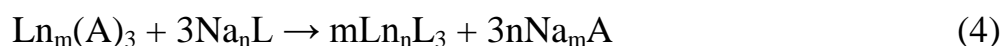
1.5.1 Методы синтеза комплексных соединений лантаноидов основанные на обменных реакциях в растворе

В настоящее время метод ионного обмена является одним из самых распространенных для синтеза координационных соединений [67-69]. Суть

данного метода заключается в замене противоиона соли металла на лиганд в растворе:



В данном случае лучше использовать соли лантаноидов со слабыми кислотами. В случаях, когда это по каким-либо причинам невозможно, для смещения равновесия вправо и борьбы с чрезмерным понижением pH из-за образования кислоты соответствующей аниону соли, используют натриевые, калиевые или аммонийные соли применяемых лигандов:



Как правило для синтеза используют галогениды лантаноидов ввиду их относительной доступности и хорошей растворимости. Однако, применяют и другие растворимые соли: нитраты, хлораты, сульфаты, алифатические карбоксилаты. При использовании различных анионов, входящих в состав соли, необходимо помнить о том, что они также могут входить в состав получаемого комплекса, изменяя координационное число лантаноида и меняя геометрию выделяемого соединения. Например, применение слабокоординирующих анионов (например ClO_4^- , NCS^-) приводит к увеличению координационного числа лантаноида, а применение хорошо координирующих анионов кислот (например Cl^- и NO_3^-), напротив, приводит к уменьшению координационного числа (его повышение будет происходить за счет координации дополнительных молекул воды (в водных растворах)). Уменьшение числа координационных молекул лигандов в зависимости от типа аниона, представлена в ряду: $\text{ClO}_4^- > \text{NCS}^- > \text{NaI}^- > \text{NO}_3^-$.

Карбоксилаты металлов могут быть синтезированы в твердофазных системах, однако ввиду сложности большинства таких методик, чаще всего процессы проводят в растворах. При этом очень важен выбор растворителя

при синтезе комплексных соединений, так как растворитель является вспомогательным средством в данных процессах.

В качестве растворителя обычно применяют воду, при этом использование неводных растворителей может помочь в выборе пути и глубины протекания синтеза. При применении неводных растворителей могут усиливаться или ослабевать кислотные и основные свойства соединений, также возможно изменение кинетики процесса. В некоторых случаях в неводных растворах возможно проводить такие реакции, которые невозможно провести в водных системах из-за гидролиза и образования гидроксокомплексов. Поэтому реакции взаимодействия солей Ln^{3+} с большинством применяемых лигандов проводят в нейтральных или очень слабокислых средах ($\text{pH} = 4,5-6$). В таком случае важным является учет величины pK_a использующихся лигандов.

Поскольку pH раствора сильно влияет на распределение концентрации различных протонированных форм полифункциональных лигандов, то варьируя его значения, можно получить разные типов координационных соединений.

Важной характеристикой связи растворитель – ион лантаноида является донорное число растворителя. Следовательно, при образовании внутрисферных комплексных соединений, решающими оказываются относительные донорные свойства молекул растворителя и конкурирующих лигандов. Порядок изменения донорных свойств некоторых растворителей по отношению к жестким кислотам – ионам трехвалентных лантаноидов, представлен в ряду:



Применение низкопроводящих растворителей, таких как бензол, толуол, ацетонитрил, тетрагидрофуран, ацетон, диэтиловый эфир и прочие, способствует получению труднодоступных комплексов, однако в них наблюдается крайне плохая растворимость солей лантаноидов.

На состав получаемых комплексных соединений, особенно при проведении синтеза в координирующих растворителях, оказывает влияние соотношение исходных реагентов. Чтобы избежать (или по крайней мере уменьшить) образование смешанных гидратных и сольватных комплексов, необходимо:

1. Проводить синтезы в растворителях с как можно меньшей донорной способностью к иону лантаноида, чем к лиганду;
2. Вводить реагенты в реакцию комплексообразования с учётом координационного числа соответствующего лантаноида.

Гидроксикомплексы зачастую малорастворимы в воде, при этом некоторые из металлов имеют склонностью к полимеризации. Это создает сложности для проведения направленного синтеза. Поэтому зачастую после завершения процессов синтеза необходимо производить очистку полученных веществ от побочных продуктов. В случае плохорастворимых соединений (особенно полимерных и гидроксикомплексов), такая очистка становится весьма проблематичной даже при подборе различных растворителей.

Еще одним способом получения комплексных соединений лантаноидов с некоторыми лигандами является метод лигандного обмена с менее устойчивыми комплексными соединениями (способ является частным случаем ионного обмена). Для этого в качестве исходных реагентов часто используют галогенидные, псевдогалогенидные комплексы, комплексы с алифатическими карбоновыми кислотами, либо координирующими растворителями. Метод лигандного обмена требует соблюдения более жестких условий при проведении синтеза: повышенная, либо пониженная температура, строгое соблюдение определенных, довольно узких значений pH, более тщательную очистку получаемых соединений и прочее.

Зачастую удобно применять в качестве исходных реагентов гидроксиды и оксиды металлов-комплексообразователей из-за образования воды как побочного продукта в процессе синтеза, что способствует смещению равновесия комплексообразования в сторону продуктов реакции.

Однако, часто молекулы воды прочно координируют с комплексным соединением, что негативно влияет на их выходы люминесценции. Также необходимо отметить, что низкая растворимость гидроксидов и оксидов многих металлов зачастую не дает возможности применять их для синтеза.

Методика получения комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с некоторыми карбоновыми кислотами, обладающих люминесцирующими свойствами, описана в работе [112]. Карбоновую кислоту переводили в натриевую соль, добавляя к водной суспензии соответствующего лиганда карбоната натрия, доводя pH раствора до пяти. Затем к данному раствору при комнатной температуре и постоянном перемешивании прибавляли хлорид выбранного лантаноида при молярном отношении M:L 1:3. В результате синтеза образовывались белые, малорастворимые комплексные соединения, которые отделяли фильтрованием с последующей очисткой.

1.5.2 Прямые методы синтеза комплексных соединений лантаноидов

1.5.2.1 Синтез при непосредственном взаимодействии лигандов и металлов

Метод прямого взаимодействия металлов с нулевой степенью окисления является общим для получения соединения комплексных соединений с лигандами содержащими кислотную группу, особенно с подвижным атомом водорода [113]. В самом простейшем случае (для карбоновых кислот), реакция сводится в замещении водорода на ион соответствующего металла:



Примеры применения данного метода давно известны, однако широкого распространения они не получили из-за недостаточной активности некоторых f-элементов [114-115].

В основе данного метода лежат окислительно-восстановительные реакции, связанные с растворением и осаждением металлов в донорно-акцепторных средах при участии промежуточных продуктов взаимодействия компонентов гомогенной (жидкой) фазы. Данные механизмы описываются концепцией донорно-акцепторных электротранспортных систем (ДАЭТ) [116-117].

Механизм действия ДАЭТ при окислении металлов, можно описать следующим образом: система акцептор электронов-окислитель (A_x) может заменяться на донорно-акцепторный комплекс ($D_o^* A_x$), являющийся также окислителем. Такая замена может приводить к образованию между металлом и акцептором электропроводящего мостика, способствующего более эффективному взаимодействию между компонентами системы. Металл (M), выступая в качестве поляризующего агента в системе $M + D_o^* A_x$, способствует дальнейшему превращению молекулярных комплексов, сопровождающихся полным переносом электронов от донора к акцептору. При этом в реакционной системе образуются новые частицы, обладающие способностью окислять металл. Конечными продуктами превращения промежуточных комплексов, являются соединения ониевого типа $[Ox^+][Red]$. Таким образом, окисляясь, металл способен образовать координационные соединения разного состава с частицами реакционной системы либо продуктами их взаимодействия.

Донорно-акцепторные электротранспортные системы содержат в своем составе органический лиганд-комплексобразователь (донор электронов) и акцептор, который может являться как органическим, так и неорганическим веществом, инертным по отношению к металлу. Окисление металлов в данных системах – гетерогенный процесс взаимодействия между компонентами выбранной системы, при этом взаимодействие может

проходить как в растворе, так и на поверхности металла. Таким образом, ДАЭТ-системы являются бифункциональными и в зависимости от системы и исходных компонентов могут выступать в роли как окислителя, так и восстановителя; при этом проявлять как кислотный, так и основной, и нейтральный характер.

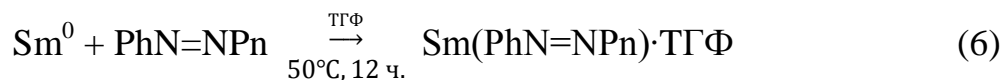
Стоит отметить тот факт, что при синтезе комплексных соединений кислотность лиганда (особенно в неводных растворах) играет едва ли не первостепенную роль, также как и выгодное расположение донорных центров в случаях, когда становится возможным получение металлоцеклических структур координационных соединений (так называемый хелатный эффект). Это обстоятельство объясняет факт довольно часто встречающегося образования внутрикомплексных соединений при прямом взаимодействии органических лигандов и нульвалентных металлов [114,118-119].

Ещё одной разновидностью данного метода является синтез комплексов из лигандов и металлов в присутствии окислителей. Данный метод основан на введении в реакционную среду, состоящую из металла и лиганда, различных по своей природе окислителей. Чаще всего в их качестве выступают

кислород [120-121], галогены, галогензамещенные углеводороды [113,117]. Возможно использование и менее традиционных окислителей [109], например, соли арилазония, нитрония, нитрозония, трополия, трифенилкарбония, аминнооксиды, некоторые протонные кислоты (CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HBF_4 , HPF_6 и другие), галогениды некоторых неметаллов (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , AsF_5 , PhCl_2 и пр.), некоторые селективные органические растворители (тетрахлоро-1,2-бензохинон, тетрацианохинондиамин, тетрацианэтилен и ряд других).

В случае окисления галогенами, реакции сводятся к взаимодействию между лигандами, металлами и молекулами соответствующего галогена [114]. При использовании других комплексных окислителей механизм может

быть более сложным. Достаточно хорошо изучены синтезы с участием тетрахлоруглерода CCl_4 , приводящие к образованию хелатов различного строения. Например, в работе [122] были получены соединения Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} с азобенzenом и дибензилсульфидом по реакции:



где $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

Метод окислительного растворения нульвалентных металлов позволяет получать комплексные соединения всех типов: молекулярные комплексы, металлохелаты, π - и полиядерные. Однако в большинстве случаев этим методом получают комплексные соединения с d-металлами [123-125].

1.5.2.2 Газофазный синтез комплексных соединений

Газофазный синтез комплексных соединений является одной из разновидностей прямого метода синтеза, в котором участвуют парообразные лиганды и металлы [126-128]. Существенным недостатком данного метода является то, что он ведется при пониженном давлении и высокой температуре. Это в нередких случаях приводит к разложению целевого продукта реакции, либо исходных компонентов (например, декарбоксилирование кислот, отщепление $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и других функциональных групп), а значит обуславливает низкие выходы продуктов реакции [126]. В связи с этим, более продуктивным является криосинтез, в котором конденсация паров металлов и лигандов происходит при пониженных температурах [128-130]. Средний рабочий интервал температур в этой разновидности синтеза чаще всего варьируется в пределах 10-273 К. Данный метод позволяет использовать металлы с довольно высокими

температурами кипения (более 2500), но чаще применяются для металлов, испаряющихся в пределах 1500-1800 °С [117].

Применяемые лиганды в газофазных синтезах также весьма разнообразны. Одни из первых подобных синтезов были применены для получения карбониллов металлов, например, европия и неодима [129], однако выходы продуктов довольно малы и составляют около 10%:



Данный метод позволяет также получать и смешаннолигандные комплексы [131]. В литературе есть данные о использовании метода газофазного синтеза при реакции некоторых лантаноидов (Dy^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+}) с β -ди-, три- и тетракетонатами, приводящие к образованию хелатных соединений [127, 132-133].

1.5.2.3 Синтез комплексных соединений при использовании высокоактивных металлов Риеке

Большая часть металлов в нульвалентной степени окисления в порошкообразной форме недостаточно активны для непосредственного взаимодействия с органическими лигандами. Как правило, это связано со значительным размером частиц (70-180 мк), наличием оксидных пленок, либо иных соединений на поверхности металлов [134]. Для увеличения реакционной активности используемых в синтезе металлов обычно применяют следующие методы:

1. *Депассивация поверхности металла.* Этот метод активации применим в случае, если на поверхности металлов образуется оксидная пленка, либо иные соединения, препятствующие их взаимодействию с выбранными лигандами. Метод сводится к удалению пассивирующей пленки химическим путём;

2. *Разложение малоустойчивых комплексных соединений.* Данный способ позволяет получать высокоактивные формы металлов при термическом воздействии, либо при действии ультразвукового поля. Реакцию можно проводить как в вакууме, так и в неводных растворах комплексных солей;

3. *Активация под воздействием восстановителей.* Здесь активные формы металлов образуются при действии на соответствующие соли, растворенные в неводных растворителях (обезвоженные углеводороды, тетрагидрофуран и др.) сильных восстановителей, как правило гидридов (NaBH_4 , LiAlH_4 , LiBEt_3H , NaBEt_3H_4) или порошков активных металлов (Li, Zn, Mg);

4. *Использование металлов Риеке.* Впервые методика получения высокоактивных металлов была описана Р.Д. Риеке в 1972 году [135]. Сущность метода заключается в восстановлении солей металлов, растворенных в неводных растворителях (чаще всего этоксиэтаноле и предельных углеводородах) щелочными металлами. Условия синтеза при этом довольно мягкие, не требующие применения повышенной температуры и давления, однако требуют проведения реакции в инертной атмосфере с полным отсутствием окислителей и паров воды. Как правило восстановление ведут либо в растворах полностью обезвоженных растворителей, либо атмосфере сухого аргона, иногда с добавкой бифениллития. В качестве восстановителя используют щелочные металлы: Li, K, Na. Исходные соли чаще всего галогениды выбранного металла:



Образующие нульвалентные металлы представляют собой либо высокодисперсные порошки, размером от нескольких десятых микрон до нескольких микрон. Существенным их недостатком является слеживание,

высокая чувствительность к влаге и окислителям, что значительным образом затрудняет их долгое хранение.

1.5.2.4 Механосинтез комплексных соединений лантаноидов

К данному виду синтеза можно отнести следующее:

1. Трибохимический синтез;
2. Синтез под действием микроволнового излучения;
3. Синтез под действием ультразвука.

Трибохимический синтез. В основе данного метода лежит активация металла при трении, сопровождающаяся фрикционным взаимодействием твёрдых тел. При возникновении трения в областях фактического контакта металла появляется так называемая «трибоплазма» или «магмоплазма», при этом происходит активация как металла, так и лиганда, что приводит к образованию комплексов различного состава [113, 131]. Данный метод синтеза имеет наибольшую эффективность в случае наличия подвижного атома водорода у лиганда в функциональной группе (-COOH, -OH, -NH₂, -SH). В случае применения растворов лигандов при высокой растворимости комплексного соединения, оно способно частично или полностью переходить в раствор. На состав комплексов, образующихся в ходе трибохимической реакции, сильно влияет не только строение используемых лигандов, но и используемый растворитель [136-140].

Синтез под действием микроволнового излучения. Микроволновая обработка используется в основном в твёрдофазном неорганическом синтезе. Как правило, в микроволновом поле реакции в значительной мере ускоряются, что связано с микроволновым разогревом вещества. При этом отсутствует прямой контакт между источником энергии и веществом, быстро достигается необходимая степень нагрева, затрачивается меньше энергии (идёт локальный разогрев без затраты на прогрев окружающей среды и стенок реактора), возможно проведение синтеза без использования

растворителя. Однако, применение метода в координационной химии довольно ограничено [141].

Синтез под действием ультразвука. Данный вид синтеза более распространен по сравнению с микроволновой обработкой [142-147]. По сравнению с классическими методами синтеза при обработке ультразвуком время реакции ускоряется, выходы продуктов увеличиваются, что в свою очередь упрощает условия синтеза. Под действием ультразвука за счет кавитационных эффектов улучшается миграция атомов металла с его поверхности, увеличивается диффузия вещества в растворе, в значительной степени уменьшаются эффекты пассивации на поверхности раздела фаз, возможен частичный разогрев реакционной смеси, что также ведет к ускорению процесса синтеза.

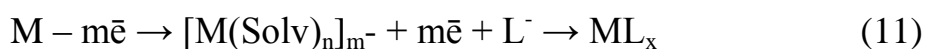
1.5.2.5 Электрохимический синтез координационных соединений

Данный метод синтеза комплексных соединений – один из наиболее применяемых и доступных методов получения веществ из металлов с нулевой степенью окисления. Электрохимические реакции позволяют получить труднодоступные соединения одностадийным методом, и не требуют участия промежуточных веществ, таких как восстановители, либо окислители. Интерес к данному методу обусловлен селективностью процессов, возможностью контроля параметров синтеза, при этом протекающие процессы можно остановить в любой момент времени и проводить их в мягких условиях с высоким выходом целевых продуктов [113,115,148-149, 157]. Источниками металлов являются растворимый катод [174] или растворимый анод, при этом электрохимический синтез с применением растворимого анода более распространен. Суть метода растворимого анода состоит в применении в качестве анодов различных металлов, которые частично растворяются при пропускании тока через электрохимическую ячейку. При этом образуются катионы металлов,

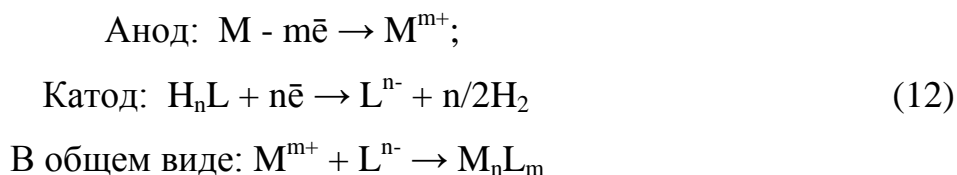
вступающие в химические реакции с лигандами, находящимися в электрохимической системе, с образованием координационных соединений. В общем виде указанные процессы описываются следующей схемой [68,150]:



При осуществлении процессов синтеза в сольватирующих растворителях данную реакцию можно представить в виде [68,151]:



В случае использования протонодонорных лигандов указанный процесс протекает следующим образом:



Суммарный процесс растворения металлов-комплексобразователей и образования координационных соединений обычно включает в себя несколько последовательных стадий, имеющих в своей основе различную природу [152,153]:

1. Массоперенос осуществляется за счет процесса диффузии. Если лиганды имеют заряд, то электрическое поле может влиять на процессы массопереноса;

2. Адсорбция молекул или ионов лигандов в области ДЭС (двойной электрический слой). ДЭС контактирует с поверхностью металла;

3. Хемосорбция лигандов на поверхности металла, которая приводит к появлению частично общей электронной структуры с катионами металла на его поверхности;

4. Удаление катионов металла-комплексобразователя из кристаллической решетки, где остаются электроны. Данная стадия процесса – «истинная» электрохимическая реакция (электродная реакция), также называемая стадией переноса заряда;

5. Адсорбция на поверхности металла-комплексобразователя первичных продуктов растворения;

6. Десорбция с поверхности металла первичных продуктов;

7. Химическое превращение первичных продуктов процесса (в некоторых случаях это происходит в адсорбированном состоянии);

8. Удаление продуктов реакции с металлической поверхности с дальнейшим переносом заряда. Данный процесс всегда включает диффузию.

Для понимания механизма процессов синтеза необходимо провести изучение всех указанных стадий и определить параметры кинетики процесса-растворения [148, 154-155].

Энергию активации и скорость электрохимических процессов можно варьировать, изменяя разность потенциалов. Как правило скорость электрохимического процесса выражается в виде силы тока, но предпочтительнее применять понятие плотности тока.

При анодном окислении металлов часто с наибольшим трудом протекают стадии переноса заряда и диффузии компонентов электродного процесса, определяющие кинетику процессов [154,156]. При растворении анодов образующиеся ионы металлов могут восстанавливаться, что наиболее характерно для металлов, имеющих высокие значения токов обмена [158]. Эта реакция также оказывает своё влияние на кинетику процесса. Часто при образовании малорастворимого комплексного соединения возможна пассивация электродов, негативно сказывающаяся на скорости дальнейшего процесса. В этом случае скорость анодного растворения металла по большей части определяется скоростью растворения слоя комплексного соединения.

Немаловажным фактором при проведении электрохимического синтеза является правильный выбор растворителей, которые могут накладывать

некоторые ограничения на ход синтеза. К ним предъявляется ряд требований: химическая инертность к промежуточным, конечным и исходным компонентам системы, а также электрохимическая инертность при данном значении потенциала, легкость очистки и устойчивость во времени.

Изначально в синтезах координационных соединений в качестве растворителя использовалась вода [68]. В дальнейшем список применяемых растворителей значительно увеличился. Наиболее часто используют следующие растворители: тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон, бензол, спирты, диметилформамид (ДМФА), 1,2-бис(диметилфосфин)этан (ДМФЕ), пиридин, диглим, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО) [113,149-150, 159-161]. Однако в последние годы зачастую предпочтение отдают ацетонитрилу CH_3CN , так как он удовлетворяет целому ряду требований, предъявляемых к растворителям в электрохимическом синтезе, таких как: его электрохимическая устойчивость, слабая координирующая способность, растворимостью в нем большинства применяемых лигандов и фоновых электролитов, доступностью и легкостью очистки. Для увеличения электропроводности системы используют фоновые электролиты, такие как – LiClO_4 , KCl , NaBF_4 , R_4NX ($\text{R} = \text{Alk}$, $\text{X} = \text{Br}^-$, ClO_4^- , BF_4^-). Они также должны быть нейтральными по отношению к другим компонентам реакционной смеси и не должны разлагаться в условиях синтеза (при подаче определенного потенциала).

Методы электрохимического синтеза комплексных соединений имеют преимущества перед другими методами:

1. Электрохимический синтез позволяет получать соединения, не образующиеся при использовании обычных методов синтеза;
2. Не требуется использование окислителей или восстановителей, так как эту функцию выполняют электроны [159, 162];
3. Как правило, одностадийность процесса [109];
4. Возможность регулировки процесса, варьируя силу тока. Остановка и возобновление его в нужный момент;

5. Значительная селективность протекающих реакций;
6. Метод электрохимического синтеза дает возможность растворить используемые металлы в менее жёстких условиях, практически с любым составом электролизной системы;
7. Метод растворимого анода позволяет получать высокие выходы целевых продуктов по току и по веществу [115, 163];
8. В электрохимических процессах применяют в качестве реагентов металлы-комплексобразователи в свободном виде, а не их соединения, которые в своем составе содержат атомы посторонних элементов. Это дает возможность получать комплексные соединения без посторонних анионов в составе. Метод электрохимического синтеза иногда дает возможность использовать даже сплавы металлов и не требователен к высокой чистоте металлов. При этом многие металлы-комплексобразователи доступны в приемлемо чистом состоянии при невысокой стоимости;
9. Простота электрохимической ячейки;
10. Электрохимический синтез чаще всего выполняется при температуре 20-25 °С, при этом более высокую температуру необходимо использовать в редких случаях;
11. Возможность получения координационных соединений с различными степенями окисления металла-комплексобразователя.

Применение электрохимических методов дает возможность существенно облегчить получение безводных люминесцирующих соединений лантаноидов, синтез которых классическими методами является весьма сложной задачей по причине высокой устойчивости внутрикоординационных гидратов металлов.

Недостатками метода электрохимического синтеза являются ограничения, накладываемые на растворители и фоновые электролиты. Используемое в качестве фонового электролита вещество должно проявлять к компонентам электролитной системы химическую и электрохимическую инертность. При выборе растворителя необходима его электрохимическая

инертность при заданном значении потенциала электрода, также растворитель должен быть химически инертным по отношению к исходным и промежуточным веществам, а также к конечным продуктам. Растворитель должен быть легкоочищаемым, обладать способностью к относительно долгому хранению, а также солюбилизирующими свойствами. Также трудности в процессе синтеза может создавать пассивация анода малорастворимыми продуктами, получение гидроксокомплексов или гидроксидов металлов, переход металла с анода на катод с понижением выхода целевого продукта, необходимость отделения продукта от лиганда в случаях получения растворимого комплексного соединения.

Время проведения процессов синтеза находится в пределах от нескольких минут до нескольких часов.

Часто напряжение при анодном синтезе выбирают произвольно, но предварительные исследования электрохимических свойств электролизных систем могут дать возможность повысить селективность процессов, получать комплексные соединения различного состава и строения, например, с заданным зарядом металла-комплексобразователя. Предварительная запись вольтамперных кривых может дать необходимую информацию о механизме и природе протекаемых реакций. Однако проведение таких исследований часто нецелесообразно, из-за значительного усложнения процесса [164].

Таким образом, учитывая все вышесказанное, методы электрохимического анодного синтеза являются эффективными современными препаративными методами получения комплексных соединений, которые обладают широкими возможностями и перспективами [160-170].

Данный метод с успехом применяется для синтеза люминесцирующих координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами. Так, авторами статьи [171] исследовано электрохимическое растворение металлического самария в ацетонитрильной среде в атмосфере аргона при постоянном напряжении 3 В. Показано влияние площади катода на заряд

образующегося иона лантаноида, а также наличие химического растворения металла на ряду с электрохимическим. Выделены и исследованы хелатокомплексы двух- и трехвалентного самария с ацетилацетоном (AcacH) состава $\text{Sm}_4(\text{Acac})_8 \cdot 3\text{AcacH}$, $\text{Sm}_4(\text{Acac})_3 \cdot 3\text{AcacH}$, $\text{Sm}_4(\text{Acac})_3 \cdot 4\text{AcacH}$.

В работах [172-173] исследован электрохимический синтез комплексных соединений лантана(III) с ацетилацетоном (AcacH), бензоилацетоном (BacH), дибензоилметаном (dBMH) в водно-этанольном растворе (EtOH), теноилтрифторацетоном (TTAH). Показано что на ряду с электрохимическим окислением лантана также происходит его химическое растворение. Выделены аддукты различного состава, состав которых подтвержден рядом физико-химических методов: $\text{La}(\text{EtOH})_{0.5}(\text{AA})_3$; $\text{La}(\text{AcacH})_{0.5}(\text{Acac})_3$, $\text{La}(\text{Acac})_3(\text{H}_2\text{O})_4$; $\text{La}(\text{Bac})_3 \cdot \text{EtOH}$; $\text{La}(\text{dBM})_3 \cdot 2\text{EtOH}$; $\text{La}(\text{TTA})_3 \cdot 1,5\text{EtOH}$. В работе [174] был исследован катодный электролиз хлоридов Sm^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} в присутствии ацетилацетона.

Авторами проведен электрохимический синтез в неводной среде, и получены безводные комплексные соединения тербия(III) с некоторыми ароматическими гетероциклическими карбоновыми кислотами (TbL_3 и Tb_2L_3)[175]. Методом термогравиметрии изучена термостабильность полученных комплексных соединений, по полученным данным наибольшей термической устойчивостью обладает 4-трет-бутилбензоаттербия(III), который термостабилен до 400°C . Изучены люминесцентные свойства полученных соединений, определены относительные квантовые выходы (относительно стандарта бензоата тербия(III)). Согласно полученным данным, наибольшей эффективностью люминесценции обладает комплексное соединение тербия(III) спирадин-2,3-дикарбоновой кислотой.

В работе [176] описан электрохимический синтез безводных люминесцирующих комплексных соединений Tb^{3+} с некоторыми фторсодержащими ароматическими карбоновыми кислотами состава TbL_3 . Синтез проводился в обезвоженном ацетонитриле, при силе тока не превышающей 12мА. Методом ИК спектроскопии изучена структура

координационного узла полученных комплексных соединений, установлено, что используемые лиганды (пентафторбензойная, 2,3,4,5-тетрафторбензойная и 4-метилтетрафторбензойные кислоты) координируются с ионами Tb^{3+} бидентатно. Изучены люминесцентные свойства полученных соединений, показано, что наибольшей эффективностью люминесценции обладает комплексное соединение тербия(III) с пентафторбензойной кислотой.

В работе [177] авторами была показана возможность применения в качестве люминофоров комплексных соединений тербия(III) с фторфенилуксусными кислотами. Приведены результаты электрохимического анодного синтеза координационных соединений тербия(III) с пентафторфенилуксусной и 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусной кислотами. Строение и свойства синтезированных координационных соединений тербия(III) осуществлялось методами ИК- и люминесцентной спектроскопии. По данным ИК-спектров тип связи карбоксилатного атома лиганда с ионом лантанида преимущественно ионный. Установлено, что комплексные соединения тербия(III) люминесцируют в видимой области (зеленое свечение) при комнатной температуре и имеют полосы испускания, соответствующие энергетическим переходам иона Tb^{3+} , причем комплекс с пентафторфенилуксусной кислотой обладает более интенсивной люминесценцией.

В данном исследовании [178], авторами были получены и исследованы комплексные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с различными гидроксibenзойными кислотами. Показана возможность электрохимического синтеза координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с представленными лигандами. Определены строение и свойства координационных соединений методами ИК и люминесцентной спектроскопии, а также термогравиметрии. Посредством полученных гадолиниевых комплексов рассчитаны энергии триплетных состояний

анионов используемых карбоновых кислот. Согласно данным термогравиметрического анализа термическая стабильность для ряда комплексов лежит в интервале 250-400 °С. Рассмотрено влияние заместителей в бензольном кольце на выходы люминесценции тербиевых комплексов с представленными лигандами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Применяемые реактивы и препараты

В ходе исследования использовали следующие реактивы и препараты:

- хлорид тербия(III) гексагидрат х.ч.;
- оксид гадолиния(III) х.ч.;
- тербий металлический в пластинах, чистотой 99,9 %;
- гадолиний металлический в пластинах, чистотой 99,9 %;
- бензойная кислота х.ч. (BenzH);
- 2-ацетилбензойная кислота х.ч. (2-AcBenzH);
- 4-ацетилбензойная кислота х.ч. (4-AcBenzH);
- 2-бензоилбензойная кислота х.ч. (2-BenzolBenzH);
- 2-гидроксибензойная кислота х.ч. (2-HidBenzH);
- 4-гидроксибензойная кислота х.ч. (4-HidBenzH);
- ацетилсалициловая кислота ч.д.а. (AcetSalH);
- 4-третбутилбензойная кислота ч.д.а. (4-TbutBenzH);
- 2,4-диметоксибензойная кислота х.ч. (2,4-MeOBenzH);
- 2,3-диметоксибензойная кислота х.ч. (2,3-MeOBenzH);
- 2,5-диметоксибензойная кислота х.ч. (2,5-MeOBenzH);
- 2,6-диметоксибензойная кислота х.ч. (2,6-MeOBenzH);
- 3,4-диметоксибензойная кислота х.ч. (3,4-MeOBenzH);
- 3,5-диметоксибензойная кислота х.ч. (3,5-MeOBenzH);
- 3,4-диэтоксибензойная кислота х.ч. (3,4-EtOBenzH);
- 2-феноксибензойная кислота х.ч. (2-FenOBenzH);
- фталаминовая кислота х.ч. (FtalaminH);
- 2,3-пиридиндикарбоновая кислота х.ч. (2,3-DpirH₂);
- 2,6-пиридиндикарбоновая кислота ч.д.а. (2,6-DpirH₂);
- 3,5-диизопропилсалициловая кислота х.ч. (3,5-IzopropSalH);

- 5-сульфосалициловая кислота ч.д.а. (5-SulfoSalH);
- 2-(4-фторбензоил)-бензойная кислота ч.д.а. (2(4Fben)BenzH);
- 2-(4-хлорбензоил)-бензойная кислота ч.д.а. (2(4Clben)BenzH);
- 5-бромсалициловая кислота ч. (5-BrSalH);
- 3-пиридинкарбоновая кислота ч.д.а. (3-PircarbH);
- 3-метилсалициловая кислота х.ч. (MeSalH)
- поли-(N-винилкарбазол)
- HCl х.ч.;
- NaOH х.ч.;
- NH₃·H₂O ч.д.а.;
- ЭДТА фиксанал;
- Ксиленоловый оранжевый.

2.2 Синтез хлоридов лантаноидов

Хлорид гадолиния(III) готовили растворением оксида гадолиния(III) в концентрированной соляной кислоте, с последующим упариванием и перекристаллизацией образующейся соли по методике [179]. Растворы хлоридов лантаноидов соответственной концентрации готовились по навеске с последующим установлением точной концентрации методом комплексонометрического титрования [180, 181]. Раствор ЭДТА готовили из стандарт-титра растворением в дистиллированной воде.

Комплексонометрическое определение PЗЭ(III): отбирают подкисленную соляной кислотой аликвоту с содержанием Ln³⁺ от 5-50 мг (что лежит в пределах чувствительности данного метода), затем прибавляют несколько капель 0,1%-ного спиртового раствора ксиленолового оранжевого. После этого прибавляется несколько капель раствора HCl до перехода окраски в чисто желтую. К полученному раствору аккуратно по каплям прибавляется 25% раствор гесаметилентетрамина до тех пор, пока окраска не

изменится до красно-фиолетовой (гексаметилентетрамин добавляют с небольшим избытком). Затем окрашенный в красно-фиолетовый цвет раствор оттитровывают 0,01Н раствором ЭДТА до перехода его окраски в ярко желтую [181-182].

По результатам минимум трех титрований выбирается среднее значение и рассчитывается концентрация иона лантаноида(III) по следующей формуле:

$$\omega(Ln) = \frac{V_{\text{ЭДТА}} \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{колбы}} \cdot Ar(Ln) \cdot 100\%}{V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{навески}}}, \quad (13)$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ – молярная концентрация ЭДТА, моль/л; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, мл; $V_{\text{ЭДТА}}$ – объем титранта, мл; $V_{\text{колбы}}$ – объем колбы, мл; $m_{\text{нав}}$ – масса навески соли, г; $Ar(M)$ – атомная масса лантаноида, г/моль.

2.3 Выбор и подготовка растворителей для электрохимического синтеза

Для электрохимического синтеза безводных комплексных соединений лантаноидов необходимо использовать неводные растворители для исключения попадания молекул воды в синтезируемое вещество и её влияния на люминесцентные свойства комплексов. Кроме того, применение неводных растворителей предпочтительно в связи с большей простотой протекающих в них процессов по сравнению с водными системами, а также их широким диапазоном электрохимической устойчивости [183]. Нужно отметить также тот факт, что применяемые металлические лантаноиды способны реагировать с водой, так как в водных растворах они приближаются по стандартному электродному потенциалу к щелочноземельным металлам. Это также обуславливает применение апротонных растворителей в электрохимическом

синтезе. Однако нужно учитывать ряд факторов предъявляемых к растворителям в электрохимическом синтезе:

1. Растворители должны быть химически и электрохимически устойчивы и не разлагаться под действием электрического тока;

2. В них должны быть хорошо растворимы исходные компоненты системы;

3. Растворители не должны принимать участие в процессах комплексообразования, то есть константа устойчивости комплексных соединений с ними должна быть гораздо ниже по сравнению с используемыми лигандами;

4. Они должны легко подвергаться очистке и быть устойчивы во времени.

Наиболее подходящим для электрохимического синтеза растворителем является ацетонитрил, так как в нём хорошо растворяется большинство органических и неорганических веществ. Ацетонитрил легко подвергается очистке, имеет широкую область электрохимической устойчивости. При стандартных условиях (от -45 до $+82$ °C) ацетонитрил является жидкостью, довольно высокое давление его паров при комнатной температуре способствует легкому отделению его от реакционной смеси простым выпариванием, он легко подвергается очистке и не подвергается дальнейшему разложению при длительном хранении. Константа автопротолиза ацетонитрила составляет $3 \cdot 10^{-27}$.

Ацетонитрил хорошо подходит для проведения электрохимического синтеза в очень широком диапазоне используемых в большинстве исследований значений потенциалов, при соблюдении определенных условий (выбор соответствующего фонового электролита и других компонентов исходной системы) возможно использовать анодные потенциалы вплоть до 3-4 В.

Чаще всего ацетонитрил может быть загрязнён аминами, аммиаком, ацетамидом, ацетатом аммония, уксусной кислотой, альдегидом, в нём в

качестве примесей может присутствовать вода и ненасыщенные нитрилы. При использовании ацетонитрила в качестве растворителя для анодного синтеза необходимо следить за тем, чтобы содержание воды в нём было минимальным, так как последняя оказывает негативное влияние на люминесцентные характеристики комплексных соединений лантаноидов(III). Нами были использованы несколько методик очистки ацетонитрила, позволяющих получить растворитель пригодный для наших целей [184-192].

Первый метод очистки и обезвоживания ацетонитрила заключался в повторной перегонке с пятиокисью фосфора. В растворитель предварительно вносился гидрид кальция (10 г/л) и оставлялся на несколько дней, затем производилась его декантация от образовавшегося белого осадка гидроксида кальция, после чего растворитель подвергался фракционной перегонке в присутствии оксида фосфора(V) (при соотношении компонентов 5 г/л). Полученный таким образом ацетонитрил содержит большое количество фосфорных кислот, для их удаления он на протяжении двух-трех часов подвергался нагреванию над гидридом кальция (добавка в количестве 5 г/л) с обратным холодильником, а затем производили постепенную фракционную перегонку. Однако этот метод является весьма трудоёмким, к тому же нагревание ацетонитрила в контакте с P_2O_5 вызывает медленную его полимеризацию. Более простой и в тоже время эффективной методикой осушки оказалось применение молекулярных сит (тип 3А). В связи с этим применялась следующая методика очистки и дегидратации ацетонитрила: сначала ацетонитрил перегоняли с дефлегматором, при этом отбиралась фракция с температурой кипения выше $82,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а более низкокипящая отбрасывалась. В дальнейшем ацетонитрил подвергали сушке в течение 48 часов над цеолитами марки 3А. Предварительно цеолиты подвергались активации: для удаления сорбированной в микропорах молекул воды они прокаливались при температуре $250\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8-10 часов. Полученный таким образом обезвоженный ацетонитрил для удаления

возможных примесей, попавших из молекулярных сит, опять подвергали фракционной перегонке.

2.4 Очистка лигандов

Лиганды подвергались предварительной очистке путем перекристаллизации либо путем возгонки. Методики очистки описаны на примере бензойной кислоты, очистку остальных ароматических кислот вели аналогичным образом.

В плоскодонной конической колбе объемом 50 см³ растворяли при нагревании 0,5 г бензойной кислоты в 25 см³ воды. После растворения проводили горячее фильтрование. Для этого в другую такую же колбу наливали 2-3 см³ воды (дно колбы должно быть полностью покрыто водой), вставляли коническую воронку со складчатым фильтром и нагревали до кипения. После того как пары воды обогреют воронку на фильтр выливали горячий раствор кислоты. Колбу, в которой производилось растворение, дважды ополаскивали горячей водой (по 2-3 см³) и полученные растворы быстро выливали на тот же фильтр. После этого фильтрат охлаждали. Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывали и высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе.

Для таких веществ как, например, 2-гидроксибензойная кислота применялся метод возгонки в вакууме. Вещество массой 1 г помещалось в сублиматор (рис. 19), возгонку вели при температуре выше 130°C и давлении 20 мм.рт.ст., при этом кислота возгоняется и оседает в виде белого налета на холодных стенках установки.

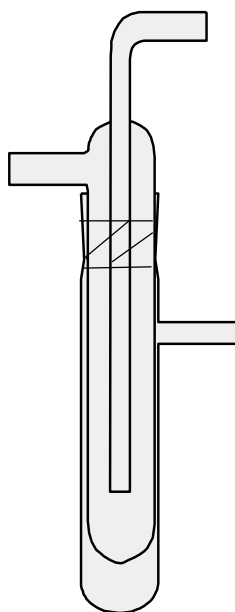


Рисунок 19 – Прибор для возгонки в вакууме (сублиматор)

2.5 Химический синтез комплексных соединений

Все координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) были синтезированы из водных или водно-спиртовых растворов при мольном соотношении соль металла лиганд $Ln^{3+}:HL=1:3$. В связи с тем, что реакции комплексообразования у лантаноидов легче протекают с депротонированной карбоксильной группой, значение pH при проведении синтеза необходимо поддерживать выше 5,0. Для этого предварительно ароматические карбоновые кислоты переводят в натриевые, калийные или аммонийные соли добавлением соответствующего основания. Нами для этих целей было выбрано использование гидроксида калия. Дело в том, что калийные соли выбранных лигандов хорошо диссоциируют, а ионы Na^+ и NH_4^+ являются большими загрязнителями конечных веществ, так как от них сложнее избавиться при выделении целевого продукта. При этом pH раствора не должен превышать 7, ввиду активного образования гидроксокомплексов. Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа полученные методом ионного обмена координационные соединения

представляют собой гидраты состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=3-8$, соединения, полученные электрохимическим методом, молекул воды не содержат и отвечают формуле LnL_3 и Ln_2L_3 в зависимости от используемого лиганда.

В случае использования нерастворимых и растворимых в воде лигандов синтез комплексных соединений показан на нижеописанных примерах. Так как синтезы большинства комплексных соединений лантаноидов с выбранными ароматическими кислотами протекают схоже, то все они подробно не описаны. Для 2-ацетилсалициловой и фталаминовой кислот комплексные соединения данным образом получить не удалось, так как при нагревании в щелочной среде происходит их гидролиз до салициловой и фталиевой кислоты соответственно. Комплексы лантаноидов для данных кислот были получены электрохимическим методом.

2.5.1 Синтез комплексных соединений гадолиния(III) и тербия(III) с лигандами хорошо растворимыми в воде

Для синтеза бензоатов лантаноидов используется множество методик, нами была использована методика аналогичная описанной в [180]. Синтез комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) для одного и того же выбранного лиганда вели аналогичным образом. Ниже представлена выбранная методика на примере получения бензоата тербия(III).

Бензойную кислоту 0,30 г (2,46 ммоль) постепенно растворяли в 25 мл дистиллированной воды при медленном нагревании и постоянном перемешивании. К полученному раствору постепенно добавляли по каплям 1М раствор гидроксида калия, доводя $\text{pH} \approx 6,0$, следя при этом за тем, чтобы кислотность среды не понижалась выше 6,5, так как это приводит к образованию гидроксокомплексов. К ещё теплomu раствору бензоата калия по каплям добавили 1,65 мл (0,81 ммоль) раствора хлорида тербия(III) ($C=0,51$ моль/л), не переставая интенсивно перемешивать реакционную смесь, после чего оставляли её на сутки до выпадения осадка. После этого осадок

отфильтровали и промывали спиртом до отрицательной реакции на ион Cl^- (для этой цели использовали раствор нитрата серебра). Полученное комплексное соединение высушивалось в эксикаторе над оксидом фосфора(V) до постоянной массы.

2.5.2 Синтез комплексных соединений гадолиния(III) и тербия(III) с лигандами плохо растворимыми в воде

В случае лигандов плохо растворимых в воде, синтез вели из спиртовых растворов. Ниже приведён пример получения координационного соединения гадолиния(III) с 3,4-диметоксибензойной кислотой. Аналогичным образом вели синтез со всеми лигандами, которые плохо растворяются в воде.

К 25 мл горячего этанола прибавили при постоянном перемешивании 0,546 г (3 ммоль) 3,4-диметоксибензойной кислоты до полного её растворения, причем после этого нагревание продолжали. Затем при интенсивном перемешивании постепенно добавили 1,95 мл (1 ммоль) раствора хлорида гадолиния(III) ($C=0,512$ моль/л), повышая рН теплой реакционной смеси до 5,5 осторожным добавлением по каплям 1М раствора гидроксида калия. Полученную реакционную массу доводили до кипения не переставая тщательно перемешивать и оставляли на 3 часа. При этом образовывался осадок, который выдерживали в течение суток, затем его отфильтровывали и промывали спиртом до отрицательной реакции на ион Cl^- (для этой цели использовали раствор нитрата серебра). Полученное комплексное соединение высушивалось в эксикаторе над оксидом фосфора(V) до постоянной массы.

2.5.3 Синтез гидроксокомплексов гадолиния(III) и тербия(III)

Для установления влияния значения pH раствора на состав получаемых комплексных соединений нами были проведены синтезы при $\text{pH} < 3,5$ и $\text{pH} > 7$. В первом случае для повышения кислотности среды использовали раствор соляной кислоты, а во втором для её понижения раствор гидроксида калия. Как и ожидалось в первом случае выходы комплексных соединений были крайне низкие из-за протонирования карбоксильной группы и затруднении участия её в комплексообразовании. Во втором случае активно образовывались гидроксокомплексы, что и было подтверждено нами на практике. Синтез при повышенном значении pH рассмотрен на примере 2,4-диметоксибензойной кислоты и соли тербия(III).

К 25 мл горячего этанола прибавляли при постоянном перемешивании 0,545 г (3 ммоль) 2,4-диметоксибензойной кислоты до полного её растворения. Не переставая нагревать и интенсивно перемешивать раствор постепенно добавили 1,95 мл (1 ммоль) раствора хлорида гадолиния(III) ($C = 0,12 \text{ моль/л}$), повышая pH теплой реакционной смеси до 7,5 осторожным добавлением по каплям 1M раствора гидроксида калия. Полученную реакционную массу тщательно перемешивая доводя до кипения и оставляли на 3 часа. При этом образовывался осадок, который выдерживали в течение суток, затем его отфильтровали и промывали спиртом до отрицательной реакции на ион Cl^- . Полученное комплексное соединение высушивалось в эксикаторе над оксидом фосфора(V) до постоянной массы.

2.6 Электрохимический синтез комплексных соединений тербия (III) и гадолиния (III) с ароматическими кислотами

Прямой электрохимический синтез комплексных соединений проводили методом растворимого анода с использованием источника постоянного тока в двухэлектродной ячейке при постоянном перемешивании. Принципиальная схема ячейки представлена на рис. 20.

Ячейка состоит из стеклянного реактора с плотно пришлифованной крышкой, в которой располагаются электроды – анод из соответствующего лантаноида и платиновый катод, на дно ячейки помещен якорь магнитной мешалки для постоянного перемешивания раствора.

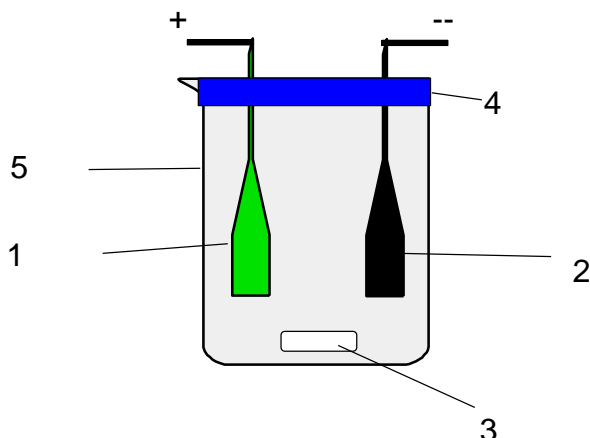


Рисунок 20 – Принципиальная схема электролитической ячейки
1 – анод (рабочий электрод); 2 – катод (вспомогательный); 3 – якорь магнитной мешалки; 4 – герметичная крышка; 5 – стеклянная ёмкость

В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовался обезвоженный ацетонитрил. Концентрация лигандов зависела от их растворимости и находилась в диапазоне от 0,001 до 0,015 М. Время синтеза определяли, исходя из начальной концентрации лигандов по закону Фарадея, оно составляло от 2 до 3,5 часов. Процессы осуществляли в инертной атмосфере и в герметичной системе.

При использовании электрохимических методов синтеза для достижения максимальной эффективности процессов необходимо определить оптимальные условия и параметры синтеза: состав электролитной системы, подаваемое напряжение, сила тока, плотность тока, температура, выход по току. В нашей работе детально не исследовались вольтамперные характеристики и процессы, происходящие на электродах, поскольку в работах Тука и ряда других авторов [108,109, 149, 195-198]

показано, что «в неводных растворителях неучёт детальной электрохимии не мешает синтезировать индивидуальные комплексы». Однако логично считать, что предварительная запись вольтамперных характеристик способна более детально информировать о природе протекающих процессов и их механизме.

Оптимальная сила тока в ходе синтезов координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с используемыми лигандами составляла 15-30 мА. Для достижения оптимальных значений силы тока на электрохимическую ячейку подавалось напряжение в пределах 4-9 В. Выбор данного диапазона рабочей силы тока связан с тем, что при более низких его значениях значительно падает скорость синтеза, а при высоких значениях силы тока возможен перегрев раствора, что в свою очередь может привести к протеканию побочных процессов в результате которых целевой продукт либо разрушается, либо значительным образом загрязняется. По этой причине процессы синтеза проводили при температуре, не превышающей 35 С. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 8-13 мА/см². При более высоких значениях плотности тока начиналась деструкция анода, что приводило к снижению эффективности электрохимических процессов и загрязнению реакционной смеси трудноотделимыми эрозированными частицами электрода.

В ходе синтеза комплексов тербия(III) и гадолиния(III) в ряде случаев, например, с 3,5-диизопропилсалициловой и 3,4-диметоксибензойной кислотами, на аноде происходила адгезия образовавшегося малорастворимого комплексного соединения, что приводило к пассивации анода. Следствием пассивации являлось снижение плотности тока почти до нулевого значения, из-за чего процесс синтеза существенно замедлялся. Также происходило повышение электрического сопротивления системы, приводящее к снижению общей электропроводности. Для решения данных проблем электрохимическая ячейка подвергалась в ходе синтеза ультразвуковой обработке, благодаря чему происходило значительное

снижение пассивации анода и стабилизация процессов синтеза. Использование ультразвука для борьбы с пассивацией является общим методом для всех синтезов, где образуются малорастворимые соединения. Положительные результаты дало и нагревание реакционной смеси, однако в таком случае несколько усложняется сам синтез из-за применения легко кипящего растворителя.

В случаях, когда при синтезе образовывались растворимые комплексы (например, с 2,4-диметоксибензойной кислотой), которые выделить в твердом виде сложнее чем в случае образования нерастворимых продуктов, необходимо минимизировать число компонентов электролитной системы. По этой причине синтез осуществлялся методом с использованием в качестве фонового электролита лиганда, это позволяет избежать загрязнения продукта реакции ионами, входящими в состав фонового электролита, а также за счёт сокращения числа компонентов до минимума упростить выделение комплексного соединения в твердом виде. Однако это можно сделать только если сам лиганд хорошо диссоциирует в ацетонитриле. В остальных случаях для увеличения электропроводности системы в качестве фонового электролита применяли перхлорат лития, который хорошо растворим в используемых растворителях и ионы которого имеют низкую координирующую способность.

Комплексные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с ацетилсалициловой и фталаминовой кислотой, которые не удалось получить химическим путем из-за гидролиза лигандов, с лёгкостью образовались при анодном растворении соответствующих лантаноидов в ацетонитрильной среде. Исходные лиганды хорошо растворимы, однако из-за низкой проводимости растворов применялся фоновый электролит. В результате образовались растворимые комплексные соединения для ацетилсалициловой кислоты и нерастворимые для фталаминовой.

После окончания электрохимического синтеза выпавшие в осадок малорастворимые комплексы белого цвета отфильтровывались на фильтре

Шота, промывались ацетонитрилом и сушились в вакуумной печи при температуре 30-50 °С.

В случае образования растворимых продуктов (с 2,4-диметоксибензойной кислотой) комплексы предварительно выделялись путем высаливания, которое проводили смесью толуола и хлороформа. При этом выпадал белый осадок комплексного соединения, который отфильтровывали на фильтре Шотта и затем сушили до постоянной массы.

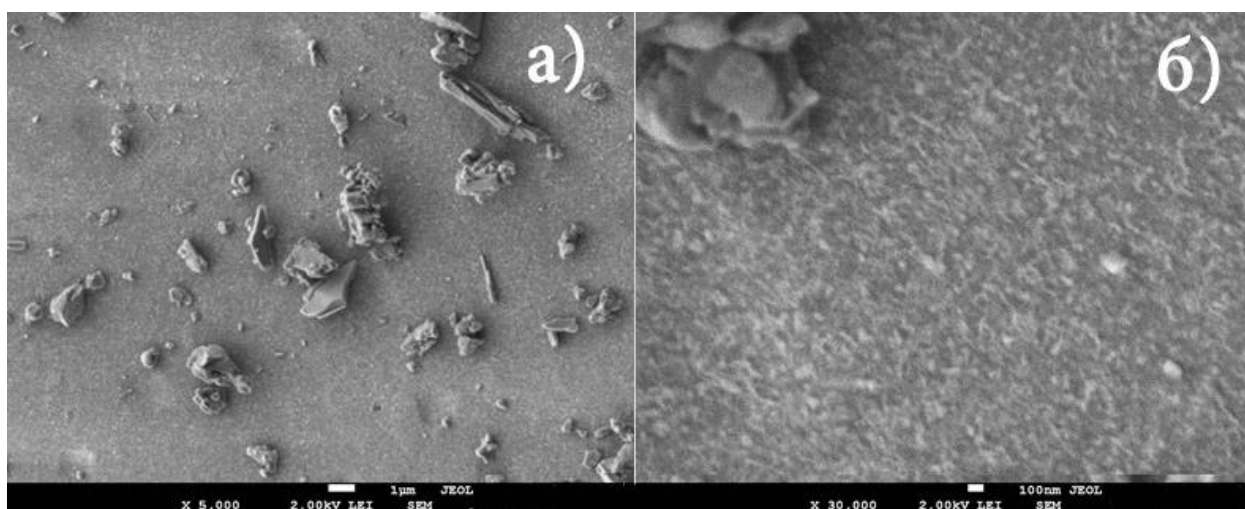


Рисунок 21 – Микрофотографии комплекса $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$, полученные при увеличении в 5000 раз (а) и 30000 раз (б)

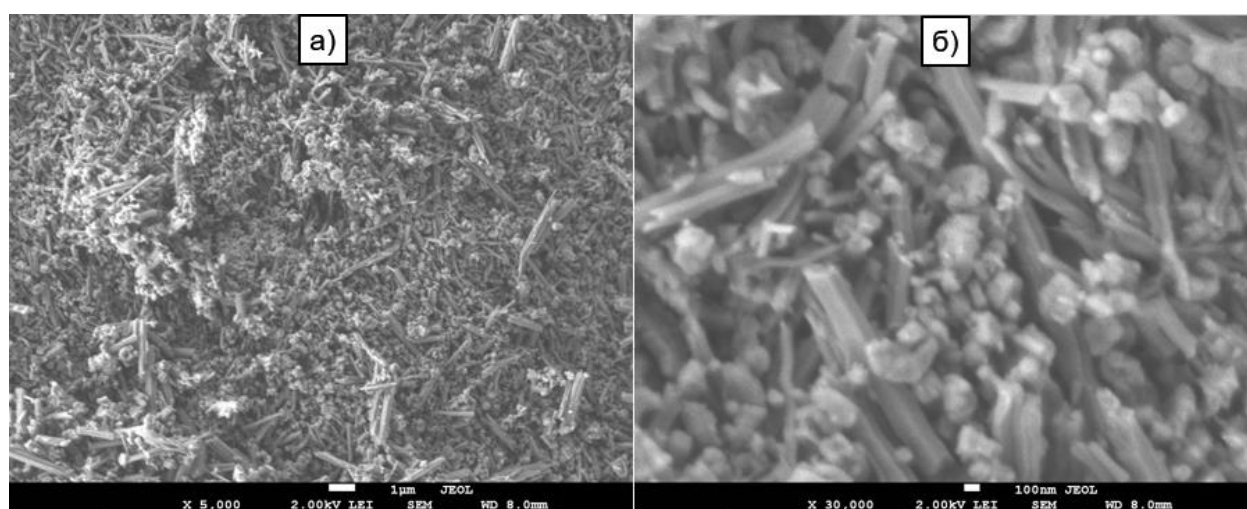


Рисунок 22 – Микрофотографии комплекса $Gd(2,5-MeOBenz)_3$, полученные при увеличении в 5000 раз (а) и 30000 раз (б)

На рисунках 21 и 22 представлены микрофотографии микроструктуры синтезированных комплексных соединений $Gd(3,4,5\text{-MeOBenz})_3$ и $Gd(2,5\text{-MeOBenz})_3$. Как видно из рисунка 21, соединения представляют собой наноразмерные порошки, объединенные в более крупные агломераты. Анализируя рисунок 22, можно сделать вывод, что синтезированное соединение представляет собой агломераты наноразмерных, кристаллических, нитевидных частиц с четко выделенными гранями: размер агломератов 20-120 мкм; размер кристаллических частиц в диаметре ≈ 150 нм, в длине > 1 мкм.

2.7 Методы анализа и исследования синтезированных комплексных соединений

Содержание лантаноидов (III) в полученных комплексных соединениях определяли методом комплексонометрического титрования 0,01 Н раствором ЭДТА (предварительно стандартизированном), в качестве индикатора использовали спиртовой раствор ксиленолового оранжевого. Погрешность титрования данным методом составляет $\pm 0,2$ %. Предварительно навеску координационного соединения прокаливали в муфельной печи при температуре 850-1000 °С до полного разрушения органической части комплекса. Образующийся при этом соответствующий оксид лантаноида растворяли в соляной кислоте при небольшом нагревании. В полученном растворе содержание металла определяли по известной методике [181-182].

Содержание углерода и водорода в полученных координационных соединениях определяли методом элементного микроанализа на С,Н,Н,С-анализаторе VARIO MICRO CUBE в токе кислорода при температуре печи 1200 °С.

Термический анализ выполняли на синхронном термическом анализаторе NETSCH STA 409 PC/PG. Анализ проводили в атмосфере

воздуха при температуре от 25 до 1000 °С, скорость нагрева при этом составляла

10 К/мин.

Данные элементного анализа комплексных соединений представлены в табл. 1. Состав некоторых комплексных соединений, полученных методом ионного обмена, в частности, бензоатов, ацетилбензоатов, алкоксибензоатов тербия(III) и гадолиния(III) хорошо согласуется с литературными данными [112, 198].

ИК-спектры комплексов и лигандов записывали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 в области 4000-400 см⁻¹. Для записи спектров использовались твёрдые образцы комплексных соединений, запись вели на приставке нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Электронные спектры поглощения растворов лигандов записывали на двулучевом спектрофотометре UV-VIS HITACHI U-3900 в кюветах из кварца толщиной 1 см в диапазоне 190-350 нм. Для записи спектров использовали водные растворы лигандов с добавлением соляной кислоты до полного протонирования лигандов.

Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (Люмэкс). Для записи использовали твердые образцы полученных комплексных соединений, регистрацию вели при комнатной температуре и температуре жидкого азота (спектры фосфоресценции). В качестве источника возбуждения выступала импульсная ксеноновая лампа, максимум длины волны возбуждения составлял 290-310 нм. В качестве стандарта для определения относительных интенсивностей люминесценции использовали синтезированный бензоат тербия (так как бензойная кислота является простейшим представителем ароматических карбоновых кислот, а её комплексные соединения с лантаноидами (III) обладают видимой люминесценцией). Данная методика является стандартной и описана в литературе [46].

Вольтамперометрические измерения проводили на потенциостат-гальваностате AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab b.v., Голландия), относительно серебряного электрода в ацетонитрильном растворе перхлората серебра (Ag^+/Ag).

Микроструктура пленок изучена спомощью ИК-микроскопа Nuperion 2000 (Bruker), который использован как обычный оптический микроскоп отраженного и проходящего света. Фотографии с бóльшим увеличением получены на сканирующем электронном микроскопе JSM 7500F.

Толщины пленок контролировались с помощью микроинтерференционного микроскопа МИИЛОМО-4М.

Микроструктуры исследуемых комплексов использовались методом растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом «JEOL JSM-7500F». Изображение получали с помощью вторичных электронов, при энергии вторичного пучка 5 кэВ с разрешением 1 нм.

ЭПР-спектры порошков регистрировали на ЭПР спектрометре «JEOL JES FA-300». Порошки в твердом виде помещались в кварцевую ампулу. Запись спектров ЭПР проводилась в X-диапазоне с частотой модуляции 100 кГц. Измерения проводились в температурном диапазоне 103-293 К при прокачке паров жидкого азота через резонатор.

Таблица 1 - Данные элементного анализа состава полученных координационных соединений Gd^{3+} и Tb^{3+} с используемыми ароматическими карбоновыми кислотами

Координационное соединение	Формула	Содержание элемента, %					
		Найдено			Вычислено		
		С	Н	Ln^{3+}	С	Н	Ln^{3+}
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хим.)	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{Tb}$	42,42	3,79	26,8	42,40	3,87	26,7
$\text{Tb}(\text{Benz})_3$	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Tb}$	48,12	2,75	30,12	48,29	2,89	30,43

1	2	3	4	5	6	7	8
Gd(Benz) ₃ ·4H ₂ O (хим.)	C ₂₁ H ₂₃ O ₁₀ Gd	42,53	3,86	26,6	42,52	3,88	26,5
Gd(Benz) ₃	C ₂₁ H ₁₅ O ₆ Gd	48,38	2,92	39,75	48,45	2,90	30,21
Tb(2-HidBenz) ₃ ·6H ₂ O (хим.)	C ₂₁ H ₂₇ O ₁₅ Tb	37,26	4,15	24,38	37,18	4,01	23,43
Tb(2-HidBenz) ₃	C ₂₁ H ₁₅ O ₉ Tb	44,58	2,87	27,69	44,23	2,65	27,87
Gd(2-HidBenz) ₃	C ₂₁ H ₁₅ O ₉ Gd	44,44	2,74	27,45	44,36	2,66	27,66
Tb(2-АсBenz) ₃ ·3H ₂ O (хим.)	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₅ Tb	43,86	3,33	21,39	43,21	3,63	21,18
Gd(2-АсBenz) ₃	C ₂₆ H ₁₈ O ₁₂ Gd	46,71	3,63	22,44	46,48	3,05	22,64
Tb(2-АсBenz) ₃	C ₂₆ H ₁₈ O ₁₂ Tb	45,23	2,18	23,58	45,83	2,66	23,33
Gd(4-АсBenz) ₃ ·4H ₂ O (хим.)	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₅ Gd	44,01	4,22	21,69	43,31	3,63	21,00
Gd(4-АсBenz) ₃	C ₂₆ H ₁₈ O ₁₂ Gd	46,28	3,96	22,59	46,48	3,05	22,64
Tb(4-АсBenz) ₃	C ₂₆ H ₁₈ O ₁₂ Tb	45,84	2,47	23,20	45,83	2,66	23,33
Tb(MeSal) ₃ (H ₂ O) ₄ (хим.)	C ₂₄ H ₂₉ O ₁₃ Tb	41,98	3,56	23,05	42,12	4,27	23,22
Tb(MeSal) ₃	C ₂₄ H ₂₁ O ₉ Tb	46,96	3,34	25,84	47,07	3,47	25,95
Gd(MeSal) ₃	C ₂₄ H ₂₁ O ₉ Gd	47,23	3,42	25,69	47,20	3,47	25,75
Tb(5-BrSal) ₃	C ₂₁ H ₁₂ Br ₃ O ₉ Tb	31,33	1,86	19,58	31,26	1,50	19,69
Gd(5-BrSal) ₃	C ₂₁ H ₁₂ Br ₃ O ₉ Gd	31,15	2,12	19,42	31,32	1,50	19,53
Tb(5-SulfoSal) ₃	C ₂₁ H ₁₅ S ₃ O ₂₁ Tb	29,35	1,64	18,49	29,38	1,76	18,51
Gd(5-SulfoSal) ₃	C ₂₁ H ₁₅ S ₃ O ₂₁ Gd	29,98	1,89	18,37	29,44	1,76	18,35
Tb(4-TbutBenz) ₃	C ₃₃ H ₃₉ O ₆ Tb	57,48	5,42	22,75	57,53	5,71	22,83
Gd(4-TbutBenz) ₃	C ₃₃ H ₃₉ O ₆ Gd	57,52	6,01	22,89	57,39	5,69	23,01
Tb(2-FenOBenz) ₃	C ₃₉ H ₂₇ O ₉ Tb	58,56	3,97	19,93	58,66	3,41	19,90

1	2	3	4	5	6	7	8
Gd(2-FenOBenz) ₃	C ₃₉ H ₂₇ O ₉ Gd	57,80	4,00	19,79	58,78	3,42	19,73
Tb(Ftalamin) ₃	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ O ₉ Tb	43,93	6,96	24,44	44,26	6,45	24,40
Gd(Ftalamin) ₃	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ O ₉ Gd	44,76	3,25	24,03	44,37	2,76	24,20
Tb(2,3-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Tb	46,00	3,98	22,45	46,17	3,87	22,63
Gd(2,3-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Gd	46,02	3,77	22,34	46,28	3,88	22,44
Tb(2,4-МеOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Tb	37,74	5,14	18,66	38,31	5,12	18,77
Tb(OH)(2,4-МеOBenz) ₂ (хим.)	C ₁₈ H ₁₉ O ₉ Tb	40,13	3,48	29,48	40,13	3,57	29,62
Tb(2,4-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Tb	45,88	3,27	22,45	46,17	3,87	22,63
Gd(2,4-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Gd	46,18	3,42	22,34	46,28	3,88	22,44
Gd(2,4-МеOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Gd	38,8	5,12	18,64	38,34	5,10	18,65
Gd(2,6-МеOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Gd	37,83	5,23	18,72	38,41	5,06	18,62
Tb(2,6-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Tb	46,05	3,54	22,37	46,17	3,87	22,63
Gd(2,6-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Gd	46,15	3,82	22,48	46,28	3,88	22,44
Tb(3,4-МеOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	C ₂₇ H ₄₃ O ₂₀ Tb	37,06	5,84	18,96	38,31	5,12	18,77
Tb(3,4-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Tb	46,77	4,32	23,03	46,17	3,87	22,63
Gd(3,4-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Gd	45,92	3,31	22,45	46,28	3,88	22,44
Tb(3,5-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Tb	45,96	4,14	22,86	46,17	3,87	22,63
Gd(3,5-МеOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Gd	46,33	4,05	22,31	46,28	3,88	22,44
Tb ₂ (2,6-Dpir) ₃	C ₂₁ H ₉ N ₃ O ₁₂ Tb	30,87	1,86	39,13	31,02	1,12	39,09
Gd ₂ (2,6-Dpir) ₃	C ₂₁ H ₉ N ₃ O ₁₂ Gd ₂	31,63	1,49	38,40	31,15	1,12	38,84

1	2	3	4	5	6	7	8
Tb(3-PircarbH) ₃	C ₁₈ H ₁₂ N ₃ O ₆ Tb	41,26	2,87	30,33	41,16	2,30	30,26
Gd(3-PircarbH) ₃	C ₁₈ H ₁₂ N ₃ O ₆ Gd	41,17	2,42	30,12	41,29	2,31	30,04
Tb(2(4Clben)Benz) ₃	C ₄₂ H ₂₄ Cl ₃ O ₉ Tb	53,63	3,62	16,93	53,78	2,58	16,94
Gd(2(4Clben)Benz) ₃	C ₄₂ H ₂₄ Cl ₃ O ₉ Gd	53,60	3,23	16,74	53,88	2,58	16,80
Tb(2(4Fben)Benz) ₃	C ₄₂ H ₂₄ F ₃ O ₉ Tb	56,74	3,13	17,98	56,77	2,72	17,89
Gd(2(4Fben)Benz) ₃	C ₄₂ H ₂₄ F ₃ O ₉ Gd	56,82	2,46	17,37	56,88	2,73	17,73
Tb(2-BenzolBenz) ₃	C ₄₂ H ₂₇ O ₉ Tb	60,38	3,12	19,16	60,44	3,26	19,04
Gd(2-BenzolBenz) ₃	C ₄₂ H ₂₇ O ₉ Tb	60,52	3,57	18,94	60,56	3,27	18,88
Tb(4-HidBenz) ₃	C ₂₁ H ₁₅ O ₉ Tb	44,63	2,91	27,84	44,23	2,65	27,87
Gd(4-HidBenz) ₃	C ₂₁ H ₁₅ O ₉ Gd	44,11	2,60	27,49	44,36	2,66	27,66
Tb(AcetSal) ₃	C ₂₇ H ₂₁ O ₁₂ Tb	46,93	3,21	22,79	46,57	3,04	22,82
Gd(AcetSal) ₃	C ₂₇ H ₂₁ O ₁₂ Gd	46,56	3,47	22,67	46,68	3,05	22,64
Tb(2,5-MeOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Tb	45,97	3,56	22,69	46,17	3,87	22,63
Gd(2,5-MeOBenz) ₃	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ Gd	46,02	4,12	22,39	46,28	3,88	22,44
Tb(3,4-EtOBenz) ₃	C ₃₃ H ₃₉ O ₁₂ Tb	50,44	20,52	5,63	50,39	5,00	20,20
Gd(3,4-EtOBenz) ₃	C ₃₃ H ₃₉ O ₁₂ Gd	50,63	5,48	19,98	50,50	5,01	20,03
Tb ₂ (2,3-Dpir) ₃	C ₂₁ H ₉ N ₃ O ₁₂ Tb ₂	31,11	1,73	39,21	31,02	1,12	39,09
Gd ₂ (2,3-Dpir) ₃	C ₂₁ H ₉ N ₃ O ₁₂ Gd ₂	31,23	1,29	38,55	31,15	1,12	38,84
Tb(3,5-IsopropSal) ₃	C ₄₅ H ₆₃ N ₃ O ₉ Tb	59,73	7,61	17,50	59,60	7,00	17,52
Gd(3,5-IsopropSal) ₃	C ₄₅ H ₆₃ N ₃ O ₉ Gd	60,04	6,53	17,42	59,71	7,01	17,37

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Особенности синтеза комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с используемыми в работе лигандами

Синтез основанный на обменном взаимодействии соли металла и лиганда. Как уже было отмечено выше, в нашей работе использовались в качестве лигандов ароматические карбоновые кислоты, так как образующиеся соединения обладают хорошей люминесценцией и рядом других полезных свойств (термическая стабильность и фотостабильность). В качестве металла комплексообразователя был выбран тербий ввиду его высокой вероятности зеленой люминесценции в видимом диапазоне. Для определения триплетных уровней лигандов, интенсивности их фосфоресценции, а также других люминесцентных характеристик использовались комплексные соединения с гадолинием(III).

Как было отмечено выше, химический синтез комплексов проводили в водно-этанольных растворах при мольном соотношении соль металла / лиганд Ln:HL 1:3. Выбранное соотношение является наиболее оптимальным, так как приводит к образованию нейтральных комплексных соединений, что может минимизировать вероятность присутствия посторонних ионов в координационной сфере.

В качестве среды использовался водно-спиртовой раствор. Это обусловлено рядом факторов: во-первых, в чистой воде, либо этаноле не всегда была достигнута достаточная растворимость исходных компонентов, что значительно усложняло проведение синтеза. Во-вторых, при использовании воды увеличивается гидратация комплексных соединений, что крайне нежелательно в люминесцентных материалах. В неводных растворителях ион лантаноида(III) слабо изолирован молекулами растворителя от реакции с ароматической кислотой. При переходе от водного к спиртовому растворителю (т.е. при уменьшении концентрации молекул

воды) число молекул растворителя в сольватной оболочке иона лантаноида(III) уменьшается с 9 до 3. При этом образующиеся сольватоккомплексы гораздо менее устойчивы чем подобные аквакомплексы. Здесь необходимо отметить и уменьшение процессов гидролиза при комплексообразовании. Применение этанола в качестве органической фазы в большинстве подобных синтезов объясняется его доступностью, малой токсичностью, хорошей в нём растворимостью используемых лигандов, малой координирующей способностью.

Выбор диапазона рН от 5 до 7 обусловлен несколькими причинами. При низких значениях рН лиганд не депротонируется, следовательно, не происходит и комплексообразования. Поскольку диссоциация карбоновых кислот представляет собой обратимый процесс, то одним из факторов, стабилизирующих карбоксилат-ион относительно недиссоциированной формы лиганда является повышение значения рН до необходимого уровня. Для выбранных лигандов константа кислотности лежит в диапазоне рK_a 4-5 (табл. 2), следовательно, необходимо повышение значения рН выше данного значения. С другой стороны, повышение значения рН выше 6 при синтезе координационных соединений приводит к увеличению вероятности образования соответствующих гидроксокомплексов LnOHL₂, Ln(OH)₂L.

Полученные химическим синтезом комплексные соединения исходя из данных элементного анализа являются гидратами, отвечающими составу Ln_mL₃·nH₂O, где m=1 для монокарбоновых и 2 для дикарбоновых кислот; где содержанием молекул воды n=4-5. В зависимости от природы лиганда комплексные соединения обладают либо высокой растворимостью в воде и спирте, либо, наоборот, крайне низкой растворимостью. Растворимые комплексные соединения очищались перекристаллизацией из этилового спирта, в результате образовывались гидратированные соединения, содержащие до восьми молекул воды в своём составе. Безводные координационные соединения практически не растворимы в большинстве применяемых нами растворителей: этаноле, ацетонитриле,

тетрагидрофуране, хлороформе, бензоле, тетрахлоруглероде, диоксане, этоксиэтаноле и других. Это можно объяснить тем, что ионы лантаноидов имеют довольно высокие координационные числа и при удалении молекул воды будут координироваться с лигандами из соседних молекул комплексов, чтобы скомпенсировать координационную ненасыщенность. При этом будет образовываться полимерная структура, а, как известно, неорганические полимеры имеют крайне низкую растворимость в большинстве растворителей, а также характеризуются малой летучестью.

Таблица 2 – Величины pK_a некоторых применяемых ароматических карбоновых кислот в воде при 25 °С

Название кислоты	Величина pK_a
Бензойная кислота	4,20
2-Гидроксибензойная кислота	2,97
Ацетилсалициловая кислота	3,70
2,6-диметоксибензойная кислота	3,98
3,4-диметоксибензойная кислота	4,44
3,5-диметоксибензойная кислота	3,96
3,4-диэтоксибензойная кислота	4,39
2-ацетилбензойная кислота	4,16
2,3-пиридиндикарбоновая кислота	2,52
2,6-пиридиндикарбоновая кислота	2,21
5-сульфосалициловая кислота	2,85
3-пиридинкарбоновая кислота	4,81
3-метилсалициловая кислота	2,80

Электрохимический синтез комплексных соединений.

Электрохимическая ячейка для анодного синтеза безводных комплексных соединений (рис. 20) представляет собой герметично закрывающийся стеклянный сосуд с шлифованной крышкой, в которой располагаются

держатели электродов. В держателях фиксируются два электрода – рабочий (анод) и вспомогательный (катод). Выбор материала ячейки обусловлен инертностью стекла, его относительной твердостью (не царапается и не загрязняет продукты реакции) и термической устойчивостью. В качестве анода использовалась пластина из соответствующего лантаноида, подвергаемого анодному растворению, а в качестве катода – платина. Металлические тербий и гадолиний относительно активны, особенно в водных растворах, где они постепенно эрозируют с образованием гидроксидов. Данный процесс особенно быстро протекает под действием электрического тока. Также нужно учитывать и тот факт, что они способны к прямому взаимодействию с рядом ароматических карбоновых кислот, которые использовались в данной работе в качестве лигандов. Хотя этот процесс идет медленно, но тем не менее он имеет место быть. Именно поэтому нет возможности достоверного расчета выхода продукта по току, так как неизвестно, какая часть металла вступила в химическое взаимодействие, а какая растворилась под действием электрического тока. В связи этим расчет ведут по веществу, а точнее по лиганду. Выходы по веществу в ходе электрохимического синтеза превышали 80%, что свидетельствует о высокой эффективности анодного синтеза при получении данных веществ при выбранных оптимальных условиях.

При использовании электрохимического синтеза для достижения максимальной эффективности процесса необходимо определить оптимальные условия синтеза: состав электролитной системы, подаваемое напряжение, силу тока, плотность тока, температуру.

Выбор растворителя – ацетонитрила в большинстве случаев обусловлен тем, что данный растворитель удовлетворяет требованиям, предъявляемым при электрохимическом синтезе: электрохимическая устойчивость, слабая координирующая способность, растворимость в нем исходных лигандов и фонового электролита, доступность и легкость осушки. Довольно высокое значение давления паров ацетонитрила способствует

простому его удалению при нагревании, особенно, если процесс вести в вакууме. Также нами была предпринята попытка синтеза бензоатов и салицилатов гадолиния(III) и тербия(III) в водной среде. Однако она показала несостоятельность данного метода из-за сильной эрозии электродов. При этом образовавшиеся гидраты соответствующих комплексных солей не отличались по составу от полученных химическим путём.

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



где HL – лиганд.

Как уже отмечалось выше процессами, определяющими кинетику реакции, является перенос заряда и диффузия компонентов. При растворении металла на аноде в большинстве случаев можно провести определённую зависимость между электродным потенциалом ε и плотностью тока j (рис. 23).

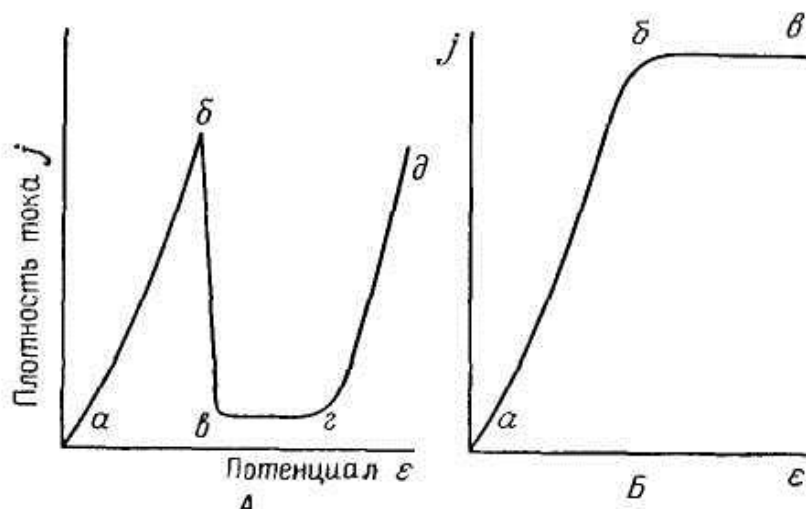


Рисунок 23 – Корреляция изменения плотности тока от электродного потенциала при анодном растворении металла

Для случая, когда металл пассивируется в ходе процесса электрохимического растворения, график зависимости представлен на рис. 23А. На первом этапе происходит активное растворение металла, при котором идёт рост плотности тока (отрезок *аб*). На следующем этапе идет процесс пассивации, сопровождающийся падением плотности тока (отрезок *бв*). После этого металл находится в пассивном состоянии (отрезок *вг*). Данный этап характеризуется низкой скоростью растворения металла из-за уменьшения плотности тока. Для некоторых металлов при соблюдении определённых условий может наступить транспассивное состояние, когда происходит заметный рост плотности тока и скорость процесса вновь увеличивается (отрезок *гд*). Это возможно в случае, когда металл способен переходить в состояние с повышенной степенью окисления, либо возможен процесс высокой поляризации электрода (при этом происходит выделение на аноде газообразного кислорода)

Случай, при котором не происходит пассивации металла при его анодном растворении, представлен на рисунке 23Б. Как видно на начальном этапе (отрезок *аб*) происходит активное растворение металла, при этом плотность тока постоянно растёт. После того как электродный потенциал достигнет достаточно положительного значения, скорость растворения металла существенно замедлится (отрезок *бв*), этот отрезок характеризуется появлением так называемого анодного предельного тока. На данном этапе синтеза на поверхности металлического электрода возможно адсорбирование комплексного соединения, приводящие к пассивации его рабочей области. При этом дальнейшая анодная скорость растворения металла будет зависеть от адгезии данного комплексного соединения к поверхности металла, а также определяется скоростью растворения этого комплекса, т.е. процессами десорбции. В определенных условиях, помимо процесса активного растворения металла, также может происходить и его восстановление. И эта реакция также оказывает влияние на кинетику процесса и свидетельствует о плохом подборе условий электросинтеза.

Иногда на первоначальном этапе синтеза наблюдалось изначальное падение плотности электрического тока, за которым происходил последующий её подъем (рис. 24). Это можно объяснить особым механизмом растворения металла. Изначально растворение происходит на активных точках поверхности металла, образующихся в микрогетерогенных зонах. Наличие этих зон связано с неоднородностью поверхности металла (наличие микровыступов и микровпадин), что обуславливает значительную площадь контакта фаз, а значит и высокие значения плотности электрического тока на этих выступах. В ходе синтеза данные выступы растворяются в первую очередь, что уменьшает площадь поверхности электрода, соответственно понижая и плотность тока. Дальнейшее растворение на межзерновой границе вновь приводит к возникновению микронеровностей, которые и будут обуславливать повышение скорости процессов анодного растворения металла.

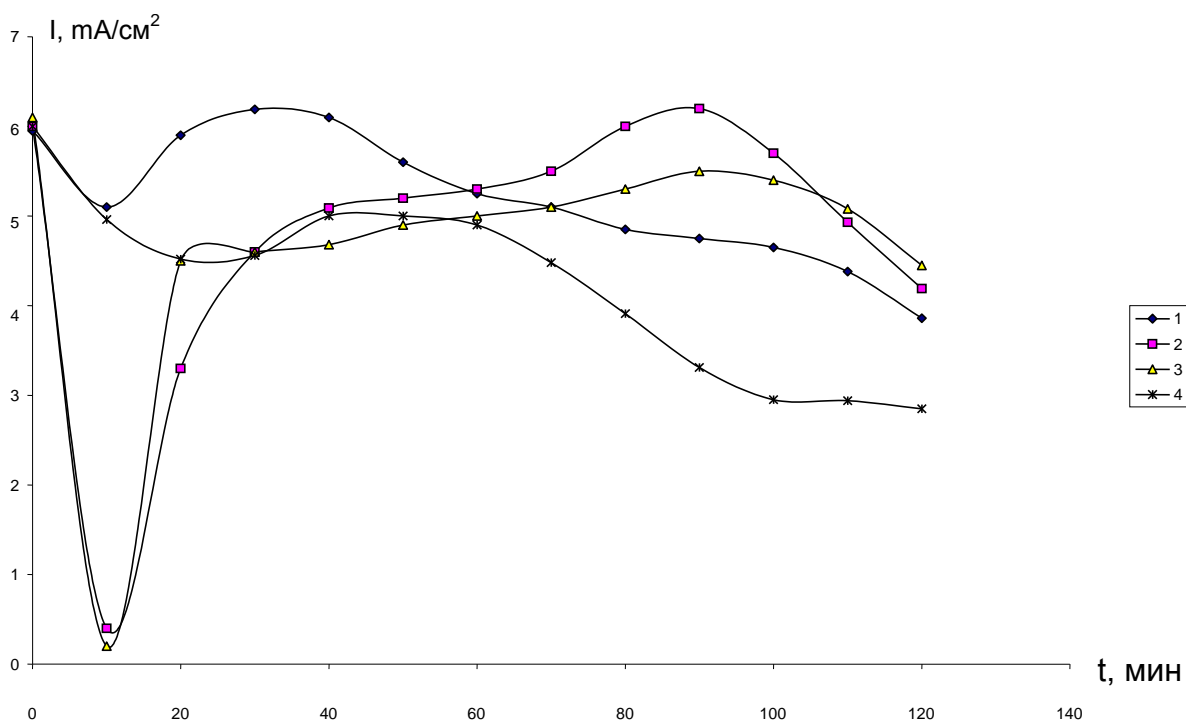


Рисунок 24 – Зависимость плотности тока от времени синтеза координационных соединений тербия(III)

1 – 2-гидроксibenзойная кислота, 2 – бензойная кислота,
3 – пиридинкарбоновая кислота, 4 – 3,4-диметоксибензойная кислота

На поверхности металла, помимо описанных явлений, могут иметь место и эффекты, связанные с адсорбцией соединений, обладающих высокой адгезией, которые обусловлены в основном природой лиганда, что довольно часто приводит к пассивации анода. Так, падение плотности тока в случае бензойной кислоты значительно выше чем, например, с 2-гидроксибензойной кислотой. Это обусловлено различным строением лигандов, что приводит к образованию комплексных соединений различной устойчивости (во втором случае образуются более прочные соединения). Следствием пассивации являлось увеличение электрического сопротивления системы и снижение плотности тока почти до нулевого значения, из-за чего процесс синтеза существенно замедлялся. Применение в данном случае ультразвуковой обработки электрохимической ячейки в ходе всего процесса синтеза способствовало значительному его ускорению. Слабые ультразвуковые волны способствовали снижению адгезии продуктов реакции к поверхности анода, удаляя тем самым большую часть осадка с его поверхности, уменьшая сопротивление в электрохимической ячейке. Хотя напряжение в системе в течении времени и повышалось, но происходило это значительно медленнее, чем в случае электрохимического синтеза без использования ультразвуковой обработки. Тем не менее в данном случае отпадала необходимость в остановки процесса синтеза и в механической очистки поверхности электродов. При применении ультразвука выходы продуктов увеличивались в среднем на 5-10%. Так как в ходе электрохимического синтеза помимо электрохимического, также идет и химическое растворение лантаноидов, то при использовании ультразвука достигается максимальная скорость растворения металла. Однако, следует отметить тот факт, что при ультразвуковой обработке возможно разогревание реакционной смеси, что с одной стороны может способствовать ускорению процесса из-за увеличения растворимости веществ (улучшается процесс диссоциации), а с другой

приводить к нежелательным побочным реакциям. Поэтому тщательный контроль температуры в ходе синтеза становится также необходимым

Оптимальная сила тока в ходе синтеза комплексных с используемыми лигандами составляет 15-30 мА, подавалось напряжение в пределах 4-12 В. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 6-12 мА/см². Выбор данных параметров способствовал наиболее эффективному протеканию процесса синтеза.

При больших отрицательных потенциалах возможен процесс катодного восстановления карбоновых кислот, приводящий к образованию либо соответствующего альдегида (15) (двухэлектронный процесс), либо соответствующего спирта (16) (четырёхэлектронный процесс):

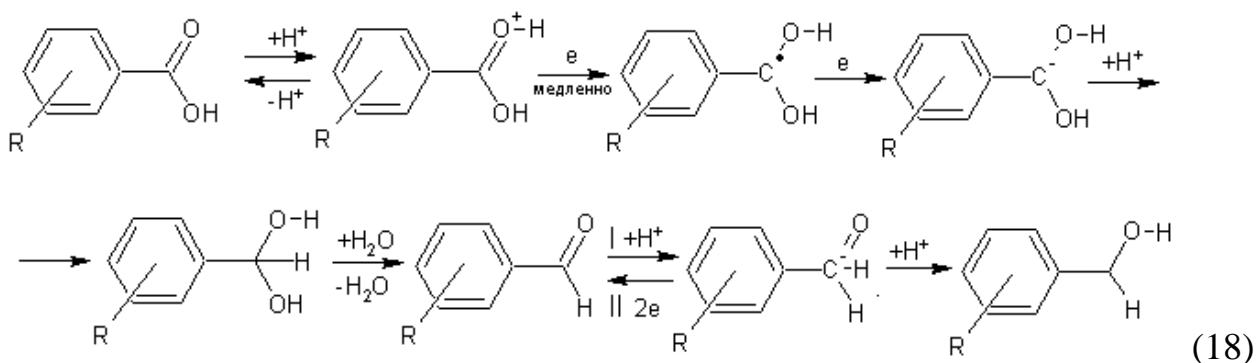


Так как альдегиды чаще всего восстанавливаются при менее отрицательных значениях потенциалов чем аналогичные карбоновые кислоты, то прекращение процесса восстановления альдегидов на этой стадии довольно затруднительно. У ароматических карбоновых кислот не содержащих заместителей, способных легче восстанавливаться чем карбоксигруппа (сильных электроакцепторов), при электролизе в водных растворах на катоде выделяется только водород. Образующийся после восстановления протона карбоксилат-анион, с трудом поддаётся дальнейшему восстановлению. В связи с этим, восстановление неактивированных ароматических карбоновых кислот в слабокислых и слабощелочных средах не происходит. При этом ситуация меняется кардинальным образом в сильнокислой среде, так как при протонировании карбоксильной группы может образоваться соединение, обладающие высокой реакционной способностью, в частности, возможностью принимать

электроны по связи углерод-кислород. Возможно протекание и других типов реакции восстановления, характерных для ароматических карбоновых кислот. Например, в 80 %-ном этанольном растворе бензойная кислота способна восстанавливаться до бензила:



Эта реакция протекает в сильноокислых растворах на ртутных или свинцовых электродах. В присутствии солей тетраалкиламмония эффективность такого восстановления выше чем в присутствии катионов щелочных металлов (используемых в качестве фонового электролита). Это связано с тем, что при переносе заряда на ионную пару (потенциалоопределяющая стадия), анион бензоата имеет существенно делокализованный заряд. При низких значениях pH ещё одним типом реакции восстановления может являться образование соответствующих ароматических спиртов:



Как видно для электрохимического восстановления ароматических карбоновых кислот необходимо создать довольно жесткие условия (сильно кислая среда и довольно высокий отрицательный потенциал (менее -2В)). В нашем случае такие процессы были невозможны из-за мягких условий протекания процессов синтеза координационных соединений.

Основным методом при исследовании процессов протекающих на поверхности электродов является вольтамперометрия. При осуществлении

исследования в неводных средах появляется ряд особенностей методики электрохимических измерений, которые связаны как с механизмами протекания химических реакций, так и с низкой проводимостью неводных растворов. Это накладывает определенные ограничения при выборе методики измерения, а также приборного парка.

Для измерения электродных потенциалов применяют различные электроды сравнения. Это обусловлено тем, что невозможно измерить абсолютную величину потенциала отдельного электрода. В качестве электрода сравнения может выступать любой электрод находящийся в термодинамически равновесном состоянии, при котором выполняются условия воспроизводимости и постоянства во времени всех его основных характеристик. Для водных электролитов можно выделить следующие, наиболее часто применяемые типы электродов сравнения: водородный, каломельный, галогеносеребряные, оксидно-ртутный и хингидронный электроды.

Наиболее широко используются водный насыщенный каломельный электрод и хлорсеребряный электрод. Они соединяются посредством солевых мостиков с исследуемым раствором. При этом, полученные значения потенциалов могут быть выражены и относительно иных применяемых типов электродов сравнения. Данный подход значительно упрощает сравнение данных, полученных из различных источников. Однако следует весьма критично подходить к полученным данным потенциалов при использовании водных электродов для неводных сред. Применение одного типа водного электрода для конкретного неводного растворителя в зависимости от условий может давать различные результаты (особенно это заметно при сравнении потенциалов полученных для разных неводных растворителей и одного типа электрода сравнения). Больше информации можно получить при сравнении данных записанных для различных систем. Но тем не менее, в условиях постоянства и воспроизводимости потенциала на границе контакта растворителей, ограниченно можно использовать

данные полученные для одного типа электрода сравнения (хоть это и не всегда является корректным)[199].

В исследовании [200] была показана возможность использования водного насыщенного каломельного электрода в качестве электрода сравнения для проведения измерений в ацетонитриле. В данной работе было отмечено быстрое падение потенциала электрода на 40 мВ, в связи с изменением диффузионного потенциала, связанного с осаждением растворенного в воде KCl при контакте с ацетонитрилом, а также дегидратацией агар-агаровой пробки, препятствующей смешению применяемых растворителей. Частично эту проблему можно решить используя инертные в этих условиях мембраны, либо подбирать такие сочетания растворителей, которые будут препятствовать высаливанию применяемого фонового электролита.

Диффузионный потенциал зависит от состава применяемого раствора [201]. В данной работе проводилось сравнение электродных потенциалов между серебряным электродом погруженным в раствор соли, содержащей ионы серебра(I) (система Ag/Ag^+) и водным насыщенным каломельным электродом (система Hg/Hg_2Cl_2), по результатам исследования была показана существенная разница между их значениями. В литературе довольно часто пренебрегают этим обстоятельством, не указывая истинную природу диффузионного потенциала. Однако, для корректно воспроизводимых результатов, следует вводить поправку при отнесении потенциалов полученных на одном типе рабочих электродов к какому-либо другому электроду сравнения.

Появления диффузионного потенциала можно избежать, если использовать электрод сравнения, изготовленный на основе ацетонитрила. Применение каломельных электродов (система $Hg/HgCl_2$ или $Hg/HgSO_4$) показало себя крайне ненадежно из-за диспропорционирования солей ртути. Использование же хлорсеребряного электрода (система $Ag/AgCl$) так же дает

неудовлетворительные результаты, из-за плохой растворимости в ацетонитриле хлорида серебра.

Хорошо смогло себя зарекомендовать использование электрода первого рода, состоящего из металлического серебра, погруженного в раствор собственной соли (Ag/Ag^+ в присутствии нитрата или перхлората серебра). В ацетонитриле эта система довольно стабильна, обладает высоким током обмена и подчиняется уравнению Нернста [199].

Применение системы Ag/AgCl оправдано когда необходимо использование электрода сравнения не обладающего заметной поляризацией. Однако, данная система способна стабильно работать, лишь при поддержании постоянной концентрации хлорид ионов. Это может достигаться при использовании, например, насыщенных солей хлорида триметилэтиламмония, либо хлорида лития [202]. Область потенциалов, пригодная при работе с ацетонитрильными растворами лежит в области 2,3-2,8 вольт в зависимости от выбранного фонового электролита.

В растворах солей натрия стабильность при катодной поляризации платиновых электродов определяется реакцией восстановления Na^+ под действием электрического тока до Na^0 , а также последующими побочными реакциями связанными со взаимодействием его со следами молекул воды и ацетонитрилом, приводящими к образованию таких продуктов, как цианид натрия, газообразные водород и метан. В случае применения ртутных катодов, первичным продуктом является амальгама натрия, которая не вступает во взаимодействие с ацетонитрилом. При использовании литиевых солей, восстановленный до металла литий не способен вступать в реакцию с ацетонитрилом, что делает применение таких солей более желательным и удобным [203].

В нашем случае специфика исследования потребовала изготовление специального электрода сравнения поскольку единый сравнительный электрод для неводных растворов на основе органических растворителей не разработан. Разработанный электрод сравнения состоит из серебряной

проволоки, помещенной в ацетонитрил. В качестве фонового электролита использовался перхлорат серебра. Запись вольтамперной кривой производилась с помощью трехэлектродной ячейки. В ней фиксируются три электрода – рабочий, вспомогательный и электрод сравнения. Как видно на рисунке 25, на вольтамперной кривой (для $Tb(ActSal)_3$) не наблюдается посторонних процессов и идет активное растворение металла. Подобный вольтамперограмма имеет для большинства исследуемых комплексных соединений.

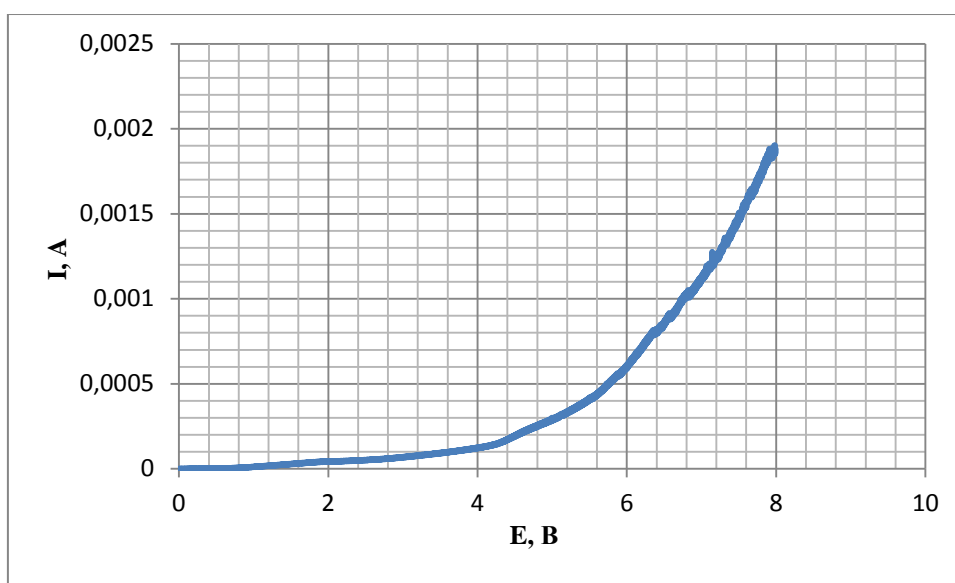


Рисунок 25 – Вольтамперная кривая $Tb(ActSal)_3$

Вольтамперограммы некоторых используемых нами в работе ароматических кислот приведены на рисунке 26. Как видно потенциалы окисления лигандов начинаются при 0,4 В, а верхний потенциал окисления лежит в области 1,6 В. Следовательно, довольно широкий диапазон потенциалов, при которых лиганды не подвергаются электрохимическим превращениям, позволяет использовать их в синтезе комплексных соединений при наших условиях.

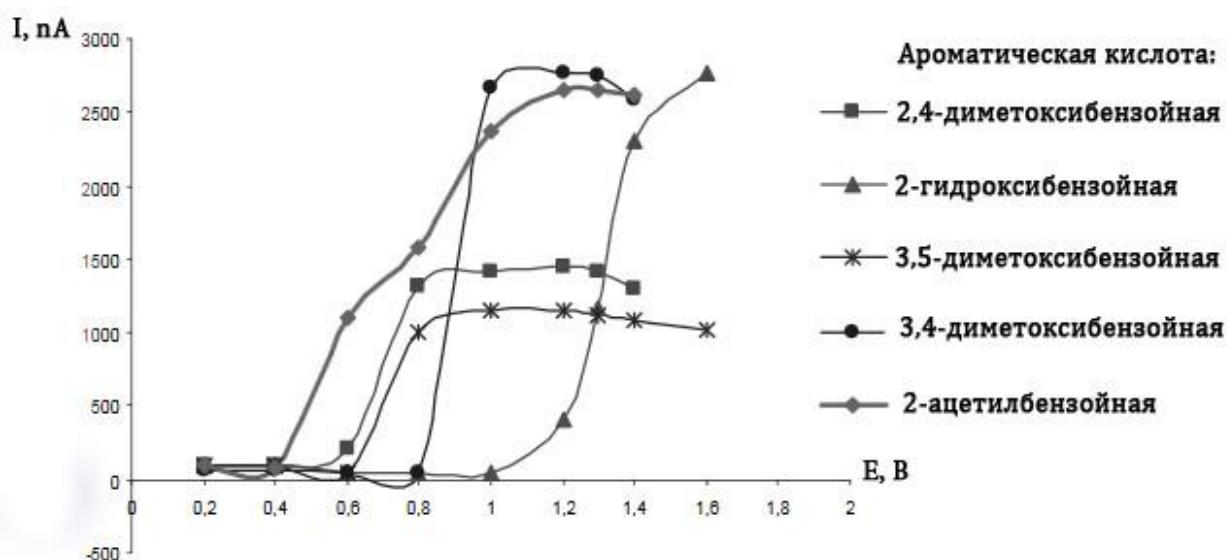


Рисунок 26 – Вольтамперограммы некоторых используемых в работе ароматических кислот

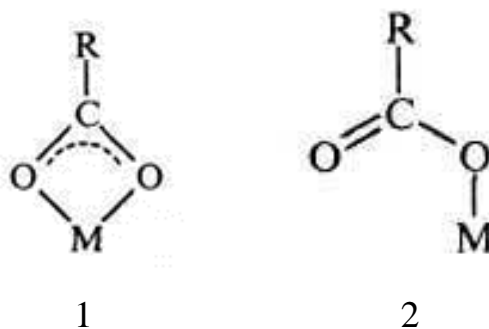
При синтезе комплексов с лигандами легко подвергающимися гидролизу (фталаминовая кислота, ацетилсалициловая кислота) также использовалась стандартная методика, при этом отсутствует необходимость понижать значение рН для депротонирования кислоты (данный процесс происходил на катоде). В результате были получены соответствующие безводные комплексные соединения с ионами лантаноидов состава LnL_3 . Следует отметить, что получение их классическими методами требует куда более сложного и тщательного ведения процесса синтеза и выделения конечных продуктов. Положительные результаты используемый нами способ получения комплексных соединений показал и для лигандов, комплексообразование с которыми затруднено из-за стерических факторов (2,6-диметоксибензойная кислота). Из-за депротонирования лиганда на аноде и образования его реакционноактивных форм равновесие смещалось в сторону образования продуктов реакции. В результате проведенных исследований, был предложен и запатентован упрощенный способ, позволяющий снижать время и энергетические затраты при получении ацетилсалицилата тербия(III) и комплексов со схожими по свойствам с ацетилсалициловой кислотой лигандами[204].

Данные о проблемах применения электрохимического синтеза комплексных соединений лантаноидов с различными органическими ароматическими и гетероциклическими кислотами опубликованы в международном обзоре [178]. При этом рассмотрены различные физико-химические свойства полученных комплексных соединений (спектральные и термическая устойчивость), а также представлена возможность использования некоторых из них в качестве эффективных люминофоров.

3.2 ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений

Исходя из сравнения данных ИК-спектров полученных координационных соединений и исходных ароматических карбоновых кислот, установлено, что последние в комплексах находятся в ионизированной форме, так как появляются полосы поглощения, соответствующие ассиметричному и симметричному колебанию депротонированной карбоксильной группы в области $1650-1510\text{ см}^{-1}$ и $1440-1370\text{ см}^{-1}$ соответственно, и исчезают полосы поглощения в области $1665-1700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы.

Как известно [193] значение разности частот ассиметричного и симметричного колебаний ($\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) карбоксильной группы COO^- , находящейся в ионизированном состоянии, может служить для определения возможного способа её координации с металлом-комплексобразователем в комплексном соединении. Если значение $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ меньше 220 см^{-1} , то карбоксильная группа координируется бидентатно (имеет C_{2v} симметрию), если больше – монодентатно (симметрия C_s , рис. 27).



1 – бидентатная координация, 2 – монодентатная координация

Рисунок 27 – Способы координации карбоксильной группы

Результаты сравнения значений $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексных соединений Tb^{3+} и Gd^{3+} и исследуемых лигандов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Отнесение характеристичных полос поглощения функциональных групп в ИК-спектрах лигандов и их координационных соединений с Tb^{3+} и Gd^{3+}

Соединение	Соотнесение частот, см^{-1}				Допол. функц. группы
	$\nu(\text{C}=\text{O})$ карбокс. гр.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	
1	2	3	4	5	6
BenzH	1686	-	-	-	-
$\text{Tb}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хим.)	-	1541	1422	119	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$
$\text{Tb}(\text{Benz})_3$	-	1525	1416	109	-
$\text{Gd}(\text{Benz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хим.)	-	1531	1412	119	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$
$\text{Gd}(\text{Benz})_3$	-	1528	1417	111	-
4-TbutBenzH	1685	-	-	-	-
$\text{Tb}(4\text{-TbutBenz})_3$	-	1526	1415	111	-
$\text{Gd}(4\text{-TbutBenz})_3$	-	1527	1416	111	-
3,5-IsopropSalH		-	-	-	$\nu(\text{O-H}) = 3267$ $\delta(\text{O-H}) = 1462$
$\text{Tb}(3,5\text{-IsopropSal})_3$	-	1541	1399	142	$\nu(\text{O-H}) = 3260$ $\delta(\text{O-H}) = 1467$
$\text{Gd}(3,5\text{-IsopropSal})_3$	-	1537	1406	131	$\nu(\text{O-H}) = 3243$ $\delta(\text{O-H}) = 1467$
2-HidBenz	1658	-	-	-	$\nu(\text{O-H}) = 3237$ $\delta(\text{O-H}) = 1483$
$\text{Tb}(2\text{-HidBenz})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хим.)	-	1558	1395	163	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu(\text{O-H}) = 3240$ $\delta(\text{O-H}) = 1484$
$\text{Tb}(2\text{-HidBenz})_3$	-	1548	1391	157	$\nu(\text{O-H}) = 3335$ $\delta(\text{O-H}) = 1484$

1	2	3	4	5	6
Gd(2-HidBenz) ₃	-	1553	1393	160	$\nu(\text{O-H}) = 3338$ $\delta(\text{O-H}) = 1484$
4-HidBenzH	1680	-	-	-	$\nu(\text{O-H}) = 3390$ $\delta(\text{O-H}) = 1449$
Tb(4-HidBenz) ₃	-	1534	1421	113	$\nu(\text{O-H}) = 3386$ $\delta(\text{O-H}) = 1447$
Gd(4-HidBenz) ₃	-	1530	1420	110	$\nu(\text{O-H}) = 3387$ $\delta(\text{O-H}) = 1446$
MeSalH	1672	-	-	-	$\nu(\text{O-H}) = 3250$ $\delta(\text{O-H}) = 1465$
Tb(MeSal) ₃ (H ₂ O) ₄ (хим.)	-	1548	1402	146	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu(\text{O-H}) = 3255$ $\delta(\text{O-H}) = 1460$
Tb(MeSal) ₃	-	1555	1402	153	$\nu(\text{O-H}) = 3248$ $\delta(\text{O-H}) = 1463$
Gd(MeSal) ₃	-	1550	1397	153	$\nu(\text{O-H}) = 3246$ $\delta(\text{O-H}) = 1464$
5-BrSalH	1657	-	-	-	$\nu(\text{O-H}) = 3185$ $\delta(\text{O-H}) = 1466$
Tb(5-BrSal) ₃	-	1557	1425	132	$\nu(\text{O-H}) = 3182$ $\delta(\text{O-H}) = 1464$
Gd(5-BrSal) ₃	-	1551	1421	130	$\nu(\text{O-H}) = 3183$ $\delta(\text{O-H}) = 1463$
5-SulfoSalH	1670	-	-	-	$\nu(\text{O-H}) = 3010$ $\delta(\text{O-H}) = 1477$ $\nu\text{SO}_3\text{H} = 1365$
Tb(5-SulfoSal) ₃	-	1540	1380	160	$\nu(\text{O-H}) = 3062$ $\delta(\text{O-H}) = 1480$ $\nu\text{SO}_3\text{H} = 1381$
Gd(5-SulfoSal) ₃	-	1541	1381	160	$\nu(\text{O-H}) = 3060$ $\delta(\text{O-H}) = 1480$ $\nu\text{SO}_3\text{H} = 1381$
2,3-MeOBenzH	1694	-	-	-	$\nu\text{as}(\text{COC})_{\text{эфир}} = 1265$
Tb(2,3-MeOBenz) ₃	-	1559	1411	148	$\nu\text{as}(\text{COC})_{\text{эфир}} = 1263$
Gd(2,3-MeOBenz) ₃	-	1550	1412	138	$\nu\text{as}(\text{COC})_{\text{эфир}} = 1264$
2,4-MeOBenzH	1680	1555	1415	140	$\nu\text{as}(\text{COC})_{\text{эфир}} = 1289$
Tb(2,4-MeOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	-	1526	1426	100	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu\text{as}(\text{COC})_{\text{эфир}} = 1291$

1	2	3	4	5	6
Tb(OH)(2,4-MeOBenz) ₂ (хим.)		1540	1425	115	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1289$
Tb(2,4-MeOBenz) ₃	-	1541	1395	146	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1288$
Gd(2,4-MeOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	-	1510	1390	120	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1287$
Gd(2,4-MeOBenz) ₃	-	1539	1393	146	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1288$
2,6-MeOBenzH	1709	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1256$
Tb(2,6-MeOBenz) ₃	-	1565	1415	150	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1252$
1	2	3	4	5	6
Gd(2,6-MeOBenz) ₃ (H ₂ O) ₈ (хим.)	-	1576	1420	156	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1251$
Gd(2,6-MeOBenz) ₃	-	1570	1418	152	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1252$
Tb(3,4-MeOBenz) ₃	-	1555	1419	136	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1273$
Gd(3,4-MeOBenz) ₃	-	1550	1418	132	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1272$
3,5-MeOBenzH	1689	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1272$
Tb(3,5-MeOBenz) ₃	-	1530	1395	135	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1251$
Gd(3,5-MeOBenz) ₃	-	1530	1386	144	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1251$
2,5-MeOBenzH	1731	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1256$
Tb(2,5-MeOBenz) ₃	-	1528	1394	134	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1256$
Gd(2,5-MeOBenz) ₃	-	1530	1394	136	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1256$
3,4-EtOBenzH	1679	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1475$
Tb(3,4-EtOBenz) ₃	-	1601	1420	181	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1470$
Gd(3,4-EtOBenz) ₃	-	1600	1420	180	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1468$
2-FenOBenzH	1695	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1244$
Tb(2-FenOBenz) ₃	-	1557	1408	149	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1242$
Gd(2-FenOBenz) ₃	-	1550	1410	140	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}=1240$

1	2	3	4	5	6
2-АсBenzH	1729	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1688$
Tb(2-АсBenz) ₃ ·3H ₂ O (хим.)	-	1553	1403	150	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu(\text{C}=\text{O})=1680$
Tb(2-АсBenz) ₃	-	1587	1403	184	$\nu(\text{C}=\text{O})=1688$
Gd(2-АсBenz) ₃	-	1585	1403	182	$\nu(\text{C}=\text{O})=1688$
4-АсBenzH	1720	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1682$
Gd(4-АсBenz) ₃ ·4H ₂ O (хим.)	-	1540	1417	123	$\nu(\text{O-H})_{\text{воды}} \approx 3400$ $\nu(\text{C}=\text{O})=1685$
Gd(4-АсBenz) ₃	-	1538	1422	116	$\nu(\text{C}=\text{O})=1682$
Tb(4-АсBenz) ₃	-	1542	1425	117	$\nu(\text{C}=\text{O})=1682$
2-BenzolBenzH	1680	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1669$
Tb(2-BenzolBenz) ₃	-	1555	1395	160	$\nu(\text{C}=\text{O})=1660$
Gd(2-BenzolBenz) ₃	-	1553	1393	160	$\nu(\text{C}=\text{O})=1660$
AcetSalH	1720	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1680$
Tb(AcetSal) ₃	-	1542	1420	122	$\nu(\text{C}=\text{O})=1685$
Gd(AcetSal) ₃	-	1542	1419	123	$\nu(\text{C}=\text{O})=1685$
2(4Clben)BenzH	1680	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1665$
Tb(2(4Clben)Benz) ₃	-	1558	1399	159	$\nu(\text{C}=\text{O})=1657$
Gd(2(4Clben)Benz) ₃	-	1559	1400	159	$\nu(\text{C}=\text{O})=1658$
2(4Fben)BenzH	1677	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1656$
Tb(2(4Fben)Benz) ₃	-	1557	1399	158	$\nu(\text{C}=\text{O})=1657$
Gd(2(4Fben)Benz) ₃	-	1557	1400	157	$\nu(\text{C}=\text{O})=$
FtalaminH	1694	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})=1650$ $\delta(\text{N-H})=1583$
Tb(Ftalamin) ₃	-	1557	1385	172	$\nu(\text{C}=\text{O})=1659$ $\delta(\text{N-H})=1584$
Gd(Ftalamin) ₃		1556	1388	168	$\nu(\text{C}=\text{O})=1657$ $\delta(\text{N-H})=1583$
2,6-DpirH ₂	1690	-	-		$\nu(\text{C-N})=1464$
Tb ₂ (2,6-Dpir) ₃	-	1610	1392	218	$\nu(\text{C-N})=1455$
Gd ₂ (2,6-Dpir) ₃		1612	1391	221	$\nu(\text{C-N})=1455$
3-PircarbH	1700	-	-	-	$\nu(\text{C-N})=1487$
Tb(3-Pircarb) ₃	-	1566	1407	159	$\nu(\text{C-N})=1479$
Gd(3-Pircarb) ₃	-	1567	1408	159	$\nu(\text{C-N})=1480$
2,3-DpirH	1728	-	-	-	$\nu(\text{C-N})=1491$
Tb ₂ (2,3-Dpir) ₃	-	1555	1420	135	$\nu(\text{C-N})=1475$
Gd ₂ (2,3-Dpir) ₃	-	1556	1421	135	$\nu(\text{C-N})=1475$

Как видно из данных таблицы 3 разница между ассиметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ меньше 220 см^{-1} , что говорит о её бидентатной координации в большинстве полученных комплексных соединений (кроме комплексов 2,6-пиридиндикарбоновой и сульфосалициловой кислот). По этой же причине можно сделать вывод о том, что тип связи карбоксилатного кислорода с ионом лантаноида(III) носит преимущественно ионный характер [193].

Сравнивая ИК спектры электрохимически и химически синтезированных безводных комплексов тербия(III) и гадолиния(III) с используемыми лигандами можно сказать, что характеристические полосы поглощения химически и электрохимически синтезированных комплексов практически совпадают (рис. 28), кроме наличия в спектрах химически полученных соединений широкой полосы поглощения валентного колебания связи О-Н координированных молекул воды с максимумом около 3400 см^{-1} . В спектрах электрохимически полученных комплексов данная полоса отсутствует, что подтверждает безводный состав этих комплексов. Также наблюдаются незначительные различия в ИК-спектрах химически и электрохимически полученных соединений в области нехарактеристичных полос поглощения.

Ниже рассмотрены более подробно ИК-спектры некоторых полученных координационных соединений.

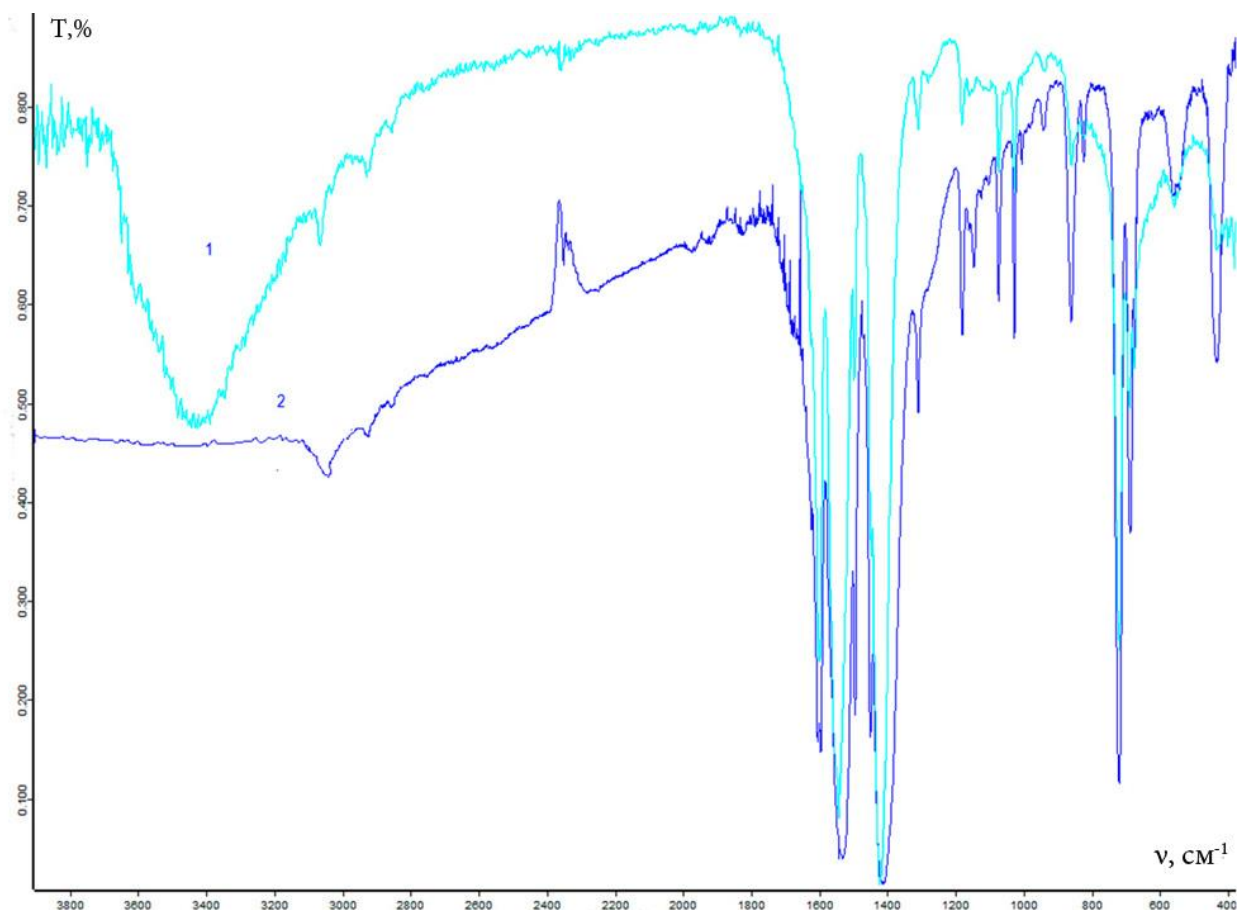


Рисунок 28 – ИК-спектры $Gd(Benz)_3 \cdot 4H_2O$ (хим.) (1) и $Gd(Benz)_3$ (2)

В ИК-спектре бензойной кислоты (рис. 28) в области 2366 и 2337 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения высокой интенсивности, принадлежащие поглощению димерных соединений, образующихся за счёт водородных связей посредством карбоксильных групп. В области 1688 см^{-1} присутствует интенсивный широкий пик поглощения, с плечом при 1605 см^{-1} , образующийся за счёт наложения полос поглощения неионизированной карбоксильной группы и бензольного кольца. В спектре поглощения её координационного соединения с Tb^{3+} наблюдается ряд значительных отличий. Происходит исчезновение полос поглощения димерной формы бензойной кислоты и неионизированной карбоксильной группы и появляются полосы поглощения в области 1541 и 1422 см^{-1} , соответствующие ассиметричным и симметричным валентным полосам колебания ионизированной карбоксильной группы. Разность между

максимумами полос поглощения $\nu_{as}-\nu_s$ составляет при этом 119 см^{-1} , что свидетельствует о бидентатном способе координации карбоксильной группы бензойной кислоты. Аналогичным образом происходит координация с ионом лантаноидов алкилзамещенных лигандов: 4-третбутилбензойной и 3,5-диизопропилсалициловой кислотами.

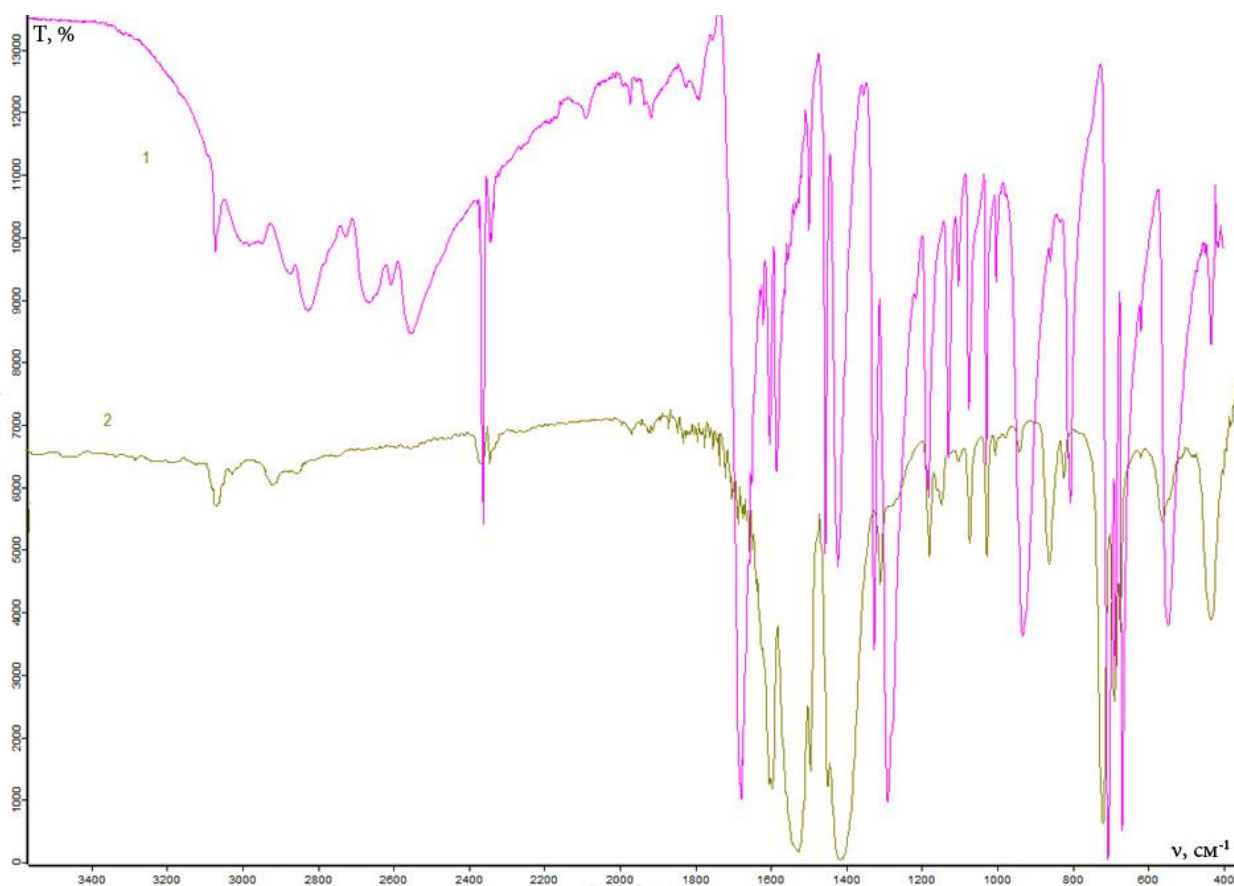


Рисунок 29 – ИК-спектры бензойной кислоты (1) и $\text{Tb}(\text{Benz})_3$ (2)

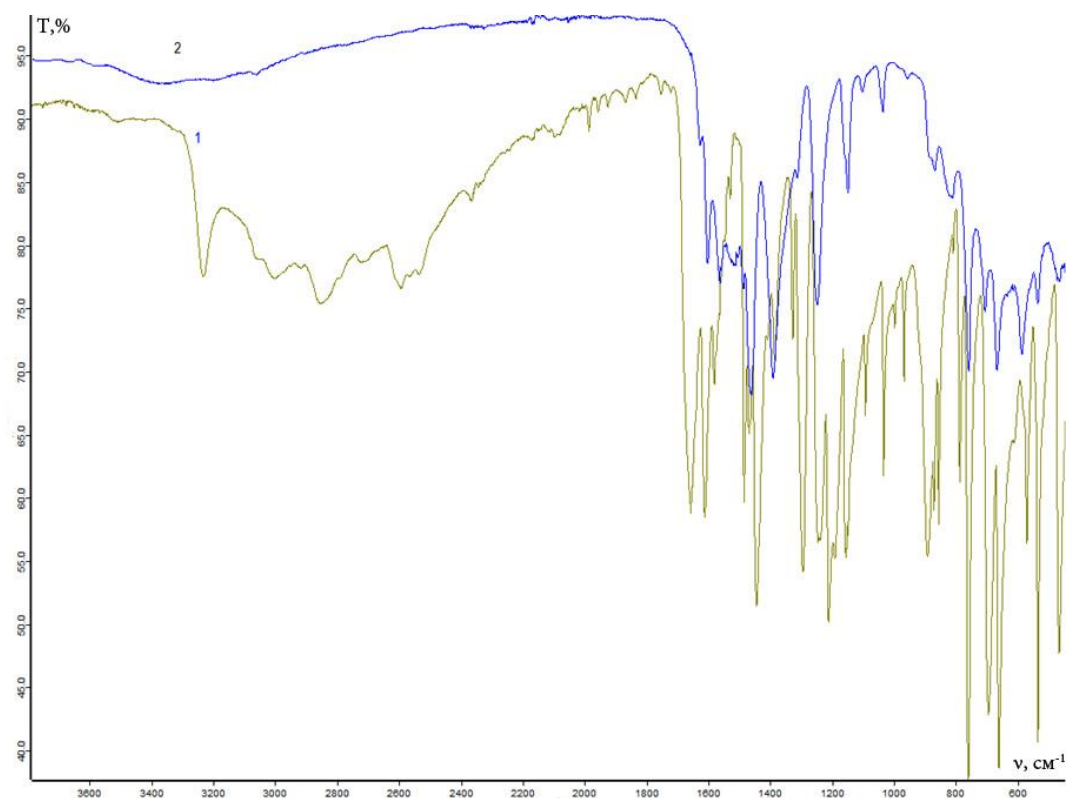


Рисунок 30 – ИК-спектры 2-гидроксibenзойной кислоты (1) и $Tb(2-HidBenz)_3$ (2)

У гидроксibenзойных кислот (2-гидроксibenзойная, 4-гидроксibenзойная, 3-метилсалициловая, 5-бромсалициловая и 5-сульфосалициловые кислоты) существует возможность координации по гидроксигруппе. В частности, интенсивная полоса поглощения в области 3237 см^{-1} соответствующая валентным поглощениям ОН-группы для 2-гидроксibenзойной кислоты, а также деформационные колебания групп О-Н при 1483 см^{-1} при комплексообразовании смещаются незначительно (рис. 30), что может свидетельствовать о неучастии в процессе координации гидроксильной группы, связанной с бензольным кольцом кислоты. В области $2665-2600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие димерным соединениям, образованным за счёт водородных связей карбоксильных групп, полоса поглощения при 1658 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С=О карбоксильной группы. При комплексообразовании полоса поглощения при 1658 см^{-1} исчезает, при этом появляется новые полосы при

1548 cm^{-1} и 1391 cm^{-1} соответствующие валентным симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильного иона. При этом их разница составляет 157 cm^{-1} , что может свидетельствовать о бидентатном способе координации карбоксилат иона.

В случае сульфосалициловой кислоты существует вероятность координации по сульфогруппе. Однако, как видно из анализа ИК-спектров комплексного соединения тербия(III) с 5-сульфосалициловой кислотой и лиганда (рис. 31), валентные колебания группы $-\text{SO}_2-\text{OH}$ кислоты, лежащие в области 1365 cm^{-1} претерпевают незначительное смещение (до 1381 cm^{-1} у комплексного соединения), что свидетельствует о неучастии сульфогруппы в координации. При комплексообразовании происходит исчезновение полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы при 1670 cm^{-1} и появление двух новых полос при 1540 cm^{-1} и 1380 cm^{-1} , соответствующих валентным симметричным и асимметричным колебаниям ионизированной карбоксильной группы. Так как при этом разница между ними составляет 160 cm^{-1} , то можно сделать вывод о бидентатном способе координации 5-сульфосалициловой кислоты с ионами лантаноидов.

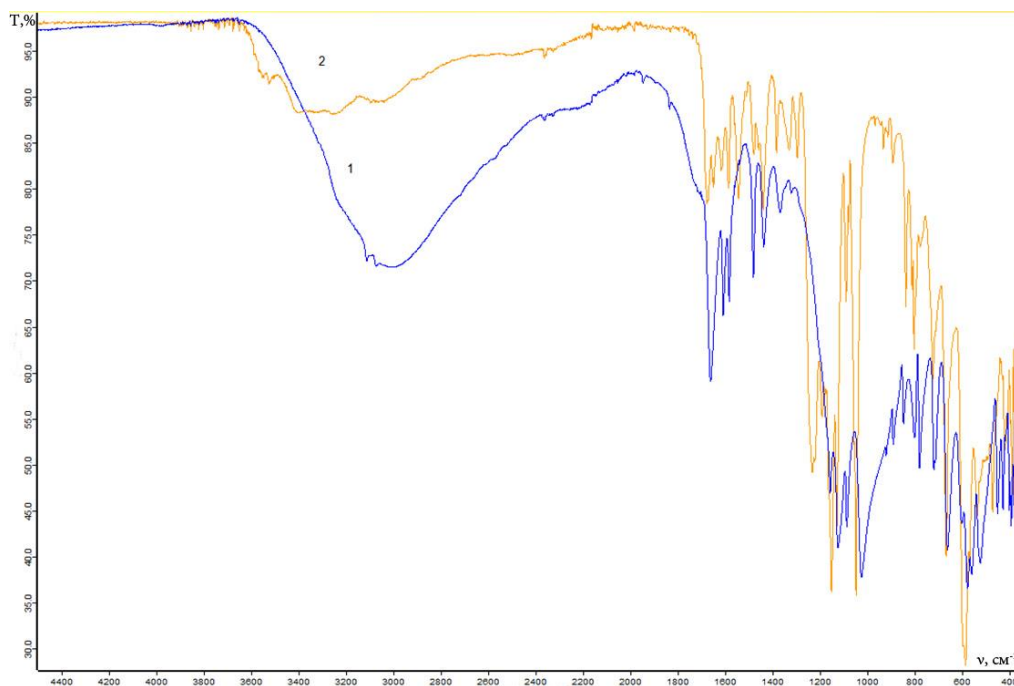


Рисунок 31 – ИК-спектры 5-сульфосалициловой кислоты (1) и $\text{Tb}(5\text{-SulfoSal})_3$ (2)

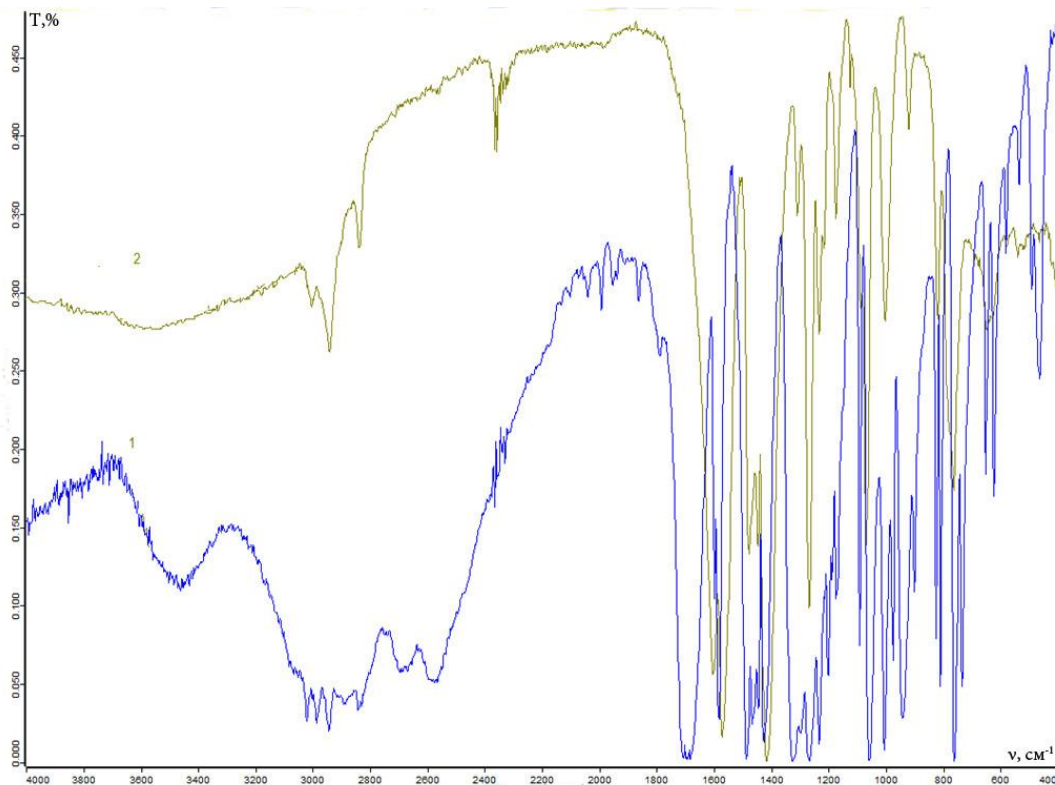


Рисунок 32 – ИК-спектры 2,3-диметоксибензойной кислоты (1) и $Tb(2,3-MeOBenz)_3$ (2)

Для алкоксибензойных кислот (2,3-диметоксибензойная, 2,4-диметоксибензойная, 2,5-диметоксибензойная, 2,6-диметоксибензойная, 3,4-диметоксибензойная, 3,5-диметоксибензойная, 3,4-диэтоксibenзойная, 2-феноксibenзоная кислоты) происходит симметричное смещение полос поглощения эфирных ассиметричных валентных колебаний $\nu_{as}(COC)_{эфир}$ в координационных соединениях, что свидетельствует об отсутствии участия эфирного кислорода с ионом лантаноида(III). Это также говорит в пользу образования симметричной внешней сферы у комплексного соединения (рис. 32) [205]. В связи с этим нужно отметить тот факт, что заместители во втором положении бензольного кольца ароматических карбоновых кислот не участвуют в процессе координации. Это утверждение справедливо для различных ароматических кислот: 2-гидроксибензой кислоты [206], 2,4-диметоксибензоатах [207-208], 2-Cl-5-NO₂бензойной кислоты [209],

5-Сl-2-метоксибензойной кислоты [210] и ряда других. Это важно понимать при обсуждении люминесцентных свойств комплексов лантаноидов(III) с выбранными лигандами, так как увеличение прочности координационного узла в комплексе часто приводит к улучшению люминесцентных характеристик рассматриваемого соединения.

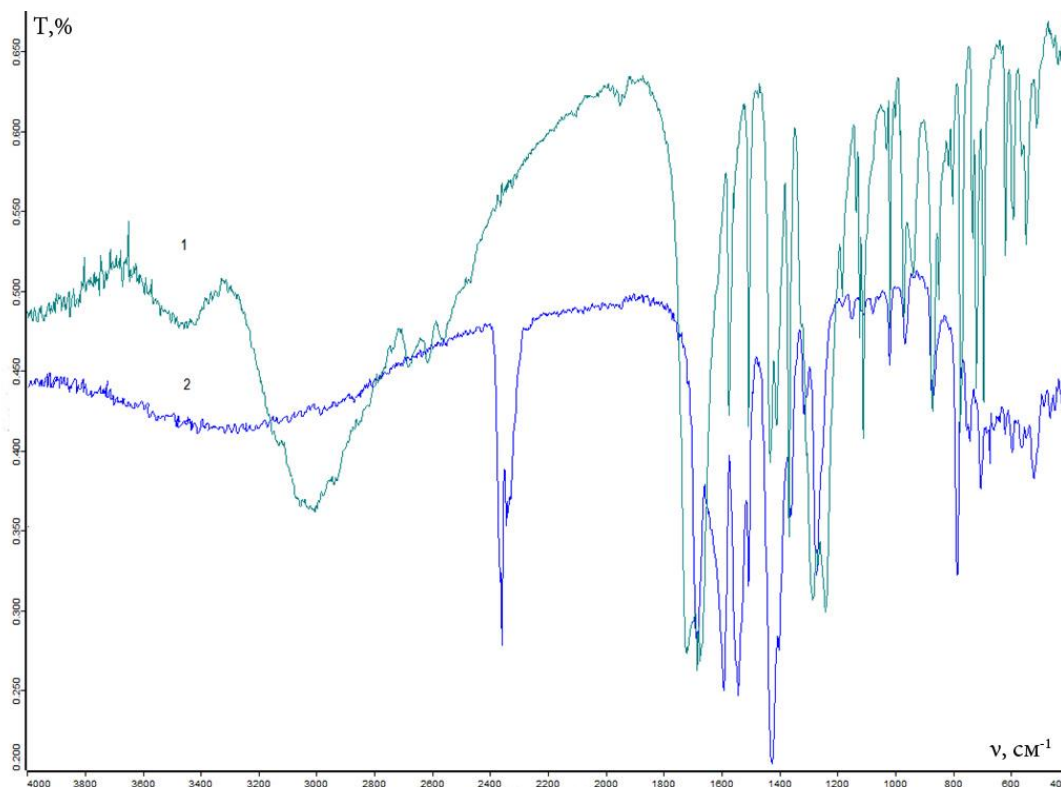


Рисунок 33 – ИК-спектры 4-ацетилбензойной кислоты (1) и Tb(4-AcBenz)₃ (2)

В ИК-спектрах комплексных соединений кислот, содержащих карбонильную группу (2-ацетилбензойная, 4-ацетилбензойная, 2-бензоилбензойная, ацетилсалициловая, 2-(4-фторбензоил)-бензойная, 2-(4-хлорбензоил)-бензойная кислоты), также наблюдается исчезновение полос поглощения групп С=О неионизированных карбоксильных групп в области 1720 см^{-1} , при этом наблюдается появление полос поглощения депротонированных карбоксильных групп $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$ в области 1542 и 1425 см^{-1} соответственно (рис. 33). При этом отсутствует смещение полосы поглощения валентного колебания карбонильной группы в области 1682 см^{-1} , что свидетельствует о неучастии кислорода карбонильной группы

лиганда в образовании координационной связи с ионом лантаноида. По разнице частот асимметричного и симметричного валентных колебаний депротонированной карбоксильной группы в комплексных соединениях, составляющей 117 см^{-1} , была установлена бидентатная координация карбоксильной группы с ионом металла.

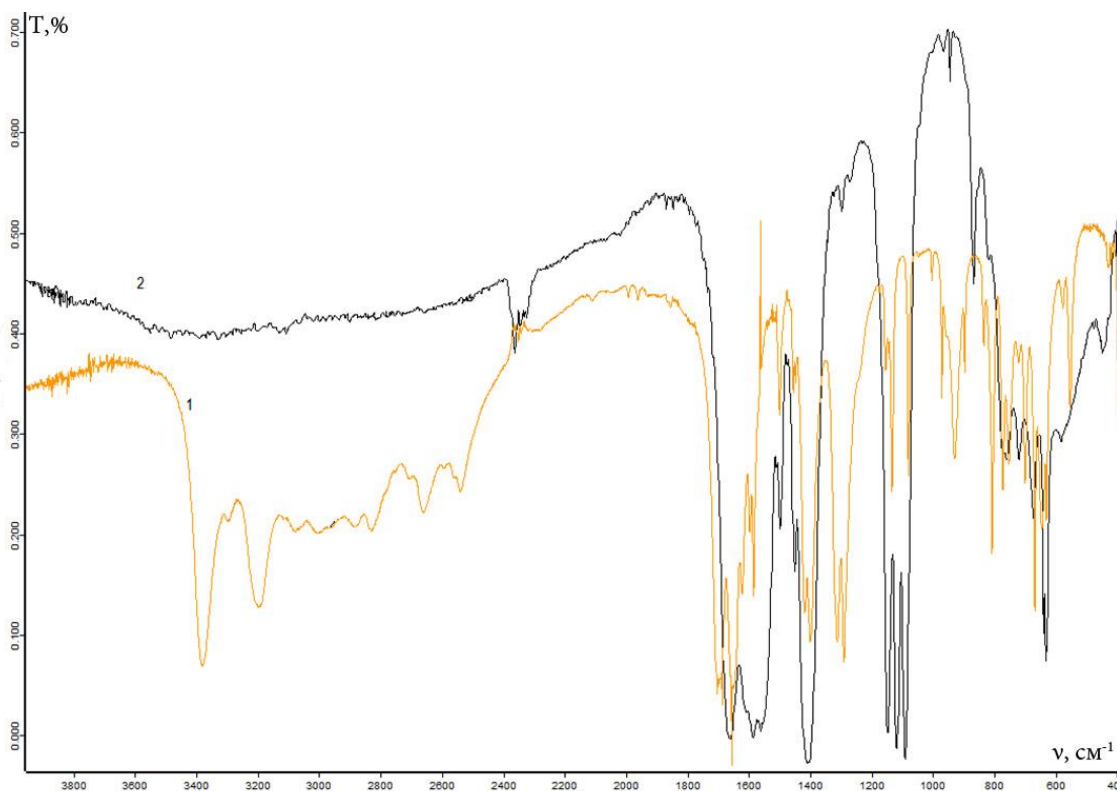


Рисунок 34 – ИК-спектры фталаминовой кислоты (1) и $\text{Tb}(\text{Ftalamin})_3$ (2)

В ИК спектре фталаминовой кислоты (рис. 34) помимо присутствия характерной полосы поглощения при 1694 см^{-1} , принадлежащей неионизированной карбоксильной группы, также присутствуют полосы поглощения амидной (N-H) при $3378, 3197\text{ см}^{-1}$ соответственно. В ИК спектре полученных комплексных соединений появляются полосы поглощения депротонированной карбоксильной группы соответственно при 1557 см^{-1} и 1385 см^{-1} , при этом разница частот асимметричного и симметричного валентных колебаний данной группы составляет 172 см^{-1} , что свидетельствует о бидентатной координации ионизированной карбоксильной

группы. Также в ИК спектре смещение полос поглощения амидной группы незначительно, на основании чего сделан вывод о ее неучастии в координации.

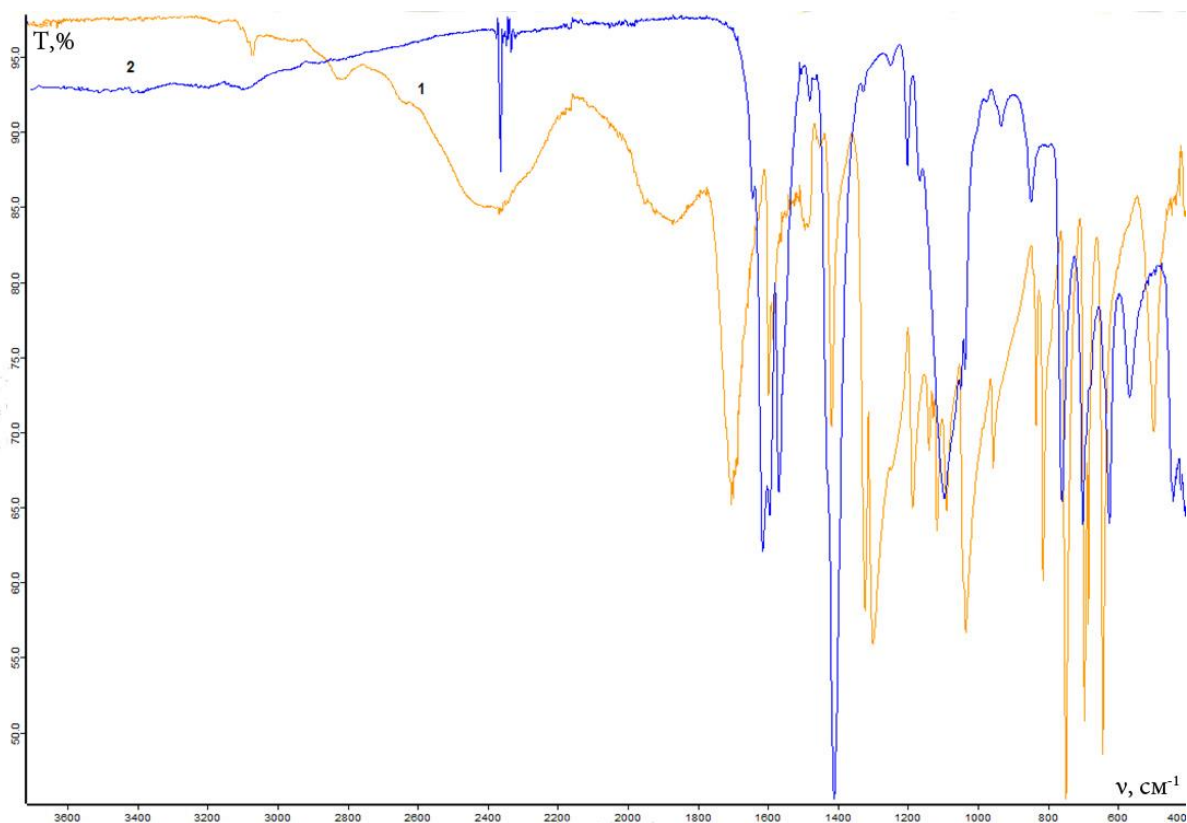


Рисунок 35 – ИК-спектры 3-пиридинкарбоновой кислоты (1) и $Tb(3-Pircarb)_3$ (2)

Пиридинкарбоновые кислоты способны координироваться с ионами металлов как по кислороду карбоксильной группы, так и по азоту пиридинового кольца. При координации с ином металла по пиридиновому атому азота наблюдается смещение полос поглощения в области $1720-1700\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область, однако в нашем случае такое смещение было весьма незначительным, что говорит об отсутствии координации в комплексах по пиридиновому атому азота. Также в пользу этого свидетельствует незначительное смещение полос $\nu C-N$ в области $1490-1480\text{ см}^{-1}$. Во всех случаях когда координация с ионом лантаноида идёт по ионизированной карбоксильной группе появляются ассиметричные и

симметричные валентные полосы поглощения депротонированной карбоксильной группы и отсутствует смещение полос поглощения характерных для пиридинового атома азота. Так, в случае 3-пиридинкарбоновой кислоты исчезает валентная полоса поглощения карбоксильной группы при 1700 и появляются $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1566 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{s}(\text{COO}^-) = 1407$, $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 159 \text{ см}^{-1}$, т.е. координация карбоксильной группы происходит бидентатно (рис.35).

Исходя из данных ИК-спектров комплексных соединений лантаноидов с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой (рис. 36), координация карбоксильной группы 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты с ионом лантаноида происходит монодентатно, так как $\Delta\nu(\text{COO}^-)=223 \text{ см}^{-1}$. При координации исчезают полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы при 1701 см^{-1} и появляются валентные асимметричные и симметричные полосы поглощения при 1615 см^{-1} и 1392 см^{-1} соответственно.

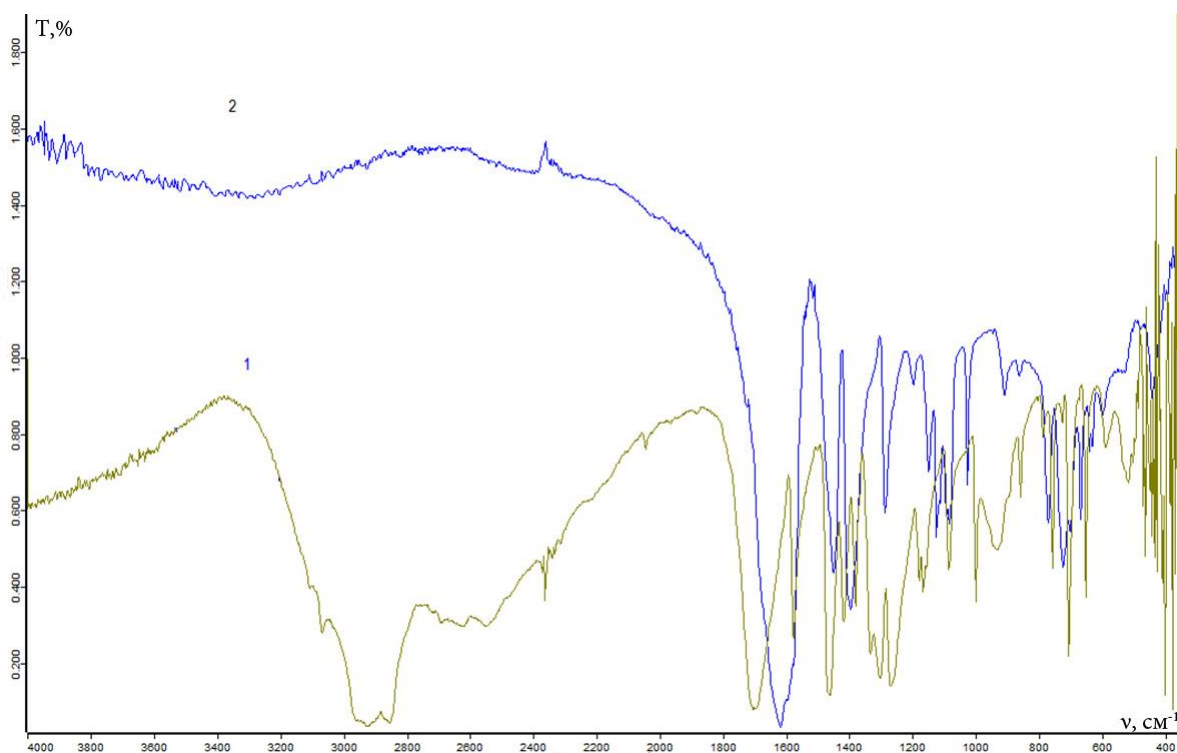


Рисунок 36 – ИК-спектры 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (1) и $\text{Tb}_2(2,6\text{-Dpir})_3$ (2)

3.3 Термогравиметрическое исследование комплексов

Термическая устойчивость является важной характеристикой при исследовании новых материалов, так как при возможном применении полученных комплексных соединений в технике необходимо учитывать рабочий температурный интервал веществ, при которых они сохраняют свои первоначальные свойства. Поскольку люминофоры при изготовлении электролюминесцентных устройств наносят на проводящие подложки методом возгонки при повышенной температуре и пониженном давлении, то исследование рабочего температурного диапазона, при котором соединение не теряет своих люминесцентных свойств, становится важной задачей. Термостабильность полученных комплексов с тербием(III) и гадолинием(III) была изучена методом термогравиметрии.

Вид кривых на термограммах комплексов с одинаковыми лигандами не отличаются формой, однако наблюдаются небольшие различия в температурных эффектах. Термогравиметрический анализ проиллюстрирован на примере некоторых полученных комплексов тербия(III) с выбранными лигандами. По данным термогравиметрического анализа большинство из синтезированных комплексов термостабильны до 300-400 С, что дает возможность их нанесения на подложки методом вакуумной возгонки. При термическом анализе безводных комплексных соединений не наблюдается эффектов до 200 С, соответствующих процессам дегидратации. На термограммах гидратированных комплексов в области температур 80-120 С можно наблюдать эндоэффекты, соответствующие потере кристаллизационной воды. Остаточная масса соответствует оксидам лантаноидов. В интервале температур 250-600 С присутствуют экзоэффекты сопровождающиеся резкой потерей массы, которые соответствуют термоокислительной деструкции комплексов.

Например, область термостабильности для комплекса тербия(III) с 4-третбутилбензойной кислотой лежит до 400 С, при этом эффектов,

соответствующих процессам дегидратации до 200 С, не наблюдается (рис. 37)

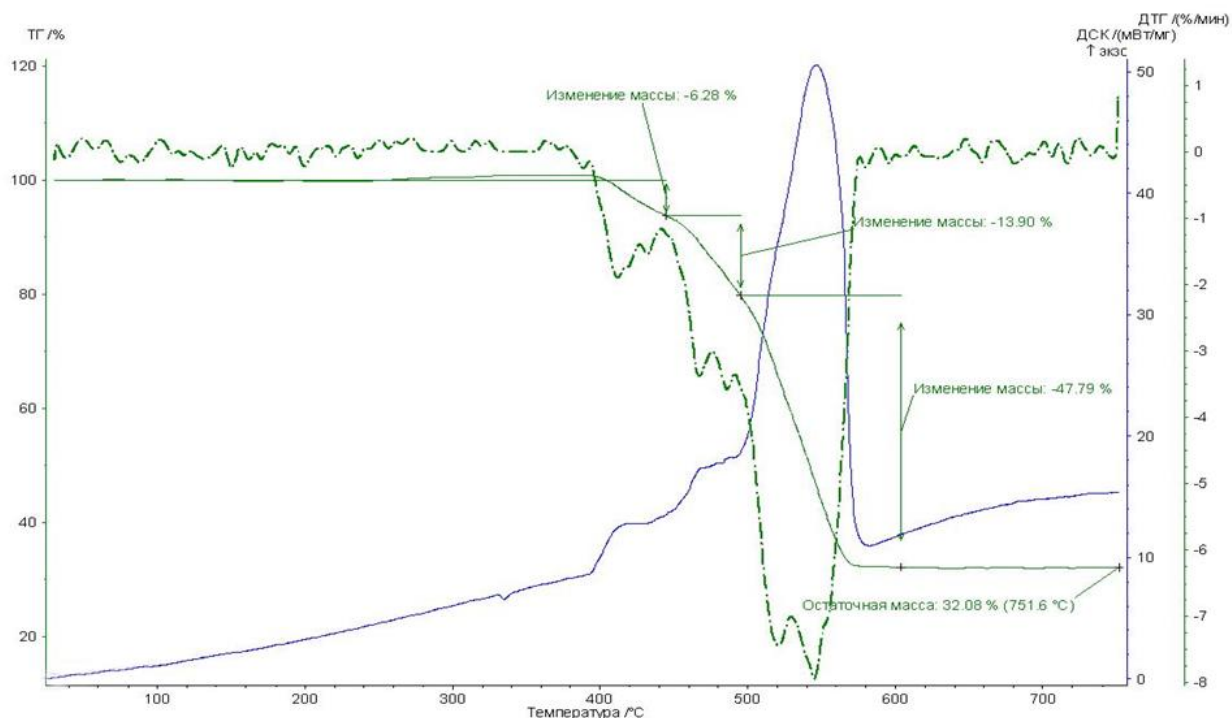


Рисунок 37 – Термограмма комплекса Tb(4-TbutBenz)₃

Безводные и гидратированные комплексы для одного и того же лиганда в целом имеют похожий вид термограмм, за исключением эффектов, связанных с отщеплением молекул воды, другие термические эффекты сходны, а их отличия незначительны. На термограммах бензоата тербия(III) и его гидрата (рис. 38, 39) видно, что отщепление внешнесферных молекул воды происходит в интервале температур 70-110 С, а при температуре 460 С начинается термоокислительная деструкция комплексного соединения, но в целом по внешнему виду они схожи. Как видно бензоаты термостабильны в диапазоне температур 200-400 С. На рис. 38, 39 показано, что даже в области термостабильности у гидратированного соединения происходит частичное уменьшение массы без видимых эндоэффектов. Это можно объяснить присутствием в соединении координированных молекул воды, потеря которых при увеличении температуры приводит к ослаблению координационной связи лиганда с ионом металла, приводя к частичному

отщеплению молекул лиганда. Напротив, у безводных комплексных соединений область термостабильности выходит на широкое плато.

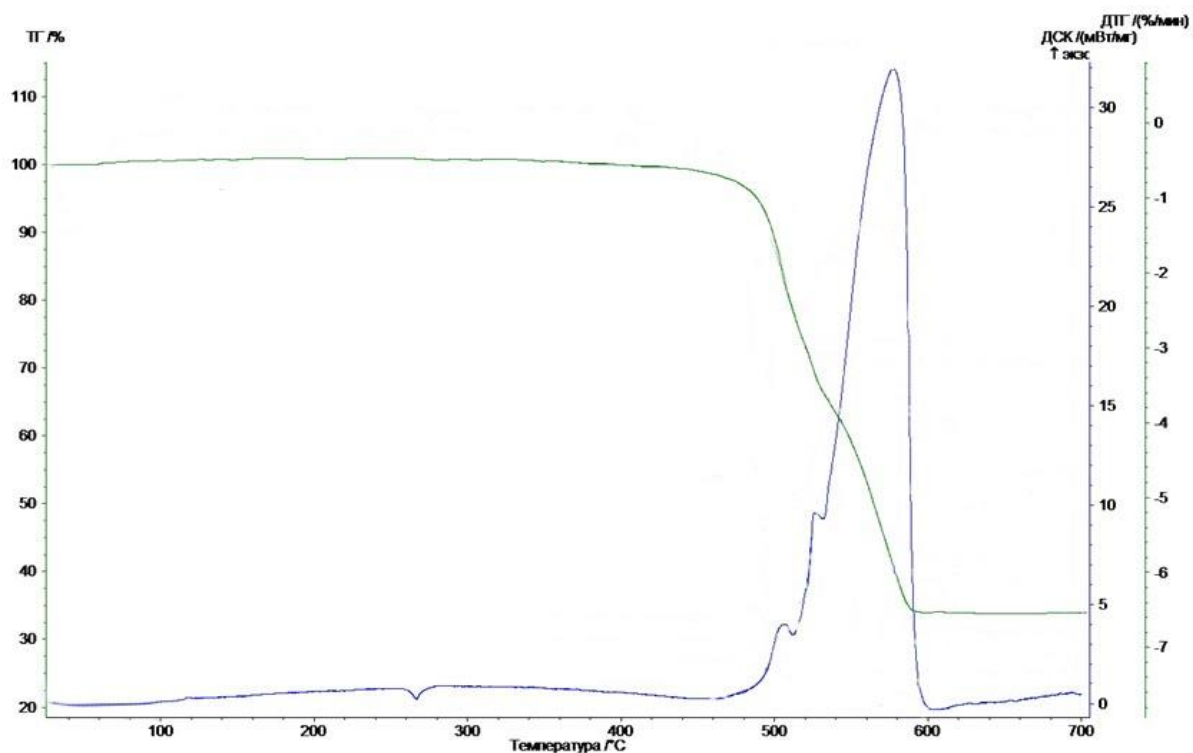


Рисунок 38 – Термограмма комплексного соединения $Tb(Benz)_3$

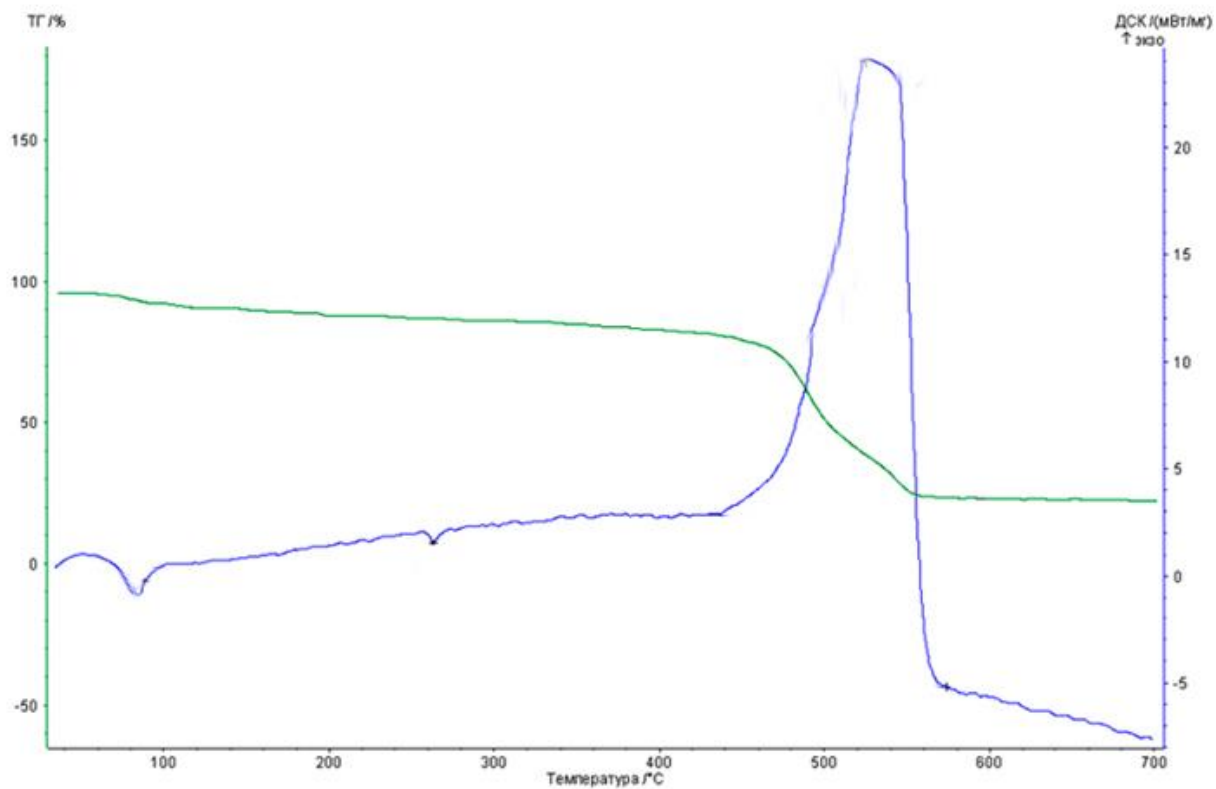


Рисунок 39 – Термограмма комплексного соединения $Tb(Benz)_3 \cdot (H_2O)_4$

Введение заместителей в бензойное кольцо ароматических кислот, как правило, приводит к снижению термической устойчивости комплексных соединений.

Из термограммы (рис. 40) комплексного соединения тербия(III) с 2-гидроксибензойной кислотой видно, что на первой стадии в области 109 С происходит отщепление внешнесферной воды. Далее в диапазоне температур 210-300 С наблюдается эндотермический процесс. Изначально до температуры 250 С, происходит удаление иона 2-HidBenz⁻ без его окисления с образованием олигомера Tb₂(C₆H₄COO)₄. При росте температуры до 310 С, происходит изменение его структуры до Tb₂(C₆H₄COO)₃. Затем в температурном интервале 310-550 С происходит термоокислительная деструкция промежуточного продукта, которое протекает с экзотермическим эффектом с образованием Tb₄O₇.

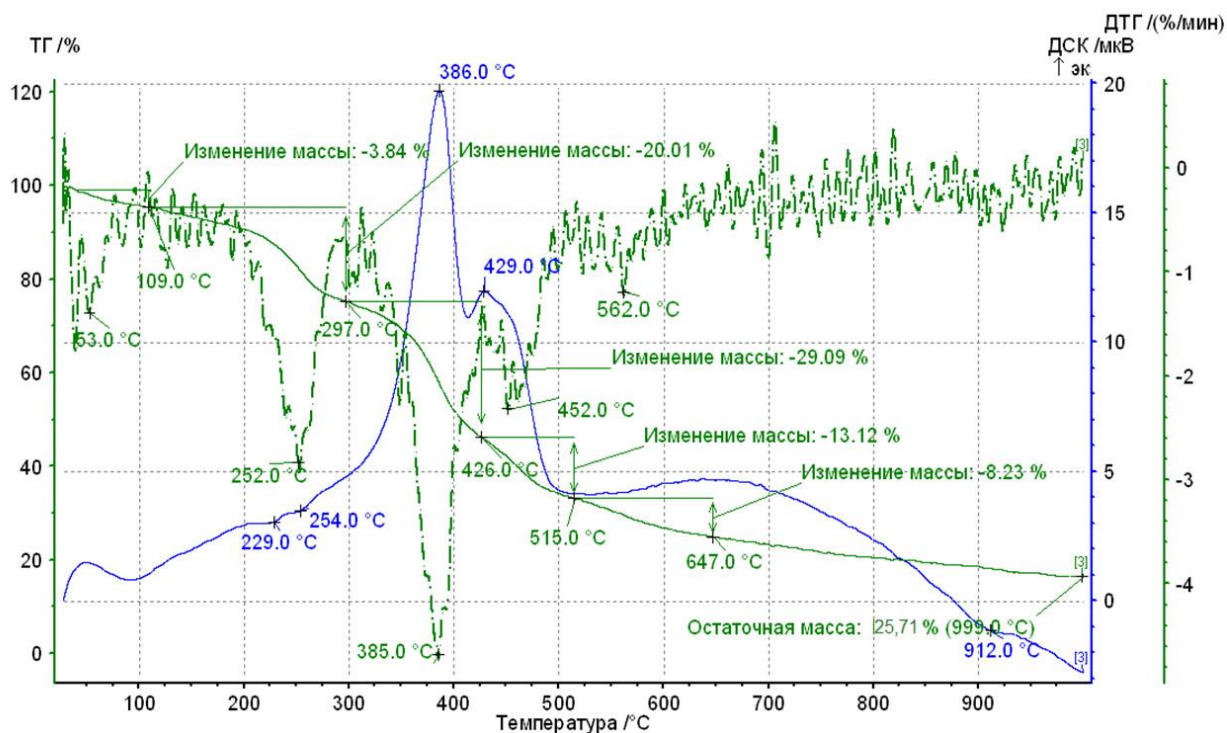
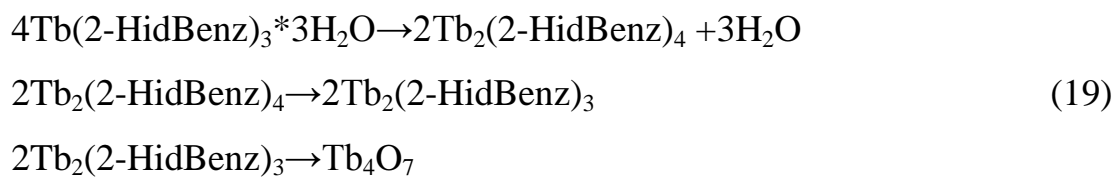


Рисунок 40 – Термограмма комплексного соединения Tb(2-HidBenz)₃(H₂O)₃

Схему разложения комплекса можно представить следующим образом:



Алкокси-группы понижают температуру термоллиза комплексных соединений по сравнению с бензоатами, например, для соединения тербия(III) с 3,4-диметоксибензойной кислотой (рис. 41) кривая ДТГ имеет более пологий вид и область термостабильности лежит при 110-300 С. Эндозэффект при 302 С без потери массы соответствует плавлению вещества, у бензоата он соответственно проявляется при 262,4 С.

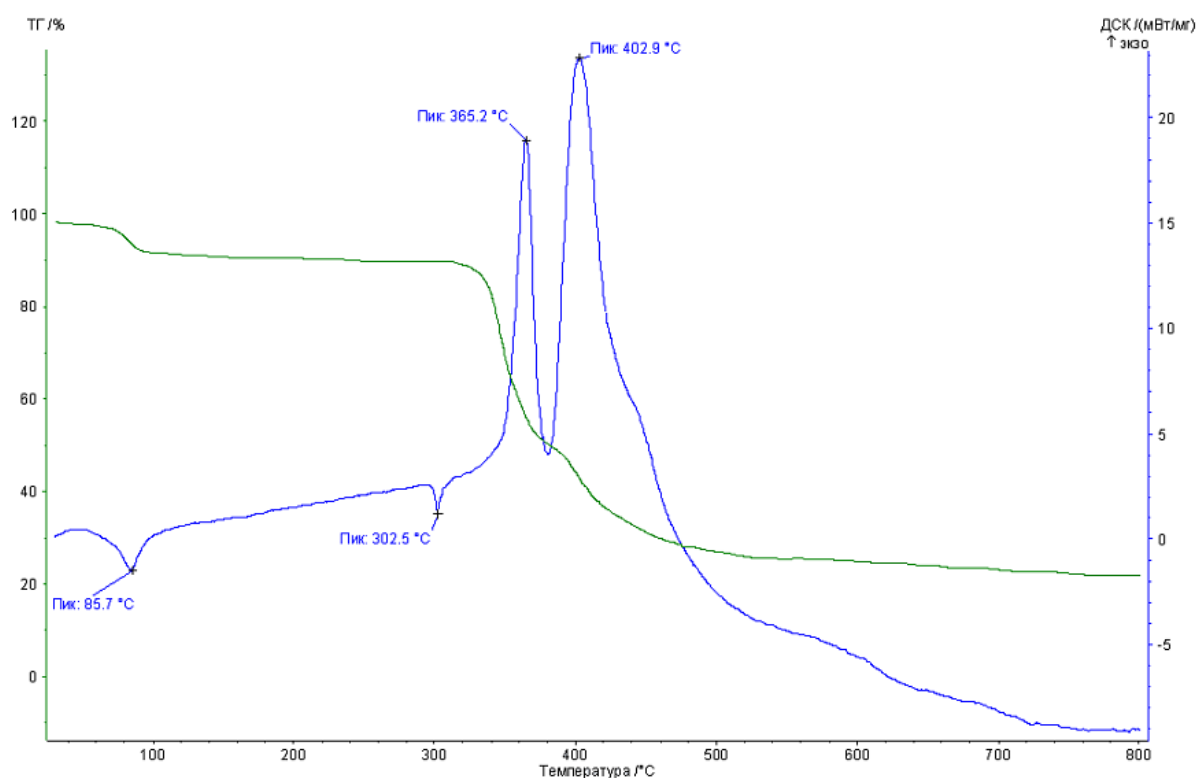


Рисунок 41 – Термограмма комплексного соединения
 $\text{Tb}(\text{3,4-MeOBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_6$

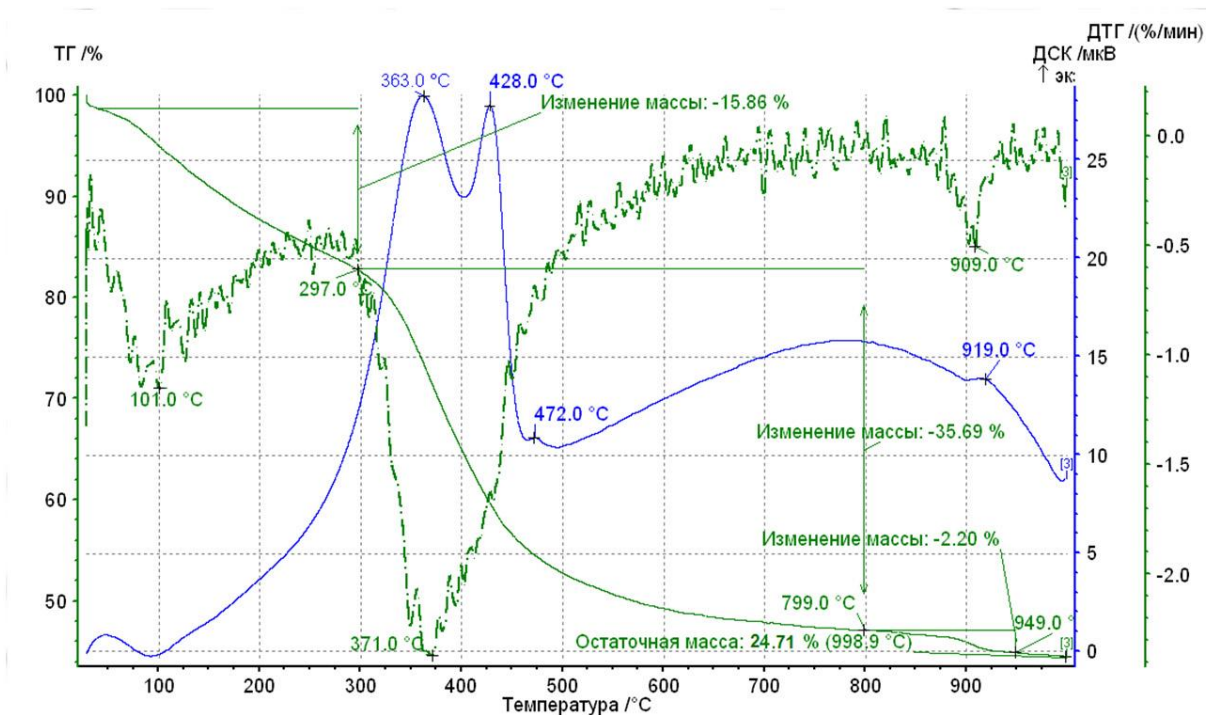


Рисунок 42 – Термограмма комплексного соединения $Tb(MeSal)_3(H_2O)_4$

Для комплексного соединения тербия(III) с 3-метилсалициловой кислотой (рис. 42) наблюдается экзоэффект в области 101 С, что соответствует отщеплению внешнесферной воды. Термоокислительная деструкция органической части комплекса наблюдается в области температур 363-472 С.

Комплексное соединение тербия(III) с 3-пиридинкарбоновой кислотой (рис. 43) является термически устойчивым до 300 С. В интервале температур 462-550 °С наблюдается термическая окислительная деструкция органической части, сопровождающаяся экзоэффектом.

Можно отметить, что безводные 2,3,4-триметоксибензоаты лантаноидов (III) имеют термическую стабильность до 285 С. Появление ещё одной дополнительной метокси-группы в 2,3-диметоксибензойной кислоте в четвёртом положении увеличивает термическую устойчивость на 25 °С [211]. У триметоксибензоатов лантаноидов(III) термическая устойчивость будет увеличиваться в ряду 2,4,5- < 2,3,4- < 3,4,5-.

Следовательно, термическая стабильность координационных соединений лантаноидов зависит как от строения самого комплексного

соединения, так и от строения исходного лиганда. При этом последний фактор может оказывать решающую роль.

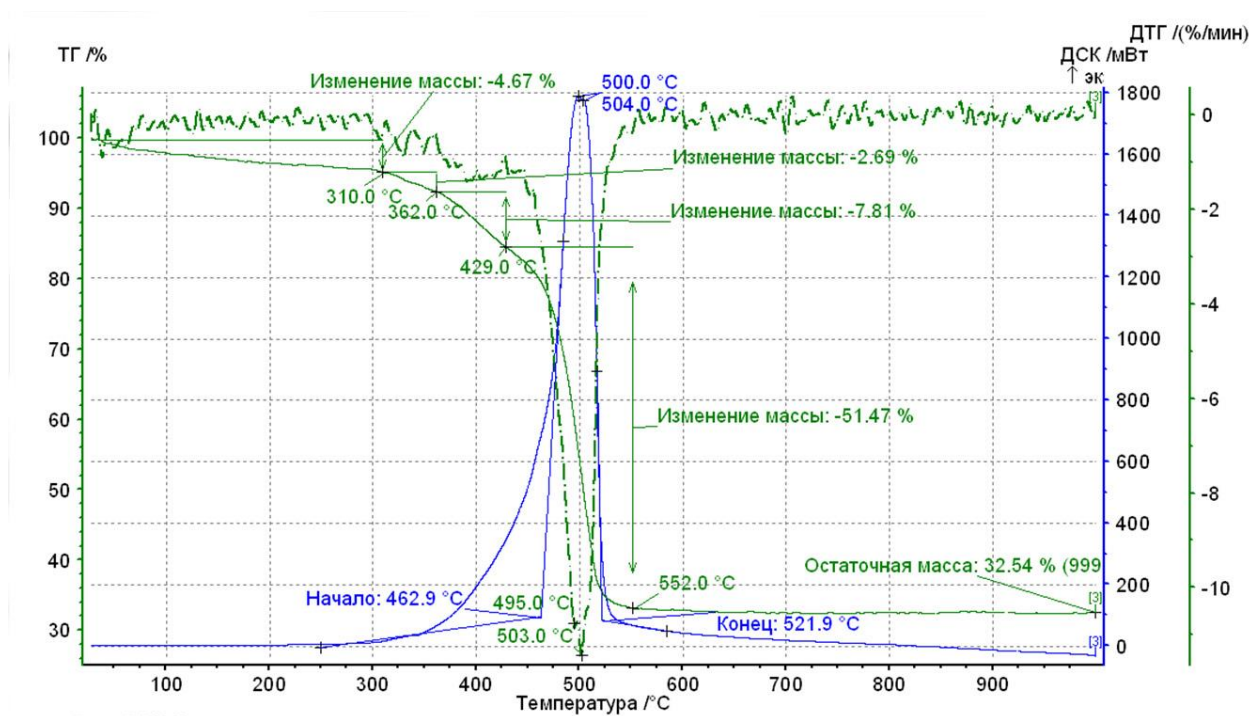


Рисунок 43 – Термограмма комплексного соединения $Tb(3\text{-PircarbH})_3$

3.4 ЭПР-спектроскопическое исследование комплексных соединений

При исследовании спектров ЭПР порошков на примере синтезированных $Gd(2,5\text{-MeOBenz})_3$ и $Gd(3,4,5\text{-MeOBenz})_3$ мы исходили из того, что основной вклад в спиновый гамильтониан дают параметры электронного зеемановского взаимодействия и параметры РНП. Тогда ЭПР спектры описываются спин-гамильтонианом (20):

$$\hat{H} = \mu_B g B_0 \hat{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (20)$$

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

Для определения параметров расщепления в нулевом поле спектры ЭПР моделировали в программе MATLAB на основе модуля Easyspin. Структура спиновой системы в EasySpin была задана следующими параметрами для $Gd(2,5-MeOBenz)_3$: спин $S = 7/2$, изотропное значение g -фактора ≈ 2 , $\Delta H = 180$ мТл, $D = 850$ МГц и для $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$: спин $S = 7/2$, изотропное значение g -фактора ≈ 2 , $\Delta H = 200$ мТл, $D = 700$ МГц. Как видно из рисунка 44 теоретический расчет спектра ЭПР для порошка $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$ согласуется с экспериментальными измерениями.

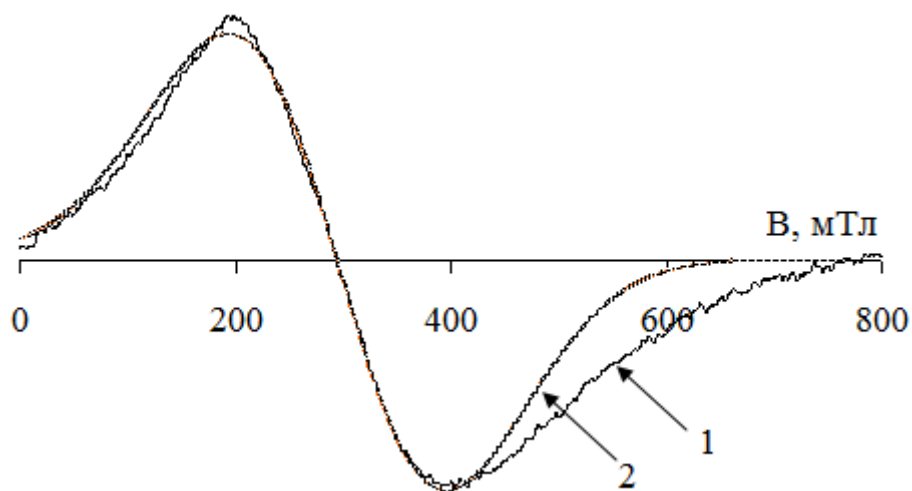


Рисунок 44 – ЭПР спектр для порошка $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$, где экспериментальный (1) и симулированный (2) спектры ЭПР порошка $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$

Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) для исследуемых $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ и $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$ рассчитывали путем сравнения площади под кривой поглощения в сравнении с общепринятым парамагнитным стандартом. В качестве ЭПР парамагнитного стандарта применялся кристалл $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с известной концентрацией ПМЦ. Концентрации ПМЦ (N) в исследуемых образцах рассчитывали по уравнению (21):

$$N = \frac{N_{std} \cdot A_x \cdot (\text{скан}_x)^2 \cdot G_{std} \cdot M_{std} \cdot (g_{std})^2 \cdot [S(S+1)]_{std}}{A_{std} \cdot (\text{скан}_{std})^2 \cdot G_x \cdot M_x \cdot (g_x)^2 \cdot [S(S+1)]_x} \quad (21)$$

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

Удельную магнитную восприимчивость рассчитывали по формуле (22):

$$\chi = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot J(J+1)}{3 \cdot k_B \cdot T} \quad (22)$$

где N - рассчитанная концентрация ПМЦ (ПМЦ/м³); μ_B - магнетон Бора ($9.274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл); J - полный угловой момент; k_B - постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T - абсолютная температура (К).

Эффективный магнитный момент определяли по уравнению (23):

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B}{N \cdot \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi \cdot T} \quad (23)$$

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

Таблица 4 - Рассчитанные из ЭПР спектров концентрация ПМЦ, парамагнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент

Образец	N (ПМЦ/100 мг)	χ (см ³ /г)	μ_{eff} (μ_B)
Gd(2,5-MeOBenz) ₃	$1.73 \cdot 10^{18}$	$1.54 \cdot 10^{-5}$	7,93
Gd(3,4,5-MeOBenz) ₃	$2.41 \cdot 10^{18}$	$5.76 \cdot 10^{-5}$	7,94

Для комплекса Gd(2,5-MeOBenz)₃ с целью улучшенного теоретического описания спектра ЭПР мы также решили использовать спин-гамильтониан следующего вида (24):

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \hat{S} \cdot g \cdot B_0 + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \cdot \hat{O}_k^q \quad (24)$$

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

На рисунке 45 представлены экспериментальный (Экс.) и теоретический (Теор.) спектры ЭПР для исследуемого комплексного соединения, а также разница между этими спектрами (Экс.-Теор.). Теоретический спектр для исследуемого соединения моделировали в программе MATLAB на основе модуля EasySpin версии 5.2.28 [212, 213]. Использовали следующие параметры модуляции: $S = 7/2$, $g = 2$, $\Delta H_{pp} = 180$ мТл (от пика до пика), $B_2^0 = 470$ МГц, $B_4^0 = 7$ МГц, $B_6^0 = 0.12$ МГц. Как видно из рисунка 45 кривая Экс.-Теор. приближается к прямой линии, что говорит о том, что теоретический спектр хорошо описывает форму экспериментального спектра ЭПР исследуемого соединения $Gd(2,5-MeOBenz)_3$.

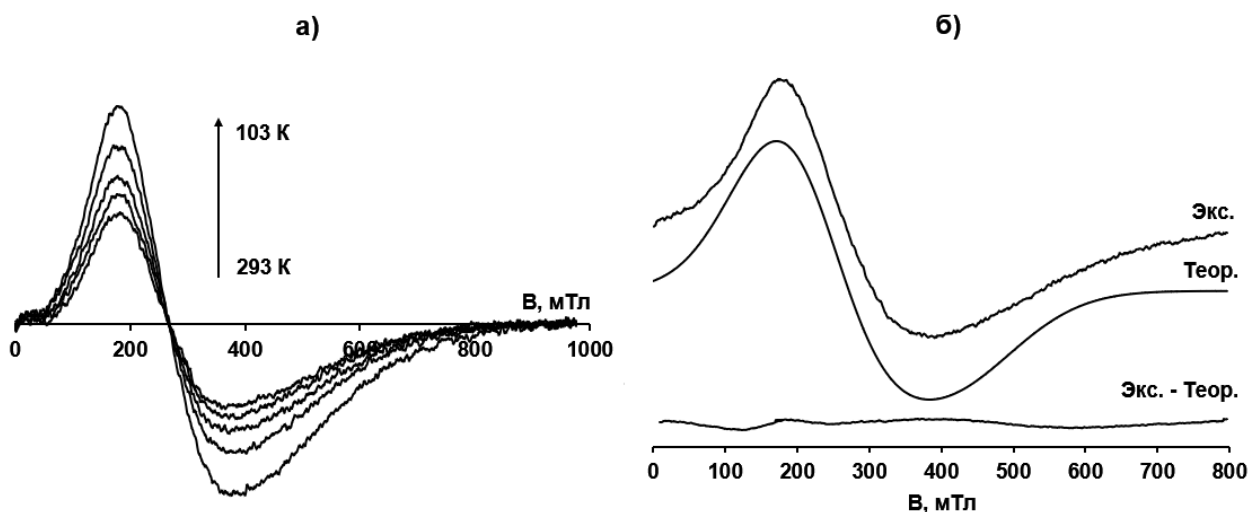


Рисунок 45 – Спектры ЭПР исследуемого $Gd(2,5-MeOBenz)_3$, полученные в температурном диапазоне 293-103 К (а) и сравнение экспериментального, полученного при 103 К, с теоретическим спектром ЭПР (б)

Данный набор параметров тонкой структуры, согласно работе [214], характерен для гексагональной симметрии координационного полиэдра $Gd(2,5-MeOBenz)_3$.

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

3.5 Люминесценция координационных соединений

Так как решающее значение на процесс внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с органического лиганда на резонансный уровень 5D_4 иона Tb^{3+} оказывает значение энергии возбужденного триплетного уровня лиганда, то для их определения были записаны и изучены спектры фосфоресценции гадолиниевых комплексов, исследуемых лигандов (рис. 46, 47). Применение данного подхода для оценки энергии триплетного уровня лиганда возможно благодаря высокому отношению квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции при температуре жидкого азота (77 К), также в этом случае невозможен перенос энергии от органической части комплексного соединения к иону лантаноида, так как нижний резонансный уровень гадолиния(III) лежит значительно выше триплетных уровней используемых нами лигандов.

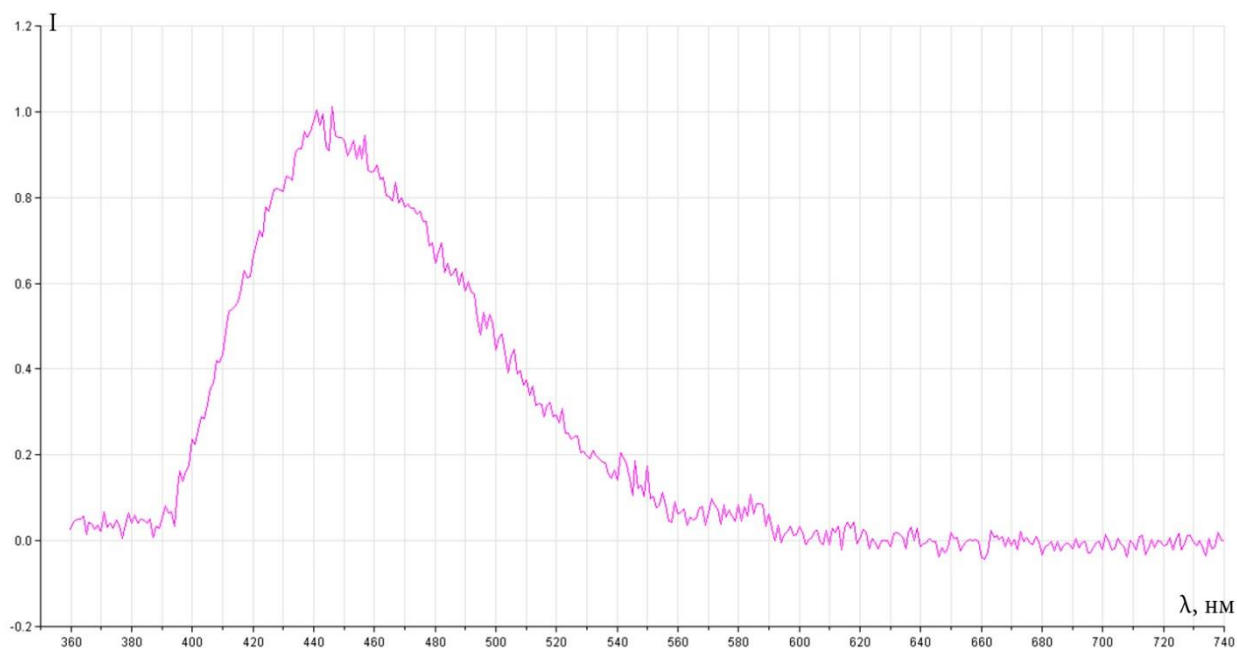


Рисунок 46 – Спектры фосфоресценции аниона 2,3-MeOBenz⁻

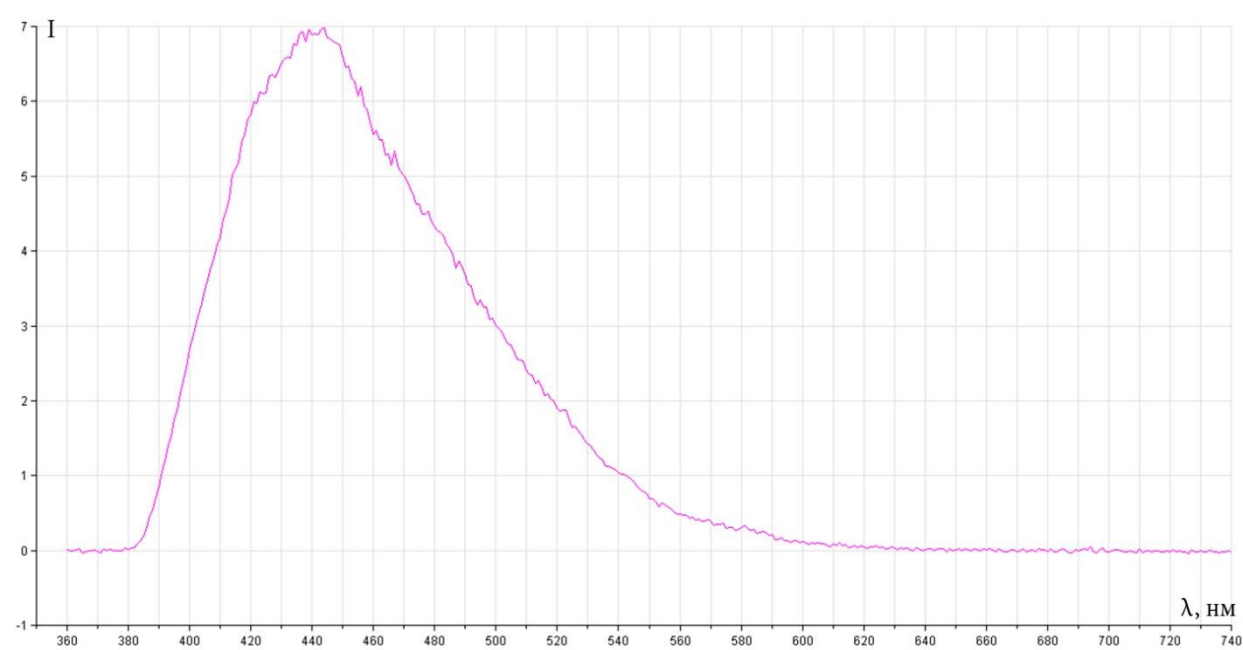


Рисунок 47 – Спектр фосфоресценции аниона 2,4-МеОBenz⁻

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) записывали при температуре жидкого азота (77 К) (для максимального нивелирования теплового тушения люминесценции). По максимумам полос испускания были определены триплетные уровни лигандов, которые представлены в табл. 5. Здесь же приведены значения интегральных интенсивностей в спектрах люминесценции комплексов тербия(III). Значение триплетных уровней лигандов может отличаться в зависимости от выбранного подхода. Чаще всего определение триплетного уровня лиганда проводится с помощью гауссовой аппроксимации спектра фосфоресценции гадолиния(III) по положению коротковолнового края полосы фосфоресценции, соответствующему 0-0 переходу [180, 215-217]. На рисунке 48 показана Гауссова аппроксимация спектра фосфоресценции комплексного соединения $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ при 77 К.

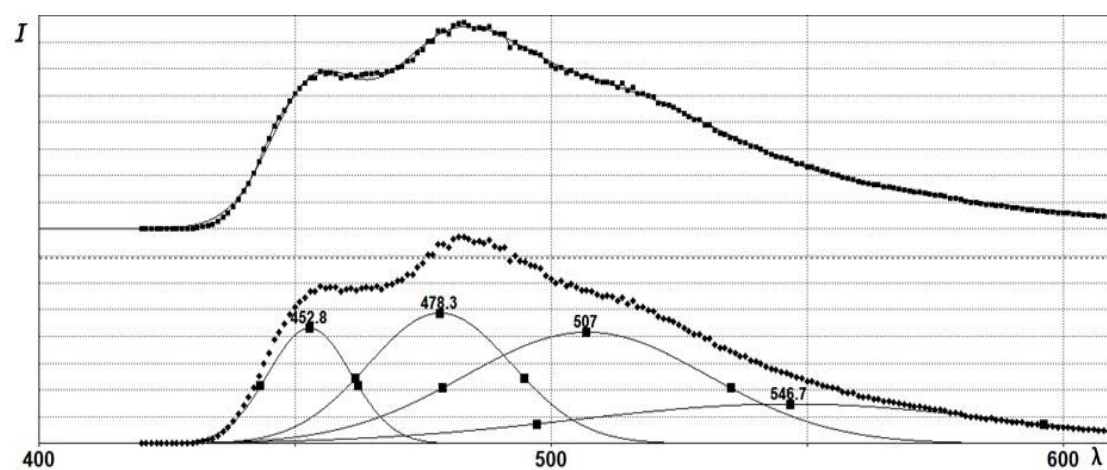


Рисунок 48 – Гауссова аппроксимация спектра флуоресценции комплексного соединения $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ при 77 К

Оценку интенсивности люминесценции полученных комплексных соединений тербия(III) проводили по известной методике [22] относительно стандарта, в качестве которого выступал безводный бензоат тербия, интегральная интенсивность которого была принята за 10. Он был выбран из-за того, что данное соединение обладает достаточной интенсивностью люминесценции, оно хорошо изучено, к тому же, бензойная кислота является простейшим представителем всех ароматических карбоновых кислот

Таблица 5 – Значения энергий возбужденных триплетных состояний анионов некоторых используемых карбоновых кислот

Анион кислоты	Энергия T_1 , cm^{-1}		$T_1 - ^5D_0$, cm^{-1}	Интегральная интенсивность TbL_3
	Измеренные	Лит. данные		
$Benz^-$	22830	21280 [180]	2330	10
4-Tbut $Benz^-$	25060	24875 [180]	4560	-
2-Hid $Benz^-$	23810	23800 [180]	3310	11,21

4-HidBenz ⁻	23360	23530 [180]	2860	4,56
3,5-IsopropSal ⁻	24390	-	3890	8,82
5-SulfoSal ⁻	20830	-	330	5,058
5-BrSal ⁻	20280	-	-220	0,936
2,3-MeOBenz-	22573		2073	5,688
2,4-MeOBenz-	22522		2022	15,262
2,5-MeOBenz-	22085		1585	4,105
2,6-MeOBenz-	22675		2175	7,115
2,4,6-MeOBenz-	21232		732	14,5
3,4-MeOBenz-	21277		777	18,774
3,5-MeOBenz-	22321		1821	13,355
2-AcBenz-	22727		2227	4,675
4-AcBenz-	21052		552	5,485
2-BenzolBenz-	20618		118	6,098
2(4Clben)Benz-	21930		1430	7
2(4Fben)Benz-	22321		1821	10,264
Ftalamин-	21978		1478	6,8
2,6-Dpir-	23585		3085	4,085

Как видно из таблицы 5, значение T_1 аниона бензойной кислоты – простейшего представителя среди используемых лигандов – равно 22830 см^{-1} . Согласно литературным данным [180], T_1 для данной кислоты 21280 см^{-1} . Отличия можно объяснить тем, что в литературных данных энергию триплетного состояния определяли для комплекса, содержащего воду, а в нашем случае образуется безводный комплекс. При этом возникают различия в структуре координационного узла, которые вызывают искажение

геометрии самого органического лиганда. В итоге это и приводит к изменению энергии возбужденного триплетного состояния.

Как было установлено ранее [30], условием для возникновения интенсивной люминесценции в комплексных соединениях тербия(III) является положение триплетного уровня лиганда выше резонансного уровня 5D_4 иона Tb^{3+} на 2500-4000 cm^{-1} . При более высоких значениях перенос энергии становится неэффективным из-за малой вероятности такого перехода электронов, а при более низких значениях вследствие теплового колебания молекул будет возрастать обратный перенос части энергии на молекулу лиганда. Для лигандов, у которых значение разницы энергий между возбужденным триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона Tb^{3+} находится ниже 200 cm^{-1} , наблюдается слабая люминесценция, что хорошо согласуется с литературными данными. Однако следует отметить, что данное правило не носит строго характера и возможны некоторые отклонения в ту или иную сторону. В нашем случае значение разницы чуть меньше минимального порога, поэтому для бензоата тербия(III) наблюдается люминесценция средней интенсивности.

В случае 4-*трет*-бутилбензойной кислоты происходит значительное повышение энергии возбужденного триплетного состояния до 25060 cm^{-1} (в литературе [180] – 24875 cm^{-1}). Предположительно, это связано с тем, что заместитель (*трет*-бутил-) обладает выраженным положительным индуктивным эффектом, что приводит к повышению электронной плотности на бензольном кольце. Это, в свою очередь, приводит к повышению энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. Значение разницы для иона тербия(III) приближается к максимальному порогу, однако интенсивность люминесценции средней силы всё ещё наблюдается.

Использование аниона салициловой кислоты в качестве лиганда повышает энергию возбужденного триплетного состояния до 23810 cm^{-1} , что практически полностью соответствует литературным данным. Данное увеличение энергии триплетного состояния обуславливается, по нашему

мнению, сильным положительным мезомерным эффектом гидроксильной группы в анионе салициловой кислоты.

Для аниона 4-гидроксibenзойной кислоты наблюдается несколько меньшее увеличение энергии (измеренное значение энергии триплетного состояния составляет 23360 см^{-1} , литературные данные [180] – 23530 см^{-1}).

Мы предполагаем, что различие обуславливается менее выраженным +M-эффектом OH группы в *para*-положении из-за большей удаленности от карбоксилат-иона; также следует указать, что в случае салицилат иона возможно дополнительное взаимодействие OH группы с катионом металла. При использовании в качестве лиганда аниона 3,5-изопропилсалициловой кислоты наблюдается незначительное повышение энергии возбужденного триплетного состояния, в сравнении с незамещенной салициловой кислотой. Это обусловлено синергическим электронодонорным действием OH-группы (+M-эффект) и двух изопроильных групп (+I-эффект). В итоге энергия возбужденного триплетного состояния повышается в допустимых пределах, что обуславливает итоговую интенсивность люминесценции.

При использовании в качестве лиганда аниона 5-бромсалициловой кислоты наблюдается отрицательный прирост энергии триплетного состояния по отношению к бензойной кислоте (20280 см^{-1}). По нашему мнению, это может быть связано с тем, что атом брома обладает выраженным отрицательным индуктивным эффектом, который преобладает над положительным мезомерным эффектом ($-I > +M$), и в результате атом брома следует рассматривать как заместитель с электроноакцепторным действием. В случае аниона 5-сульфосалициловой кислоты также наблюдается понижение энергии триплетного состояния по отношению к бензойной кислоте (20830 см^{-1}).

Аномальная картина наблюдается для анионов замещенных диметоксибензойных кислот (две группы CH_3O - с сильным +M-эффектом). Так, для 2,3-диметоксибензоата измеренное значение энергии возбужденного

триплетного состояния составляет 22573 см^{-1} , сопоставимые значения получены также для 2,4-диметоксибензоата (22522 см^{-1}) и 2,6-диметоксибензоата (22675 см^{-1}). Если для аниона 3,5-диметоксибензойной кислоты понижение энергии триплетного состояния по отношению к бензойной кислоте (20491 см^{-1} против 22830 см^{-1}) можно объяснить электронными эффектами заместителей – метоксигруппы в положениях 3 и 5 не могут оказывать влияние на карбоксилат ион по системе сопряженных связей (+M-эффект), зато обладают отрицательным индуктивным эффектом (-I), то такое объяснение не подходит для анионов других диметоксибензойных кислот. Особенно неожиданным является выявленное низкое значение энергии триплетного состояния для 3,4-диметоксибензоат-иона (21277 см^{-1}). Это заметно ниже энергии уровня T_1 бензоат иона (22830 см^{-1}), причем данный факт находится в очевидном противоречии с общей тенденцией к повышению энергии триплетного уровня для анионов бензойных кислот с донорными заместителями. Для обоснования наблюдаемых явлений требуется проведение дополнительных экспериментов и построение расширенных рядов зависимости величины T_1 от эффектов заместителей.

Для аниона 2-ацетилбензойной кислоты получено значение $T_1 = 20408 \text{ см}^{-1}$, что может объясняться сильными -I и -M-эффектами ацетильной группы; аналогичная картина наблюдается и для аниона 2-бензоилбензойной кислоты. В случае аниона 4-ацетилбензойной кислоты отрицательный индуктивный эффект ацетильной группы в силу удаленности от карбоксильной группы можно считать пренебрежимо малым, что подтверждается более высоким значением энергии $T_1 = 21052 \text{ см}^{-1}$.

Для анионов галогензамещенных бензоилбензойных кислот энергия возбужденного триплетного состояния обуславливается как электроноакцепторным эффектом бензоильной группы, так и +M-эффектом

галогенов. В целом, наблюдаемое увеличение энергии возбужденного триплетного состояния соразмерно донорному эффекту атома галогена.

В анионе фталамовой кислоты заместитель CONH_2 обладает умеренно сильными $-I$ и $-M$ -эффектами, что приводит к ожидаемому изменению энергии триплетного уровня (21978 см^{-1}). Значение $T_1 = 23585 \text{ см}^{-1}$, полученное для аниона пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, на наш взгляд, нельзя объяснить влиянием чисто электронных эффектов заместителей. Вероятно, для карбоновых кислот гетероциклического ряда требуется получение дополнительных данных с учетом донорного влияния гетероатома.

Все полученные комплексные соединения тербия(III) обладают хорошей люминесценцией. Отсутствие фосфоресценции органической части комплекса (лиганда), свидетельствует о эффективном перераспределении энергии на ион Tb^{3+} , что связано с оптимальным расположением возбужденного триплетного уровня лиганда и испускающим уровнем иона лантаноида(III). При этом в спектрах фотолюминесценции наблюдаются характерные для иона Tb^{3+} полосы испускания: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (585 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (620 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (650 нм), что подтверждает факт люминесценции только иона лантаноида.

Как видно из полученных данных (рис.49), вид и взаимное расположение заместителей в бензольном кольце лиганда друг относительно друга, а также относительно карбоксильной группы влияет на структуру координационного узла бинарных комплексов. Их взаимное расположение может существенным образом менять геометрию координационного узла, а значит и эффективность передачи энергии с лиганда на ион лантаноида, изменяя при этом и интенсивность люминесценции.

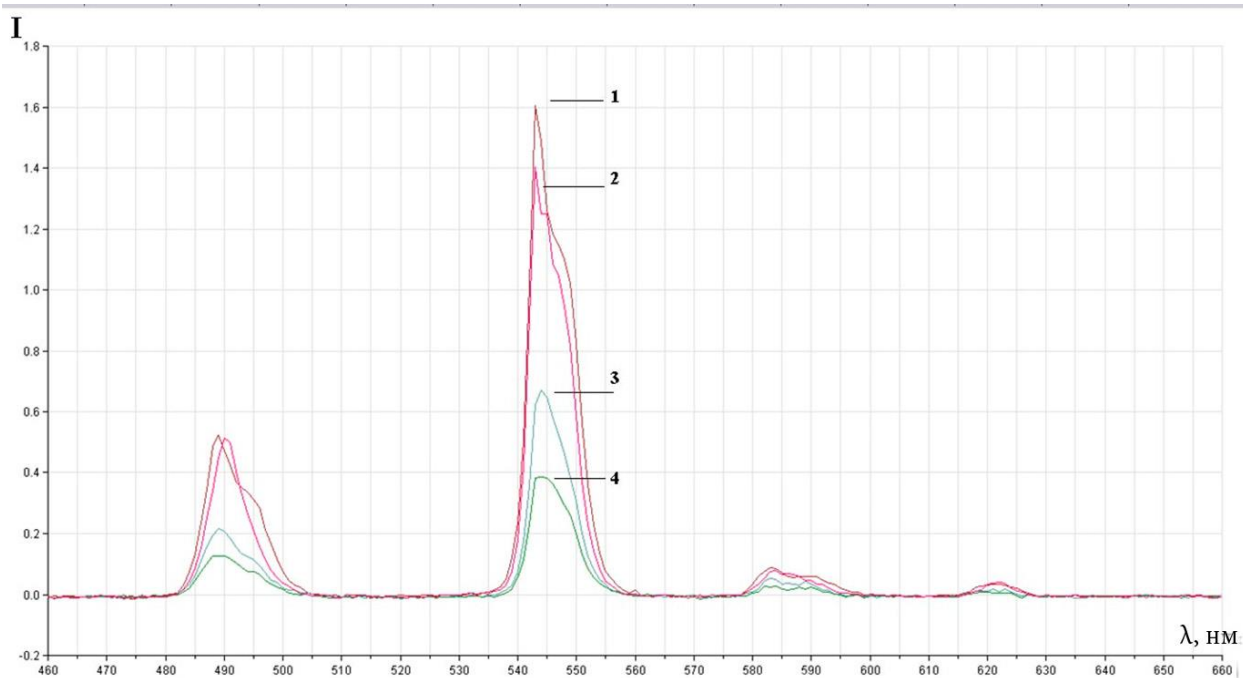


Рисунок 49 – Сравнение спектров люминесценции комплексных соединений Tb(3,4-MeOBenz)₃ (1), Tb(2,4-MeOBenz)₃ (2), Tb(2,6-MeOBenz)₃ (3), Tb(2,6-MeOBenz)₃ (4) при 298 К

На рисунке 50 показано влияние различных заместителей в 2-гидроксибензойной кислоте на интенсивность люминесценции комплексных соединений с тербием(III). Как уже отмечалось выше, в случае с 5-бромсалициловой кислотой наблюдается наименьшая интенсивность люминесценции, что вероятно связано с электроноакцепторным эффектом атома брома в анионе 5-бромсалициловой кислоты по сравнению с анионом 5-сульфосалициловой кислоты (в котором сульфогруппа, вероятно, находится в ионизированном виде). Это приводит к значительному снижению энергии возбужденного триплетного состояния данного лиганда. В результате перенос энергии с лиганда на резонансный уровень тербия(III) становится неэффективным.

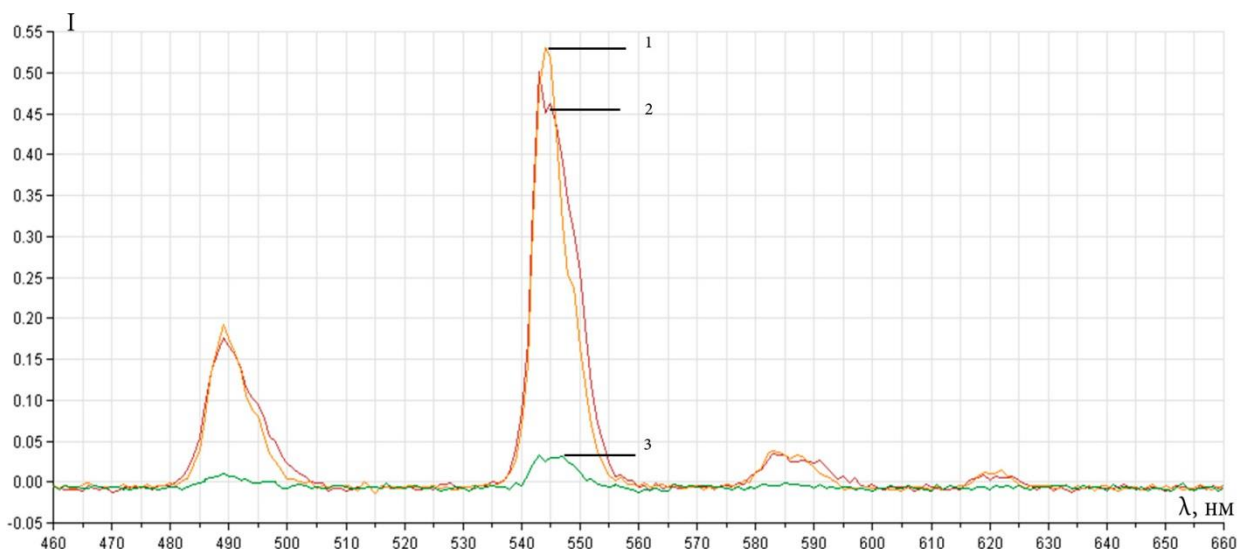


Рисунок 50 – Спектры люминесценции комплексных соединений
 $Tb(2-HidBenz)_3$ (1), $Tb(5-SulfoSalH)_3$ (2), $Tb(5-BrSal)_3$ (3)

Как и ожидалось, интенсивность люминесценции гидроксокомплексов значительно ниже интенсивности люминесценции безводных и гидратированных координационных соединений (рисунок 51-52). Гидроксильная группа, связанная с ионом лантаноида(III), участвует в передаче энергии от молекулы лиганда на ион металла. При этом часть энергии расходуется на собственные колебания, что дает негативный эффект на процесс люминесценции. Подобные явления наблюдаются и в присутствии координированных молекул кристаллизационной воды, однако их влияние на интенсивность люминесценции по сравнению с гидроксильной группой в гидроксокомплексах выражено несколько слабее. Таким образом, как указано выше, при синтезе комплексных соединений необходимо избегать повышения значения pH, т.к. это уменьшает вероятность образования соответствующих гидроксокомплексов, что и было показано нами на практике. По возможности синтез необходимо вести в безводной среде для исключения координации молекул воды. Нужно отметить, что термическая устойчивость у гидроксокомплексов и гидратов ниже, чем у соответствующих безводных комплексных соединений. Это негативным образом сказывается на их возможном использовании в качестве люминесцирующих материалов.

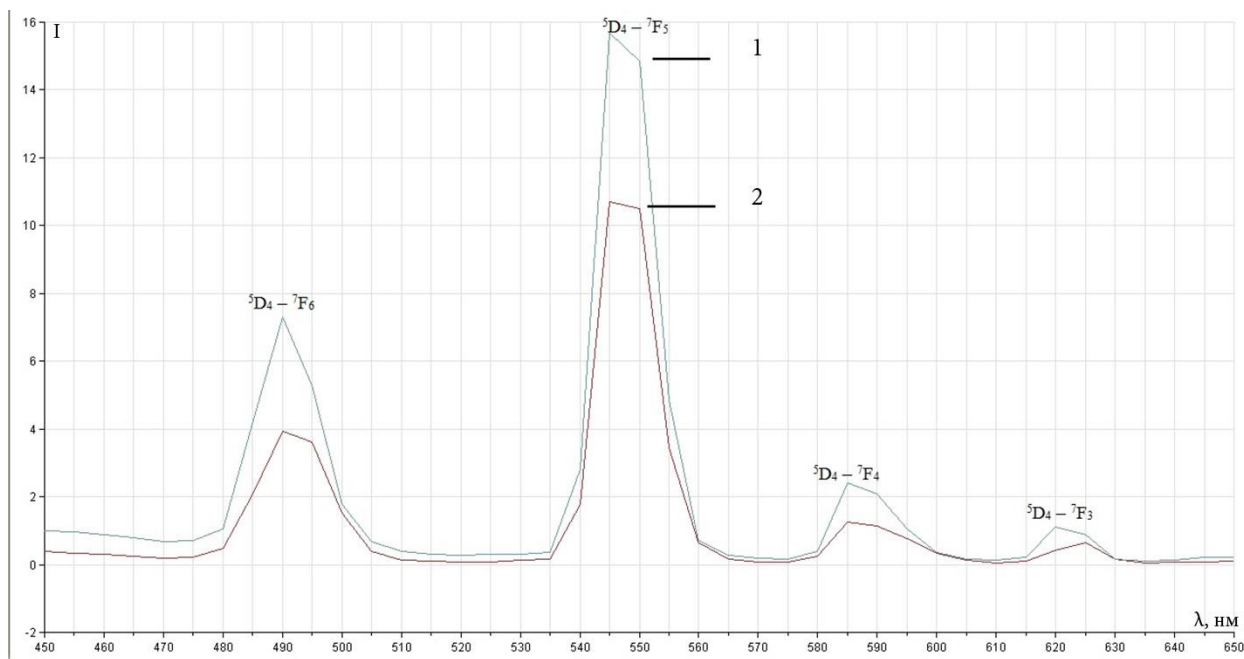


Рисунок 51 – Спектры люминесценции комплексных соединений
 $\text{Tb}(\text{2,4-MeOBenz})_3$ (1) и $\text{Tb}(\text{OH})(\text{2,4-MeOBenz})_2$

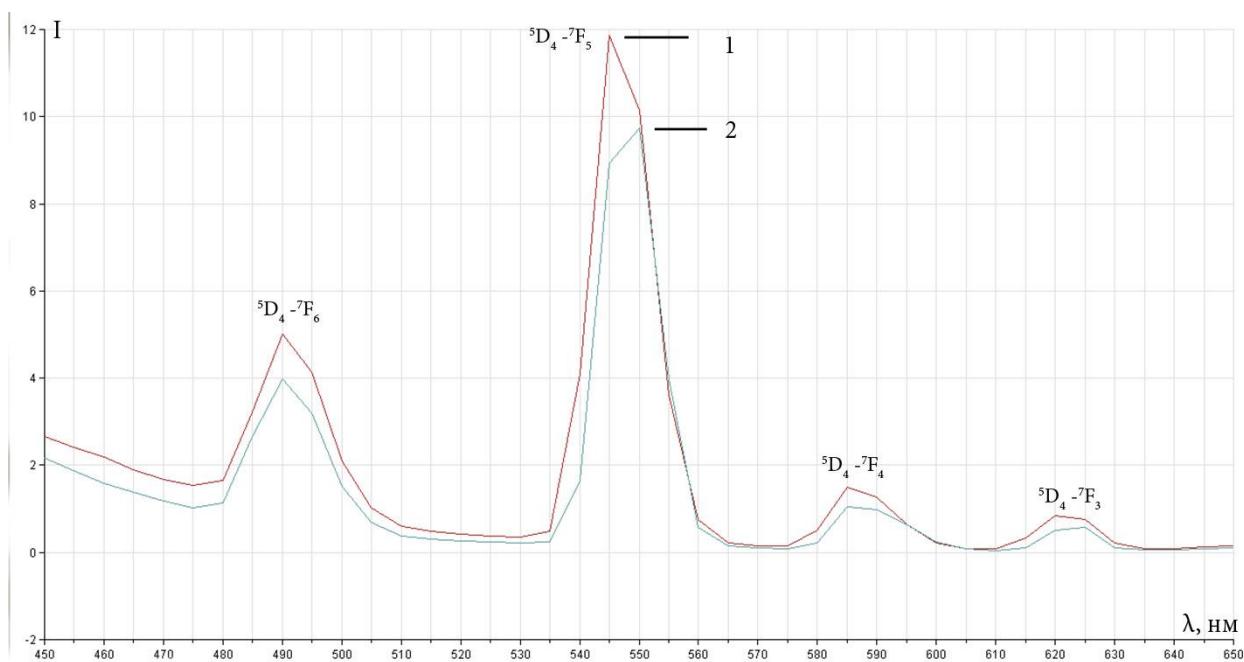


Рисунок 52 – Спектры люминесценции комплексных соединений
 $\text{Tb}(\text{2-HidBenz})_3$ (1) и $\text{Tb}(\text{2-HidBenz})_3(\text{H}_2\text{O})_6$

Как было показано ранее, оптические спектры ионов лантаноидов(III) обнаруживают сравнительно малую интенсивность, что в квантово-механическом описании отражается запретом по четности. Присутствие в

ближайшем окружении ионов лантаноидов(III) анионов ароматических карбоновых кислот слабо влияет на конфигурацию 4f-электронов из-за эффекта экранирования внешними 5s- и 5p-оболочками; однако при этом все же происходит незначительное изменение радиуса 4f-оболочки, что приводит к штарковскому расщеплению 4fⁿ-электронной конфигурации иона. Под влиянием окружения происходит уменьшение симметрии иона лантаноида, что ведёт к его поляризации, способствующей увеличению интенсивности оптических переходов. Снятие запрета при этом будет обусловлено сложением конфигурации компонентов, имеющих иную чётность к компонентам кристаллического поля окружающего ион лантаноида. Следовательно, анализ спектров люминесценции дает возможность определять структуру координационного полиэдра. В то же время, в случае иона Tb³⁺ сделать это представляется затруднительным из-за слишком сложной штарковской структуры.

Времена люминесценции большинства полученных соединений лежат в диапазоне 0,02-0,60 мс (рис. 53-56). Это свидетельствует о том, что происходит преимущественно перенос энергии с возбуждённого триплетного уровня ароматической карбоновой кислоты на резонансный уровень иона тербия(III) без фосфоресценции органической части комплексного соединения.

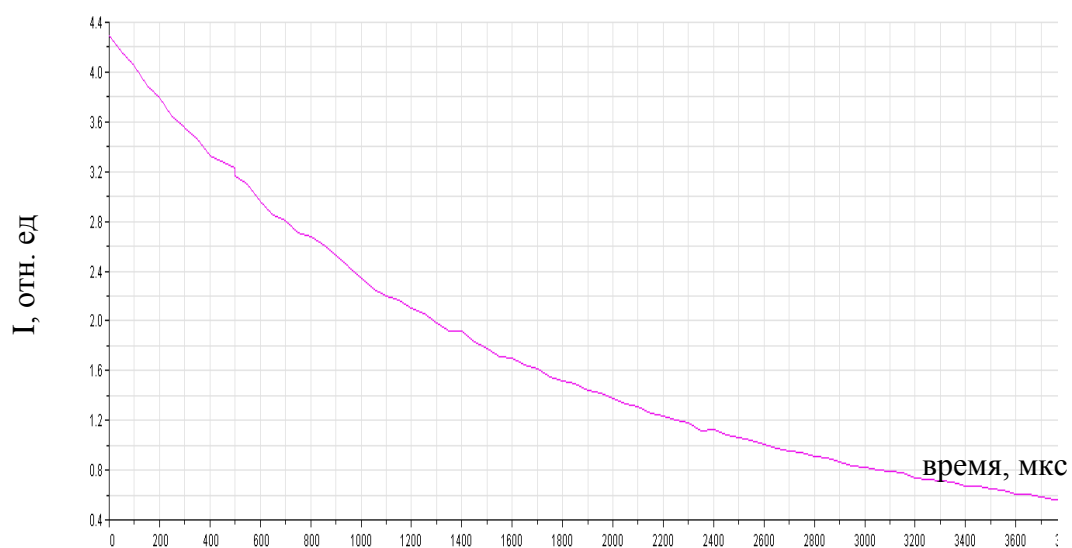


Рисунок 53 – Кинетика люминесценции Tb(3,4-MeOBenz)₃

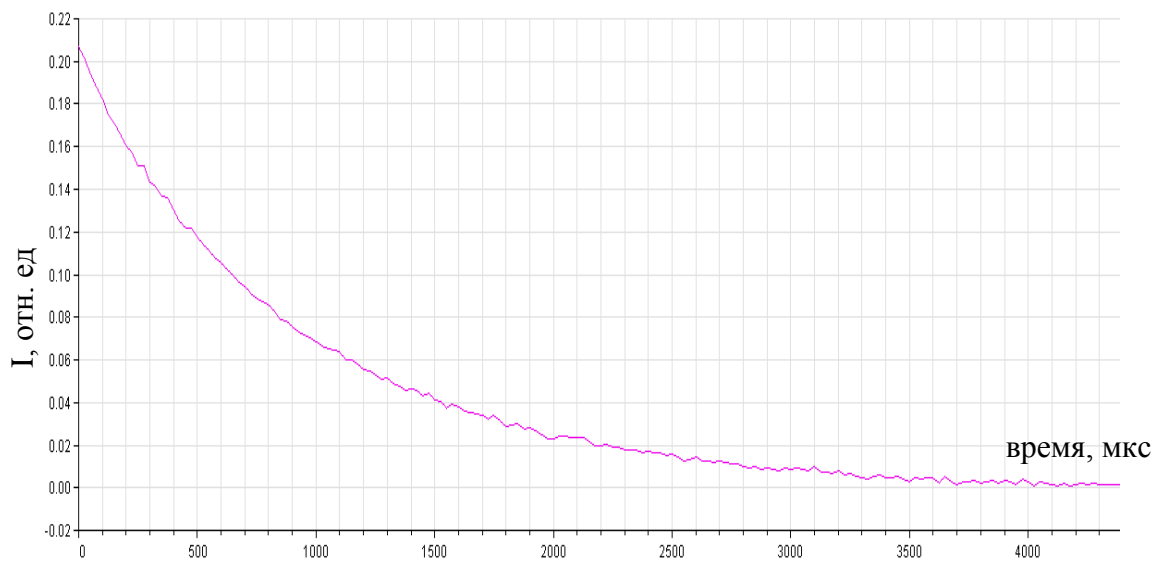


Рисунок 54 – Кинетика люминесценции Tb(4-AcBenz)₃

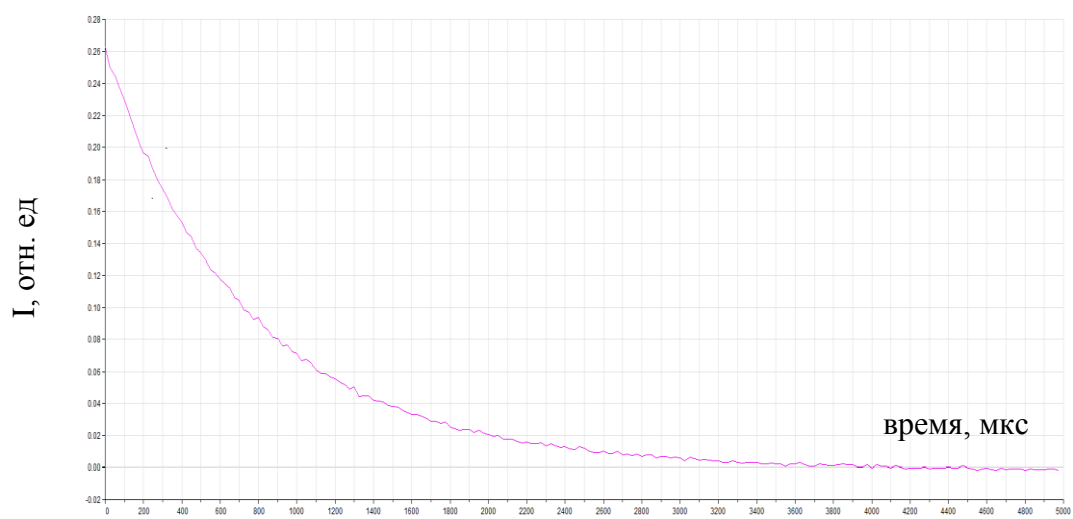


Рисунок 55 – Кинетика люминесценции Tb(5-SulfoSalH)₃

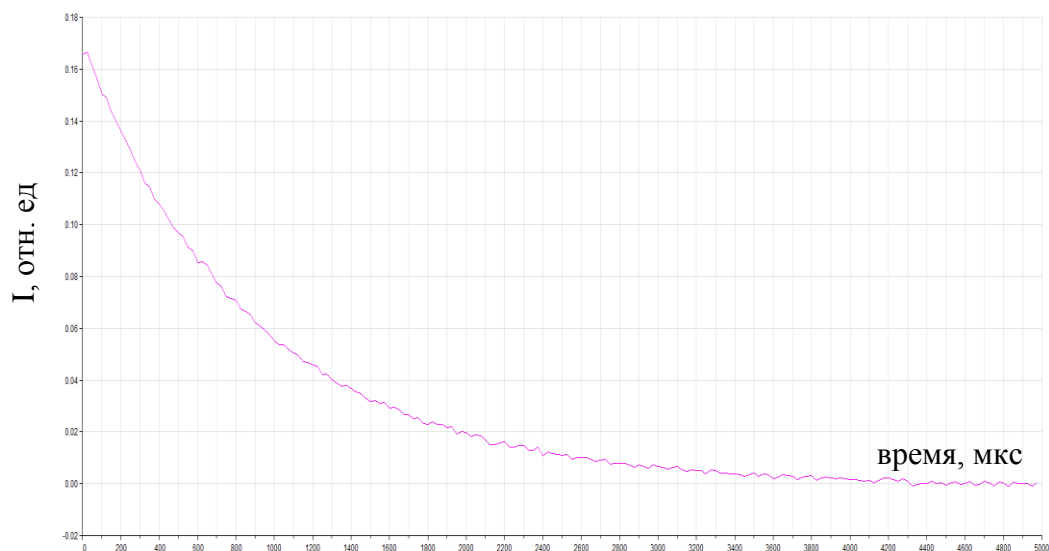


Рисунок 56 – Кинетика люминесценции $Tb_2(2,6-Dpic)_3$

3.6 Люминесценция тонких пленок на основе некоторых полученных координационных соединений

Для изучения возможности применения полученных соединений в качестве компонентов органических светодиодов, нами были получены тонкие пленки некоторых комплексов и исследованы их спектральные свойства [218].

Тонкие пленки как индивидуальных комплексов, так и допированных в поли-(N-винилкарбазол) (PVК) получены методом центрифугирования (spin coating). Раствор вещества (или смеси в случае систем PVК:комплекс) в хлороформе наносился микродозатором на стеклянную подложку, после чего запускалось вращение. Растворы для нанесения готовились растворением навески вещества в необходимом для получения заданной концентрации объеме растворителя. Смешанные растворы PVК:комплекс получены смешиванием растворов индивидуальных соединений. Методика очистки подложек включает всебя их последовательную отмывку в трех средах: мыльном растворе, деионизированной воде, изопропаноле — при воздействии ультразвуком.

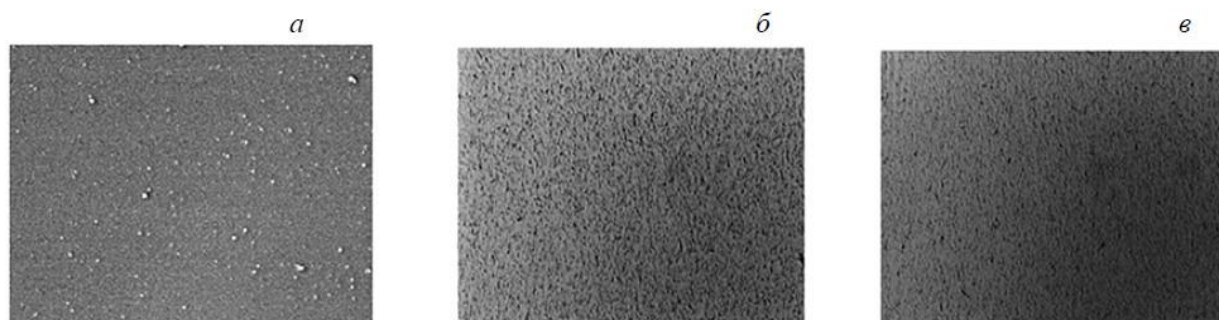


Рисунок 57 – Микрофотографии поверхности пленок $Tb(BBz)_3$ (а), $Tb(3,4DEBz)_3$ (б), $Tb(4Cl-BBz)_3$ (в)

Как видно на микрофотографиях поверхности полученных тонких пленок комплексов тербия(III) (рисунок 57), в процессе образования пленки происходит активная кристаллизация комплекса, что в свою очередь приводит к формированию множественных дефектов. Такое качество пленок не удовлетворяет условиям их применения в структуре органического светодиода (OLED), так как наличие подобных дефектов приведет к электрическому пробое и устройство перестанет функционировать. Кроме того, большое количество кристаллических вкраплений затрудняет контроль толщины пленок интерференционным методом.

Для улучшения качества пленок проведено допирование комплексных соединений тербия(III) в PVK. Основанием для выбора данного полимера послужило его широкое применение в качестве дырочно-проводящего материала в органических светодиодах. На рисунке 58 представлены микрофотографии поверхности смешанных пленок PVK:комплекс. Видно, что количество мелких точечных дефектов значительно снижено. Наблюдаются сильно вытянутые неровности, образовавшиеся, по-видимому, на последнем этапе формирования пленки в результате течения сильно загустевшего раствора. Однако такие дефекты не оказывают значительного влияния на работу OLED, так как имеют значительно бóльшую площадь.

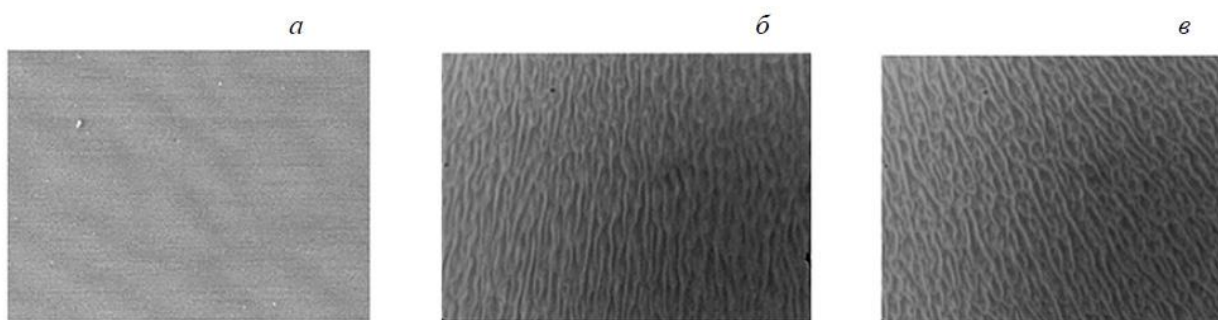


Рисунок 58 – Микрофотографии поверхности пленок
 PVK:Tb(BBz)₃ (а), PVK:Tb(3,4DEBz)₃ (б), PVK:Tb(4Cl-BBz)₃ (в)

Для установления оптимального соотношения полимера и комплекса в смеси, а также определения характера участия полимера в фотолюминесценции смешанной пленки получены серии образцов (толщина пленки ~90 нм) с массовыми соотношениями PVK:комплекс от 1:1 до 10:1 и зарегистрированы спектры их фотолюминесценции. На основе этих спектров получены зависимости интегральной интенсивности люминесценции комплекса в пленке от массового соотношения компонентов (рисунок 59).

Для серии образцов на основе Tb(BBz)₃ наблюдается максимум при соотношении 2:1. В случае образцов на основе Tb(3,4DEBz)₃ и Tb(4Cl-BBz)₃ максимумов не наблюдается, напротив, с понижением содержания комплекса в пленке уменьшается и интегральная интенсивность. Обобщая данные приведенных зависимостей, можно сделать вывод, что полимерная матрица принимает участие в процессе фотолюминесценции пленки только в случае Tb(BBz)₃. Таким образом, можно констатировать, что из трех исследуемых комплексов тербия(III) (2-бензоилбензоат, 2-(4-хлорбензоил)-бензоат и 3,4-диэтоксibenзоат) в смешанной пленке PVK:комплекс полимер принимает участие в возбуждении люминесценции комплекса только в случае 2-бензоилбензоататербия(III). Эту пленку с массовым соотношением компонентов 2:1 можно рекомендовать для применения в органических светодиодах.

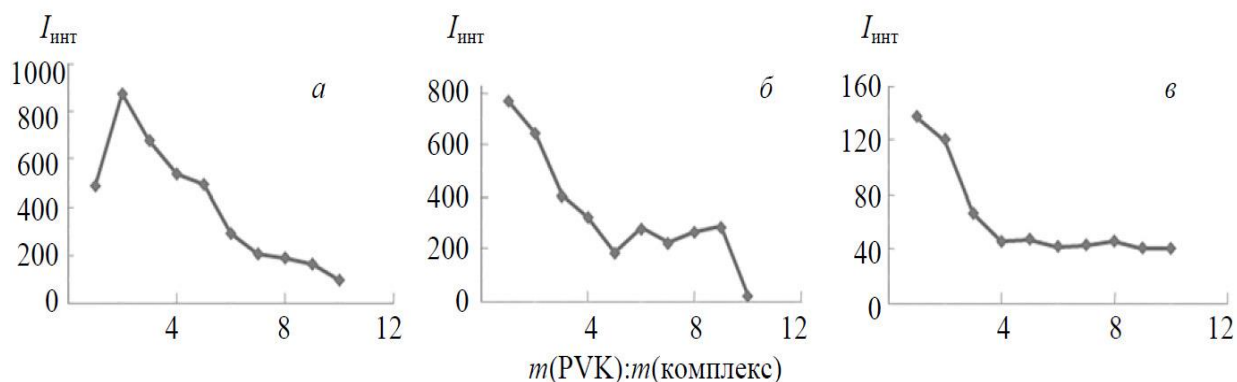


Рисунок 59 – Зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции комплексных соединений тербия(III) от массового соотношения PVK:Tb(BBz)₃ (а), PVK:Tb(3,4DEBz)₃ (б), PVK:Tb(4Cl-BBz)₃ (в)

Таким образом, предложенный в данной работе метод синтеза, можно рекомендовать к использованию для получения безводных люминесцирующих карбоксилатов лантанаидов. Полученные комплексные соединения тербия(III), обладающие эффективной люминесценцией, можно рекомендовать для практического использования в качестве новых люминесцентных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

2. Впервые электрохимическим методом получены комплексные соединения тербия(III) и гадолиния(III) (L_n) с замещёнными бензойными кислотами (2-ацетил-, 4-ацетил-, 2-бензоил-, 2-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 4-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 3,5-дигидрокси-, 2-ацетилокси-, 4-третбутил-, 2,4-диметокси-, 2,3-диметокси-, 2,5-диметокси-, 2,6-диметокси-, 3,4-диметокси-, 3,5-диметокси-, 3,4-диэтокси-, 2-фенокси-) состава L_nL_3 , пиридиндикарбоновыми кислотами (2,3- и 2,6-пиридиндикарбоновые кислоты) состава L_nL_3 . Комплексные соединения с фталаминовой кислотой ранее химическим синтезом получить не удалось.

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

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

5. Данные спектра ЭПР подтверждают образование комплексных соединений гадолиния (III) выбранными нами при этом $Gd(3,4,5-MeOBenz)_3$ обладает большим значением парамагнитной восприимчивости по сравнению с $Gd(2,5-MeOBenz)_3$, что говорит о более выраженных магнитных свойствах.

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

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Корреляция оптических характеристик разнолигандных β -дикетонатных комплексов неодима и европия со свойствами β -дикетонов / С. Б. Мешкова, Н.В. Русакова, З.М. Топилова., М.О. Лозинский // Журнал координационной химии. – 1992. – Т.18. – № 2. – С. 210-217
2. Калиновская, И.В. Фотохимические свойства разнолигандных соединений европия состава $\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_3\text{D}$ / И.В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 81. – № 9. – С. 1439-1441.
3. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, [et etc] // J.Chem. Soc. Dalton Trans. – 2002. – Issue 7. – P. 1409-1415.
4. Pettinary, C. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / C.Pettinary, F. Marchetti, R. Pettinary // Coord. Chem. Rev. – 2005. – № 249. – P. 2909 – 2945.
5. Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов с 3-метил-4-формил-1- фенилпиразол-5-оном / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, О.В. Конник, [и др.] // ЖНХ. – 2012. – Т. 57. – №3. – С. 476 – 483.
6. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes, D.C. Bradley, A.R. Brown, [et etc] // Nature -1990. –V.347. – №6293. – P. 539 – 541.
7. ИК-люминесценция комплексных соединений неодима(III) и иттербия(III) с ацилпиразолонами в растворах / С.Б. Мешкова, В.С. Матийчук, М.А. Потопнык, З.М. [и др.] // Журнал неорг. химии. – 2011. – Т. 56. – №6. – С. 955-961.
8. Pomogailo, A.D., Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers / A.D. Pomogailo, V.S. Savosyanov. – Praga: Boca Raton. – 1994. – 164 p.

9. Помогайло, А.Д. Металлсодержащие мономеры: успехи в полимеризации и сополимеризации / А.Д. Помогайло, В.С. Савостьянов // Успехи химии. – 1991. – Т.60. – №7. – С. 1513-1531.
10. Мирочник, А.Г. Влияние температуры на флуоресцентные свойства солей неперелых кислот Eu^{3+} и Tb^{3+} и полимеров на их основе / А.Г. Мирочник, Н.В. Петроченкова, В.Е. Карасев // Высокомолекулярные соединения. – 1999. – Т. 41 А. – №10. – С. 1642-1646.
11. Синтез, спектрально-люминесцентные и полимеризационные свойства акрилатодибензоилметаната Eu(III) / Н.В. Петроченкова, М.В. Петухова, А.Г. Мирочник, В.Е. Карасев // Координационная химия. 2001. – Т. 27. – №9. –С. 717-720.
12. Влияние природы карбоновой кислоты на спектрально-люминесцентные свойства карбоксилатодибензоилметанатов Eu(III) / В.Е. Карасев, Н.В. Петроченкова, М.В. Петухова, [и др.] // Координационная химия. – 2001. – Т. 27. – № 10. – С. 790 - 794.
13. Du, Ch. Synthesis and photophysical characterization of Tb-polymer complexes containing salicylate ligand / Ch. Du, L. Ma, Y. Xu et al. // Europium Polymer Journal. – 1998. – V. 34. – № 1. – P. 23-29.
14. Панюшкин, В.Т. Разнолигандные комплексные соединения РЗЭ с ацетилацетоном и фумаровой или малеиновой кислотой / В.Т. Панюшкин, Н.В. Ахрименко // Координационная химия. 1994. – Т. 20. – № 10. – С. 799.
15. Curry, R.J. Electroluminescence of organolanthanide based organic light emitting diodes / R.J. Curry, W.P. Gillin // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2001. – V.5. – №2. – P. 481-486.
16. Chippindale. New molecular lanthanide materials for organic electroluminescent devices / V. Christou, O.V. Salata, T.Q. Ly, [et etc] // Synth. Met. – 2000. – V. 111-112. – №.1. – P. 7-10.
17. Curry, R.J. 1.54 μm electroluminescence from erbium (III) tris(8-hydroxyquinoline)(ErQ)-based organic light-emitting diodes / R.J. Curry, W.P. Gillin // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V.75. – №.10. – P. 1380-1382.

18. Gillin, W.P. Erbium (III) tris(8-hydroxyquinoline)(ErQ): A potential material for silicon compatible 1.5 μm emitters / W.P. Gillin, R.J. Curry. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V.75. – №6. – P.798-799.
19. Khreis, O.M. 980 nm electroluminescence from ytterbium tris(8-hydroxyquinoline) / O.M. Khreis, W.P. Gillin, M. Somerton, R.J. Curry // *Organic Electronics.* – 2001. – V.2. – №1. – P.45-51.
20. Time-dependence of erbium(III) tris(8-hydroxyquinolate) near-infrared photoluminescence: implications for organic light-emitting diode efficiency / S. W. Magennis, A. J. Ferguson, T. Bryden, [et etc] // *Synth. Met.* – 2003. – №138. – P.463-469.
21. de Mesquita, M.E. Spectroscopic studies of the Eu(III) and Gd(III) tris(3-aminopyridine-2-carboxylic acid) complexes / M.E. de Mesquita, G.F. de Sa, O.L. Malta. // *J. Alloys. Compd.* –1997. – V.250. –№1-2. – P. 417-421.
22. Meshkova, S.B. The Dependence of the Luminescence Intensity of Lanthanide Complexes with β -diketones on the ligand form / S.B. Meshkova // *J. of Fluorescence.* – 2000. – V.10. – №4. – P. 333-337.
23. Vicentini, G. Luminescence and structure of europium compounds / G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner. // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V.196. – №1. – P. 353-382.
24. Люминесценция координационных соединений лантаноидов с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотой / Д.В. Колечко, Ф.А. Колоколов, А.В. Палашина, [и др.] // *Химия и химическая технология.* – 2008. – Т.51. – №12. – С. 49-51.
25. ИК- люминесценция ионов неодима(III) и иттербия(III) в комплексах с N-алкилзамещенными 2-аминобензойными кислотами / С. Б. Мешкова, З.М. Топилова, Н.Н. Девярых, [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 301-305.
26. Люминесценция координационных соединений европия(III) и тербия(III) с 2,4-диметоксибензойной кислотой / С.Д. Падалка,

- Ф.А. Колоколов, Д.В. Колечко, В.Т. Панюшкин // Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 11. – С. 25-27.
27. Патент № 2478682 Российская Федерация, МПК C09K11/77, C01F17/00, C07D471/04. Люминесцентные координационные соединения лантаноидов для светоизлучающих диодов: № 2011147095/05 заявл. 18.11.2011; опубл. 10.04.2013 / Г.А. Душенко, Д.В. Колечко, И.Е. Михайлов, М.А. Назаренко, и др.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "КубГУ". – 10 с: ил.
28. Coordination Compounds of Europium(III), Terbium(III), Dysprosium(III), Samarium(III), and Gadolinium(III) With 2-Acetylbenzoic Acid / A.A. Pikula, D.V. Kolechko, V.T. Panyushkin [et etc] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – V.58. – №7. – P. 773–776.
29. Electroluminescent properties of the Tris-(acetylsalicylate)-terbium (Tb(AS)₃) / Q. Lin, H.J. Zhang, Y.J. Liang [et etc] // Thin Solid Films. – 2001. –V. 396. – №.1-2. – P.191-195.
30. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V. Mikkala, [et etc] // J. Lumines. – 1997. – V.75. – №2. – P.149-169.
31. Influence of Anionic Functions on the Coordination and Photophysical Properties of Lanthanide(III) Complexes with Tridentate Bipyridines / S. Comby, D. Imbert, A. Chauvin, [et etc] // Inorg. Chem. – 2004. – P. 7369-7379.
32. Bin, H. Photoacoustic and luminescence spectra study on the effects of chlorine substituent on the energy transfer of Eu(III)–chlorobenzoic acid / H. Bin, C. Da, Q. Su // Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – V. 66. – P. 273-276.
33. Yu-Long, S. Luminescent molecular hybrid system derived from 2-furancarboxylic acid and silylated monomer coordinated to rare earth ions. / S. Yu-Long, Y. Bing // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 4306-4311.
34. Tao, D. Spectroscopic and TEM studies on poly vinyl carbazole/terbium complex and fabrication of organic electroluminescent device / D. Tao, Y. Xu, F. Zhou. // Thin Solid Films. – 2003. – V.436. –№.2. – P. 281-285.

35. Li, B. Electroluminescent devices based on monohexadecyl phthalate terbium / B. Li, D. Ma, H. Zhang, X. Zhao, J. Ni // *Thin Solid Films.* – 1998. –V.325. №. 1-2. – P.259-263.
36. Ma, D. Bright green organic electroluminescent devices based on a novel thermally stable terbium complex / D. Ma, D. Wang, B. Li // *Synthetic Metals.* – 1999. – V. 102. – №1-3. – P. 1136-1137.
37. Xu. N. chain lanthanide coordination polymers with 6-hydroxynicotinic acid: Crystal structures and luminescent properties / N. Xu, W. Shi, L. Dai-Zheng, Y. Shi-Ping // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2007. – V. 10. – P. 1218-1221.
38. Yi-Shan, S. Different crystal structure and photophysical properties of lanthanide complexes with 5-bromonicotinic acid. / S.Yi-Shana, Y. Binga, C. Zhen-Xia // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2004. – Vol. 77. – P. 3305-3314.
39. Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\text{l-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln.Tb, Eu) / C.R. Soares-Santos, I.S. Nogueira, J. Rocha, G.B. Michael // *Polyhedron.* – 2003. – V. 22. – P. 3529–3539.
40. 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 [et etc] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2004. – V. 374. – P. 93–297.
41. Synthesis and luminescence of a novel conjugated europium complex with 6-paramethylaniline carbonyl 2-pyridine carboxylate / A. Bao-li, C. Kok-Wai, W. Wai-kwok [et etc] // *Journal of Alloys and Compounds.*– 2003. – №352. – P.143–147.
42. Intramolecular energy transfer mechanism between ligands in ternary rare earth complexes with aromatic carboxylic acids and 1,10-phenanthroline. / Y. Bing, Z. Hongjie, W. Shubin, N. Jiazuan // *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry.*–1998 –V.116.–P.209-214.

43. Synthesis and bright luminescence of lanthanide (Eu(III), Tb(III)) complexes sensitized with a novel organic ligand / A. Bao-Li, G. Meng-Lian, C. Kok-Wai, [et etc] // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – №385. – P. 345–350.
44. Synthesis, structure and photoluminescence of novel lanthanide (Tb(III), Gd(III)) complexes with 6-diphenylamine carbonyl 2-pyridine carboxylate / A. Bao-Li, G. MengLian, C. KokWai [et etc] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – №368. – P. 326-332.
45. Synthesis, bright luminescence and crystal structure of a novel neutral europium complex / A. Bao-Li, G. Meng-Lian, Z.Ji-Ming, Z.Shao-Liang // *Polyhedron*. – 2003. – №22. – P. 2719-2724.
46. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands. / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, [et etc] // *J. of Photochem. and Photobiolog. A: Chemistry*. – 2006. – V.177. – P.314-323.
47. Егорова, А.В. Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантаноидов в биоанализе / А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец. – Одесса: Астропринт. – 2008. – 200 с.
48. Agarwal, R. K. Studies on the effect of various anions and diphenyl sulfoxide on the stereochemistry of lanthanide(III) coordination compounds of 4N-(2'-hydroxy-1'-naphthalidene)amino. Antipyrinesemicarbazone / R. K. Agarwal, B. Prakash // *Transit. Metal Chem.* – 2005. – V. 30. – P. 696-705.
49. Fan, Y. H. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of new rare-earth ion complexes with unsymmetrical Schiff base ligand / Y. H. Fan, X. T. He, C. F. Bi // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – V.33. – P.535-538.
50. Synthesis, thermodynamic properties and antibacterial activities of lanthanide complexes with 3,5-dimethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline / J.R. Zheng, S.X. Ren, N. Ren, [et etc] // *Thermochimica Acta*. – 2013. – V. – 572. – P. 101–106.
51. Chen, Z.M. Synthesis, Structure, and Antibacterial Properties of Ternary Rare-earth Complexes with o-Methylbenzoic Acid and 1.10- Phenanthroline /

- Z.M. Chen, S.P. Wang, N. Yang // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2009. – V. 35. – P. 541-546.
52. Fricker, S.P. The therapeutic application of lanthanides/ S.P. Fricker // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 524-533.
53. Sessler, J.L. Biomedical applications of lanthanide (III) texaphyrins. Lutetium (III) texaphyrins as potential photodynamic therapy photosensitizers / J.L. Sessler // *J. of Alloys and Comp.* – 1997. – V. 249. – P. 146-152.
54. How do calcium antagonists differ in clinical practice / Ferrary, R., F. Cucchin, R. Bolognesi, [et etc] // *Cardiovasc Drugs Ther.* – 1994. – №8. – P. 565-575.
55. Responsive MRI agents for sensing metabolism in vivo / L.M. De Leon-Rodriguez, A.J.M. Lubag, C.R. Malloy [et etc] // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – V.42. – P. 948–957.
56. Chan, W.Y. Small molecular gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents for diagnostic imaging / W.Y. Chan, W.T. Wong // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V.251. – P. 2428–2451.
57. Harisinghani, M. Sensitive, noninvasive detection of lymph node metastases / M. Harisinghani, R. Weissleder // *PLoS Med.* – 2004. – E.1 – P. 66
58. Misselwitz, B. MR contrast agents in lymph node imaging / B. Misselwitz // *Eur. J. Radiol.* – 2006. – V.58. – №3. – P. 367-74.
59. Preoperative diagnosis of lymph node metastases in gastric cancer by magnetic resonance imaging with ferumoxtran-10 / Y. Tatsumi, N. Tanigawa, H. Nishimura [et etc] // *Neoplasia.* – 2008. – V. 10. – №3. – P. 207-16.
60. Vogl, T. Lymph node staging / T. Vogl, S. Bisdas // *Radiographics.* – 2009. – V. 29. – № 4. – P. 1057-69.
61. Bünzli, J.C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging / J.C.G. Bünzli // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P.2729–2755.
62. Quantum dot biosensors for ultrasensitive multiplexed diagnostics / D. Geissler, L.J. Charbonnière, R.F. Ziessel [et etc] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V.49. – P. 1396–1401.

63. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М.: «Химия». –1974. – 744 с.
64. Хакимов, Х.Х. Реакционная способность координационных соединений / Хакимов, Х.Х. – М.: Наука. – 1976. - 156 с.
65. Голиченко, А.А. Синтез и свойства кластерных соединений рения (III) с адамантанкарбоновыми кислотами / А.А. Голиченко, А.В. Штеменко // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32. –№ 4. – С. 252-260.
66. Синтез и исследование новых модифицированных хиральных комплексов NiII оснований Шиффа (E)- и (Z)-2- аминобут-2-еновой кислоты / А.С. Сагиян, Л.Л. Манасян, С.А. Дадаян [и др.] // Изв. АН. Сер. Хим. – 2006. – № 3. – С. 428-435.
67. Джардималиева, Г.И. Макромолекулярные карбоксилаты металлов / Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 2008. - Т. 77. - С. 270-315.
68. Гарновский, А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский. – Ростов-на-Дону: Ла.По. – 2000. – 335 с.
69. Stoilova, D., Nikolov, G., and Balarev, K./ Izv. Akad. Nauk SSSR: Ser. Khim. – 1976. – V.9. – 371 p.
70. Панюшкин, В.Т. Взаимодействие хлорного железа с пиридоксином / В.Т. Панюшкин, В.И. Зеленов, Ю.А. Афанасьев // Деп. в ОНШЕТЭХ. – 1980. – № 770. ХП Д80, 6 с.
71. Вавилов, С.И. О «теплом» и «холодном» свете (Тепловое излучение и люминесценция) / С.И. Вавилов. – М. – Л.: Изд-во АН СССР. – 1949. –75с.
72. Sano T., Namada Y., Shibata K. Inorganic and organic electroluminescence / T. Sano, Y. Namada, K. Shibata // Wissenschaft und Technik. Berlin: Verlag. – 1996. – 249 p.
73. Whan, R.E. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethanate chelates / R.E. Whan, G.A. Crosby // J. Mol. Spectrosc. – 1962. – №8. – P. 315-327.

74. Chen, C.H. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence / C.H. Chen, J. Shi // *Coordin. Chem. Rev.* – 1998. – V. – 171. – P. 161–174.
75. 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, [et etc] // *J. Lumin.* – 1999. – V. 82. – P. 69-79.
76. 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, [et etc] // *Phys. Chem.* – 2000. – №5. – P. 652-561.
77. Шварц, К. К. Термолюминесцентная дозиметрия / К. К.Шварц . – Рига: Зинатне. – 1968. – 180 с.
78. Dubois. Note sur la physiologie des pyrophores / Dubois // *C. R. Seances Soc. Biol.* – 1885. V.2. – P. 559-562.
79. Bioluminescence Spectra of Native and Mutant Firefly Luciferases as a Function of pH / N.N. Ugarova, L. G. Maloshenok, I.V. Uporov, M.I. Koksharov // *Biochemistry.* – 2005. – V.70. – №11. – P. 1262-1267.
80. Столяров, К.П. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ / К.П. Столяров, Н.Н. Григорьев. – Л. – 1967. – 364 с.
81. Nielson, C.W. Spectroscopic Coefficients for the p^n ; d^n and f^n Configurations / C.W. Nielson, G.F. Koster / MIT Press. – Cambridge MA. – 1963. – 275 p.
82. Левшин, Л.В. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция / Левшин Л.В., Салецкий А.М. – М.: Изд-во МГУ. – 1989. – 272 с.
83. Вейллон, К. Оптические атомно-спектроскопические методы // Спектроскопические методы определения следов элементов / К. Вейллон; Ред. Дж. Вайнфорднер. – М.: Мир. – 1979. – 199 с.
84. Джон, П. Флуориметрические методы определения следов элементов // Спектроскопические методы определения следов элементов / П. Джон; Ред. Дж. Вайнфорднер. М.: Мир. –1979. – С. 496 с.

85. Головина, А.П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А.П. Головина, Л.В. Левшин. – М.: Химия. – 1978. – 496 с.
86. Собственная люминесценция неорганических ионов и ее аналитическое использование / А.П. Головина, В.К. Рунов, С.К. Садвокасова, И.М. Трещалова. – М.: Наука. – 1986. – С. 205–225.
87. Weissman, S.I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium / Weissman S.I. // J.Chem. Phys. – 1942. – V.10. – P. 214-217.
88. 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.
89. 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. – №5. – P. 652-561.
90. Judd, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B.R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – V. 127. – P. 750-761.
91. Ofelt, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / Ofelt G.S. // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 37. – P. 511-520.
92. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) / И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, Д.А. Стариков [и др.] // Вестник южного научного центра РАН. – 2010. – Т. 6. – №4. С. 32-45.
93. Forster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / T. Forster // Ann. Phys. – 1948. – V. 437. – P. 55-75.
94. Dexter, D.L. Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D.L. Dexter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 836-850.
95. Malta, O.L. Ligand - rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach / O.L. Malta // J. Lumin. – 1997. – V. 71. – P. 229-236.
96. 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 [et etc] // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2000. – V. 527. – P. 245-251.
97. Константы скоростей внутримолекулярного переноса энергии в комплексах ионов резких земель с ароматическими кислотами / Н.А. Казанская, В.Л. Ермолаев, А.В. Мошинская [и др.] // *Оптика и Спектроскопия*. – 1970. – №28. – С. 1150
98. Probing Förster and Dexter Energy-Transfer Mechanisms in Fluorescent Conjugated Polymer Chemosensors / Clifford B. Murphy, Yan Zhang, Thomas Troxler [et etc] // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108 (5). – P. 1537–1543.
99. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G.F. de Sa, O.L. Malta, C de Mello Donega [et etc] // *Coord Chem, Rev.* – 2000. – V.196. – P. 165-195.
100. Ab initio study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices / A.Y. Freidzon, A.V. Scherbinin, A.A. Bagaturyants, M.V. Alfimov // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – P. 4565–4573.
101. 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. 4213-4219.
102. Tobita, S. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S1 → T1 intersystem crossing in the rare-earth metal complexes with methyl salicylate / S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 5649.
103. 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.
104. Freire, R.O. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III) / R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – V.44. – P. 3299–3310

105. Freire, R.O. Simas Lanthanide Complex Coordination Polyhedron Geometry Prediction Accuracies of Ab Initio Effective Core Potential Calculations / R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas // *Journal of Molecular Modeling*. – 2006. – V.12. – P. 373–389.
106. Золин, В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В.Ф. Золин, Л.Д. Коренева. – М.: Наука. – 1980. – 350 с.
107. Органические электролюминесцентные устройства [Электронный ресурс] URL: www.nanometer.ru/2009/10/27/12565959107489/PROP_FILE_files_4/lumin4.pdf
108. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа. – 1985. – 455 с.
109. Кукушкин, В.Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В.Ю.Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа. – 1990. – 260 с.
110. Карасёв, В.Е. Синтез, строение и свойства комплексных соединений карбоновых кислот ароматического ряда / В.Е. Карасёв, В.Е. Карасёв, А.Н. Пяткина // *Журнал неорганической химии*. – 1999. – Т. 44. - № 3. – С. 432-435.
111. Спицина, В.И. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицина, Л.А. Мартыненко. –М.: издательство МГУ. – 1979. – 254 с.
112. Matthias, H.T. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state / H.T Matthias, P.C. Junk, U.H. Kynast, M.M. Lezhnina // *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry*. – 2009. – P10-20.
113. Прямой синтез координационных соединений / В.В. Скопенко, А.Д. Гарновский, В.Н. Кокозей [и др.]; Под ред. Скопенко В.В. Вентури: Киев, 1997. – 176 С. - ISBN 966-570-025-1.

114. Гарновский, А.Д. Прямой синтез координационных соединений в неводных средах / А.Д. Гарновский, Ю.И. Рябухин, А.С. Кужаров // Коорд. химия. – 1984. – Т.10. – №8. – С. 1011-1033.
115. Прямой синтез координационных соединений из нуль-валентных металлов и органических лигандов / А.Д. Гарновский, Б.И. Харисов, Г. Гохон-Зоррилла, Д.А. Гарновский // Успехи химии. – 1995. – Т.64. – №3. – С.215-236.
116. Nifontova, G.A. Dissolution of gold in the DMSO-RX systems. The concept of a donor-acceptor electron transport system / G.A. Nifontova, I.P. Lavrent'ev // Transition Met. Chem. – 1993. – V. 18. – № 1. – P.27–30.
117. Лаврентьев, И.П. Растворение и осаждение металлов в водно-органических средах / И.П. Лаврентьев. – М.: Изд. "ВИРАЖ-ЦЕНТР", Машиностроитель. – 1996. – 157 с.
118. Прямой синтез ацетилацетонатных комплексов иттрия в органических системах / С.Н. Курсков, Н.В. Варламов, В.И. Лабунская, [и др.] // Координационная химия. – 1994. – Т.20. – № 1. – С.70–72.
119. Металл-хелаты ряда 3-(о-оксифенил)-1,2,4-оксадиазола / О.Ю. Рябухина, Т.А. Юсман, Ю.И. Рябухин, [и др.] // Координационная химия. – 1980. – Т.6. – №.8. – С.1186–1189.
120. Егоров, А.М. Окисление меди 2-фурфурилхлоридом в диметилформамиде в отсутствие кислорода и в его присутствии / А.М. Егоров, С.А. Матюхова, А.В. Анисимов // Вестн. Моск. Унив: Сер. 2 (Химия). – 2002. – Т.43. – №5. – С.321-326.
121. Лаврентьев, И.П. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе. Роль кислорода и оксидной пленки на поверхности / И.П. Лаврентьев, М.Л. Хидекель // Усп. химии. – 1983. – Т.52. – №4. – С.596–618.
122. Oxidation of lanthanides by iodine in non-aqueous media / A. Nakamura, V. Kakajama, T. Shibahara, K. Mashima. – Vancouver, Canada: Memories of 31th ICCC. – 1996. –P.314.

123. Прямой синтез из медного порошка разнолигандных комплексов меди, содержащих этилендиамин и моноэтаноламин / В.Н. Кокозей, А.А. Дворкин, О.Ю. Васильева, [и др.] // П Журн. неорг. химии. – 1991. – Т.36. – С.1446-1451.
124. Скопенко, В.В. Прямой синтез координационных соединений из металлических порошков или оксидов металлов и их свойства / В.В. Скопенко, В.Н. Кокозей, В.А. Павленко // Украинский химический журнал. – 1993. – Т.59. – С.485–497.
125. Скопенко, В.В. Перспективы прямого синтеза координационных соединений / В.В. Скопенко, В.Н. Кокозей, О.Ю. Васильева // Координационная химия. – 1998. – Т.24. – С. 180-184.
126. Blackborow, J.R. Metal vapor synthesis in organometallic chemistry / J.R. Blackborow, D. Yang. – Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-New York. – 1979. – 202 p.
127. Домрачев, Г.А. Реакции переходных металлов в атомарном состоянии / Г.А. Домрачев, В.Д. Зиновьев // Успехи химии. – 1978. – Т.47. – № 4. – С. 679-704.
128. Klabunde, K.J. Chemistry of free atoms and particles / K.J. Klabunde. – New York: Acad. Press. – 1980. – 238 p.
129. Timms, P.L. Low temperature condensation of high-temperature species as a synthetic method / P.L. Timms // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1972. – V.14. – P.121-171.
130. Timms, P.L. Chemistry of boron and silicon subhalides / P.L. Timms // Acc. Chem. Res. – 1973. – P.118-123.
131. Garnovskii, A.D. Direct synthesis of coordination and organometallic compounds / Garnovskii A.D., Kharisov B.I. – Eds. Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Singapore-Tokyo: Elsevier Science. – 1999. – 244 p.
132. Von Gustorf, E. The laser-evaporation of metals and its application to organometallic synthesis / E. Von Gustorf, O. Jenicke, O. Wolfbeis, C.R. Eady // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1975. – V.14. – № 5. – P.278-286.

133. Мазуренко, Е.А. Диссертация доктора химических наук. Киев: ИОНХ АН УССР. – 1987.
134. Rieke, R.D. Rieke Metals: Highly Reactive Metal Powders Prepared by Alkali Metal Reduction of Metal Salts, in Active Metals: Preparation, Characterization, Applications (ed A. Fürstner) A., Ed. / R. D. Rieke, M. S. Sell, W. R. Klein, T.A. Chen // VCH Wiley: Weinheim. – 1996. – P. – 1-59.
135. Rieke, R.D. Activated metals. I. Preparation of highly reactive magnesium metal / Rieke R.D., Hudnall P.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – V.94. – №20. – P.7178-7179.
136. Кужаров, А.С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. I. / А.С. Кужаров, Г.П. Барчан, В.В. Чуваев // Журнал физической химии. – 1977. – Т.51. – № 11. – С.2949–2950.
137. Кужаров, А.С. Реализация координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. III. Новый механохимический способ получения комплексных соединений / А.С. Кужаров, А.Д. Гарновский, А.А. Кутьков // Журнал общей химии. – 1979. – Т.49. – №4. – С.861–864.
138. Кужаров, А.С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. IV. II / А.С. Кужаров, В.В. Сучков, Л.А. Власенко // Журнал физической химии. – 1979. – Т.53. – № 8. – С.2064-2066.
139. Кужаров, А.С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. II. II / Кужаров А.С., Болотников В.С. // Журнал физической химии. – 1979. – Т.53. – № 10. – С.2639 – 2640.
140. Кужаров, А.С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях пар медь-медь и сталь-медь в среде салицилальанилина / А.С. Кужаров, В.В. Сучков // Журн. физ. химии. – 1980. – Т.54. – № 12. – С.3114-3117.
141. Garnovskii, A.D. Synthetic coordination & organometallic chemistry / A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov, Eds. – New York, Basel: Marcel Dekker. – 2003. – 512 p.

142. Cintas, P. Activated metals in organic synthesis / Cintas P. – Boca Raton, FL: CRC Press. – 1993. – P. 12-44.
143. Luche, J.L. Ultrasound-induced activation of metals: principles and applications in organic synthesis. In: Active metals (Fuerstner A., Ed.) / J.L. Luche, P. Cintas. – Weinheim: VCH. – 1996. – P.133-190.
144. Suslick, K.S. Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects / K.S. Suslick. – New York: VCH. – 1988. – 336 p.
145. Кужаров, А.С. О взаимодействии переходных металлов с салицилальанилинами / А.С. Кужаров, В.Я. Хентов // Коорд. химия. – 1979. – Т.5. – №4. – С.601-603.
146. Кужаров, А.С. Исследование кинетики звукохимической реакции порошка меди с салицилальанилином / А.С. Кужаров, Л.А. Власенко, В.В. Сучков // Журн. физ. химии. – 1984. – Т.58. – № 4. – С.894-896.
147. Ultrasonic synthesis of rare earth complexes with lactam type open chain crown ethers / J. Ni, J.-L. Geng, W.-B. Qi, [et etc] // Chinese J. Inorg. Chem. – 2001. – V.17. – № 5. – P.713-717.
148. Гарновский, А.Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А.Д. Гарновский, Ю.И. Рябухин, А.С. Кужаров // Коорд. химия. – 1984. – Т. 10. – № 8. – С. 1011-1034.
149. Конев, В.А. Электросинтез координационных соединений / В.А. Конев, В.Ю. Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорг. химии. – 1996. – В. 41. – № 9. – С. 1466-1473.
150. Томилов, А.П. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II и III групп Периодической системы и переходных металлов / А.П. Томилов, И.Н. Черных, Ю.М. Каргин. – Москва: Наука. – 1985. – 254 с.
151. Grobe, I. Electrochemical synthesis of metal complexes and homogeneous catalysts / I. Grobe // Comments Inorg. Chem. – 1990. – V.9. – №3. – P. 149–179.
152. Гринберг, А.А. Физическая химия комплексных соединений / А.А. Гринберг. – Избранные труды. – Л.: Наука. – 1972. – 131 с.

153. Кравцов, В.И. Равновесия и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Л.: Химия. – 1985. – 208 с.
154. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш. – М.: МИР. – 1990. – 272 с.
155. Козин, Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л.Ф. Козин. – Киев: Наукова Думка. – 1989. – 464 с.
156. Фиошин, М.Я. Электросинтез окислителей и восстановителей / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова. – Л.: Химия. – 1981. – 212 с.
157. Влияние условий синтеза на состав и строение координационных соединений меди (II) с бензимидазолом / Н.В. Пащевская, М.А. Назаренко, С.Н. Болотин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 6. – С. 1-8.
158. Фрумкин, А.Н. Электродные процессы / А.Н. Фрумкин. – М: Наука – 1987. – 334 с.
159. Китаев, Ю.П. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях / Ю.П. Китаев, Т.В. Троепольская, Г.К. Будников. – М.: Наука, 1982. – 216 с.
160. Фролов, В.Ю. Электрохимический синтез комплексных соединений переходных элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами / В.Ю. Фролов, С.Н. Болотин, В.Т. Панюшин // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т.78. – №6. – С. 918-923.
161. Скопенко, В.В. Координационная химия / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. – М. :ИКЦ «АКАДЕМКНИГА». – 2007. – 487 с.
162. Будников, Г.К. Электрохимические реакции хелатов металлов в органических и смешанных растворителях / Г.К. Будников. – Казань: Изд-во КГУ. – 1980. – 304 с.
163. Синтез новых карбоксилатных комплексов редкоземельных элементов / В.Т. Панюшкин, В.И. Зеленов, З.И. Тюхтенева, В.Ю. Фролов // Журнал общей химии. – 1995. – Т.65. – №3. – С. 517.

164. Фролов, В.Ю. Электрохимический синтез комплексных соединений d- и f-элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами / В.Ю. Фролов: Автореф. канд. дис. Краснодар. – 2001. – 27 с.
165. Electrochemical synthesis of β -diketonates of La(III) in ethanol / N.N. Kostyuk, T.A. Dik, N.V. Tereshko, A.G. Trebnikov // Russ. J. Electrochem. – 2003. – V.39. – №11. – P. 1233-1235.
166. Anodic dissolution of samarium in an acetonitrile solution in acetylacetone / N.N. Kostyuk, T.A. Dik, A.G. Trebnikov, V.L. Shirokii // Russ. J. Electrochem. – 2003. – V.39. – №11. – P. 1228–1232.
167. Electrosynthesis of heterometallic malate of neodymium(III) and iron(III) / I.V. Shabanova, V.T. Panyushkin, V.Y. Frolov [et etc] // Russ. J. Electrochem. – 2004. – V.40. – № 4. –P.474.
168. Kamte, M.F. Direct electrosynthesis of cyano copper(I) complexes: X-ray crystal structure of (cyano-C)(2,2'-bipyridine-N,N')(triphenylphosphane)copper(I) / M.F. Kamte, C. Wagner, W. Schaefer // J. Coord. Chem. – 2004. – V.57. – № 1. – P. 55-60.
169. Electrosynthesis, physico-chemical and electrocatalytic properties of a novel electroactive Ru(0) material based on the (Ru(terpy)(CO)) frame (terpy=2,2':6',2"-terpyridine) / S. Chardon-Noblat, P. Da Costa, A. Deronzier [et etc] // J. Electroanal. Chem. – 2002. – V.529. – № 2. – P. 135-144.
170. Conformational studies on complexes of a diimine containing a (CH₂)₂ spacer: crystal structures of a double-stranded Zn(II) meso-helicate and an enantiopure D-Cu(II) monohelicate / A.M. Garcia-Deibe, J.M. Sanmartin, M. Fondo [et etc] // Inorg. Chim. Acta. –2004. – V.357. – № 9. – P.2561-2569.
171. Анодное растворение самария в ацетонитрильном растворе / Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, А.Г. Требнев, В.А. Широкий // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – В.11. – С. 1371-1375.
172. Костюк, Н.Н. Электрохимический синтез и физико-химическое исследование ацетилацетонатных комплексов лантана(III) / Н.Н. Костюк,

- Т.А. Дик, Н.В. Терешко // Журнал «Радиохимия». – 2004. – Т.46. – №6. – С. 510-512.
173. Электрохимический синтез β-дикетонатов La(III) в этаноле / Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, Н.В. Терешко, А.Г. Требников // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 11. – С. 1376-1379.
174. Костюк, Н.Н. Катодный электролиз хлоридов Sm(III), Eu(III) и Yb(III) в присутствии ацетилацетона / Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, А.Г. Требников // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50. – № 9. – С. 1558-1561.
175. Электрохимический синтез безводных люминесцирующих комплексных соединений Tb³⁺ с ароматическими и гетероциклическими карбоновыми кислотами / М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, Ф.А. Колоколов, В.Т. Панюшкин // Журнал общей химии. – 2017. – Т.87. – № 5. – С. 833-837.
176. Oflidi, A.I., Electrochemical synthesis of Tb³⁺ waterless luminescent complex compounds with some fluorine-containing aromatic carboxylic acids / A.I. Oflidi, M.A. Nazarenko, S.L. Kyznetcova // Fluorine notes. – 2019. – №1 (122). – P. 3-4.
177. Nazarenko, M.A. Electrochemical anodic synthesis of Tb³⁺ luminescent coordination compounds with some fluorophenylacetic acids / A.I. Oflidi, M.A. Nazarenko, S.L. Kyznetcova // Fluorine notes. – 2019. – № 1 (122). – С. 5-6.
178. Electrochemical Synthesis of Coordination Compounds of Lanthanides: Effective Luminophores / V.T. Panyushkin, F.A. Kolokolov, Oflidi, A.I., M.A. Nazarenko // Book Chapter, Handbook of Ecomaterials, 2019. – Vol.3. – №13 February 2019. – p. 1615-1653.
179. Барзенкова, М.П. Неорганические материалы / М.П. Барзенкова, Г.Н. Кузнецова 1981. – Т. 5. – С. 142.
180. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 1. / M. Hilder, P. C. Junk, U.H. Kynast, M.M. Lezhnina // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2009. – V.202. – P. 10-20.
181. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. – 1970. – 360 с.

182. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов. – М.: «Высшая школа». – 1996. – 461с.
183. Chakravorti, M.C. Electrosynthesis of coordination compounds by the dissolution of sacrificial metal anodes / M.C. Chakravorti, Gampa, V.B. Subrahmanyam / *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – V. 135 – 136. – P. 65-92.
184. Вайсберг, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. / А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Туж М. – Ин. Лит. – 1958. – 518 с.
185. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: «Мир». – 1976. – 541с.
186. Purification of Acetonitrile as a Solvent for Exact Measurements / J.F. Coetzee, G.P. Cunningham, D.K. McGuire, G.R. Padmanabhan // *Anal. Chem.* – 1962. – V.34. – №9. – P. 1139–1143.
187. Forcier, G.A. Simplified Purification of Acetonitrile for Electroanalytical Applications / G.A. Forcier, J.W. Olver // *Anal. Chem.* – 1965. – V.37. – №11. – P. 1447–1448
188. Sherman, Jr., E.O. Purification of acetonitrile for voltammetry / E.O. Sherman Jr., D.C. Olson. // *Anal. Chem.* – 1968. – V. 40. – №7. – P. 1174 –1175.
189. O'Donnell, J.F. Mann Preparation of High Purity Acetonitrile / J.F. O'Donnell, J.T. Ayres, C.K. // *Anal. Chem.* – 1965. V. 37. – №9. – P. 1161–1162.
190. Walter, M. Purification of acetonitrile / M. Walter, L. Ramaley // *Anal. Chem.* – 1973. – V. 45. – №1. – P. 165–166.
191. Carlsen, L. Purification of acetonitrile / L. Carlsen, H. Egsgaard, J.R. Andersen // *Anal. Chem.* – 1979. – V.51. – №9. – P. 1593–1595.
192. Kiesele, H. Purification of acetonitrile / H. Kiesele // *Anal. Chem.* – 1980. V.52. – №13. – P. 2230–2232.
193. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. – 1991. – 536 с.

194. Deacon, G. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylates and the type of carboxylate coordination / G. Deacon, R. Phillips // *J.Coord.Chem. Rev.* – 1980. – V. 33. – P. 227-250
195. Habeeb, J.J. Electrochemical Synthesis of Some Metal Chelate Complexes / J.J. Habeeb, D.G. Tuck, F.H. Walters // *J. Coord. Chem.* – 1978. – V.8. – P. 27-33.
196. Tuck, D.G. Direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic compounds / D.G. Tuck // *II Pure Appl. Chem.* – 1979. – V.51. – P. 2005-2018.
197. Said, F.F. The fortuitous direct electrochemical synthesis of some copper (I) complexes / F.F. Said, D.G. Tuck // *II Can. J. Chem.* – 1981. – 59. – P. 62-64.
198. Blocking effect of ligand spacer groups on the luminescence excitation of europium aromatic carboxylates / V. Tsaryuk, V. Zolin, K. Zhuravlev [et etc] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. – V. 451. – P. 153-157.
199. Колотыркин Я.М. Электрохимия металлов в неводных растворах / Я.М. Колотыркин. – М.: Мир, 1974. – 440 с.
200. Coetzee J. F. Properties of bases in acetonitrile as solvent. II. the autoprotolysis constant of acetonitrile / J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan // *J. Phys. Chem.* – 1962. – №66, 9. – P. 1708-1713
201. Larson, R.C. Reference electrodes for voltammetry in acetonitrile / R.C. Larson, R.T. Iwamoto, R.N. Adams // *Anal. Chim. Acta.* – 1961.– №25(1). – P. 371-374.
202. Hanselman, R.B. Coulometric Determination of Aromatic Amines in Acetonitrile / R.B. Hanselman, C.A. Streuli // *Anal. Chem.* – 1956. – V. 28, 5. – P. 916-917
203. Billon, J.P. Électrochimie dans l'acétonitrile / J.P. Billon // *J. Electroanal. Chem.* – 1960. – V.1, №6. – P. 486-501.
204. Патент 2643966 С1 Российская Федерация, МПК С09К 11/06(2006.01), С09К 11/77(2006.01), С07F 5/00(2006.01). Способ получения ацетилсалицилата тербия(III): № 2017118701: заявл. 29.05.2017: опубл.

- 06.02.2018 / Колоколов, Ф.А., Назаренко М.А., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КубГУ». – 8 с.: ил.
205. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Беллами. – Ин. Лит: М. –1963. – 590 с.
206. Wujuan, S. Thermochemical Properties of the Complex $RE(HSal)_3 \cdot 2H_2O$ / S. Wujuan, Y. Xuwu, Z. Hanguo, W. Xiaoyan, G. Shengli // Journal of rare earths. – 2006. – V. 24. – P. 423-428.
207. Падалка, С.Д., Комплексные соединения лантанидов с 2,4-диметоксибензойной кислотой / С.Д. Падалка, Ф.А. Колоколов, Д.В. Колечко, В.Т. Панюшкин // Журнал общей химии. – 2011. – Т.81. – №10. – С. 1117-1118.
208. Падалка, С.Д. Люминесценция координационных соединений европия (III) и тербия (III) с 2,4-диметоксибензойной кислотой / С.Д.Падалка, Ф.А. Колоколов, Д.В. Колечко, В.Т. Панюшкин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54. – №11. – С. 117-119.
209. Viswanathan, S. 2-Chloro-5-nitrobenzoato complexes of Eu(III) and Tb(III) – A 1D coordination polymer and enhanced solution luminescence. / S. Viswanathan, A. de Bettencourt-Dias // Inorganic Chemistry Communications. Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – P 10138-10146.
210. Czajka, B. Investigation of 5-chloro-2-methoxybenzoates of La (III), Gd (III) and Lu (III) Complexes / B. Czajka, B. Bocian, W. Ferenc // Z. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – V.67. – P. 631-642.
211. Ferenc, W. Thermal properties of light lanthanide 2,3,4-trimethoxybenzoates / W. Ferenc, B. Bocian and M. Chudziak // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – V.58. – P. 639-646.
212. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // J. Magn. Reson. – 2006. V. – 178. – № 1. – P. 42 - 55. doi:10.1016/j.jmr.2005.08.013.
213. Stoll, S. EasySpin: simulating cw ESR spectra. / S. Stoll, A. Schweiger // Biol. Magn. Reson.–2007. –Vol. 27,–P.299-321.

214. Козырев, Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Изд. 2-е / Б.М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 674 с.
215. Highly emitting near-infrared lanthanide “encapsulated sandwich” metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy / E.R. Trivedi, S.V. Eliseeva [et etc] // J. Am. Chem. Sos. – 2014. – V.36. – P. 1526–1534.
216. Organic Light-Emitting Diode Based on UV Stable Terbium Aromatic Carboxylates / A.S. Kalyakina, E.Yu Sokolova, A.A.Vaschenko [et etc] // Proc. to SID Mid-Europe Chapter Spring Meet. – 2013. – V.1. – P. 19–20.
217. Highly emitting near-infrared lanthanide “encapsulated sandwich” metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy / E.R. Trivedi, S.V. Eliseeva, J. Jankolovits [et etc] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V.136. – № 4. – P. 1526–1534.
218. Люминесценция тонких пленок на основе производных бензоатов тербия(III) / В.Т. Панюшкин, А.А. Капустина, А.А. Николаев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т.85. – № 6. – С. 1011-1013.