

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2019 г. М. А. Назаренко, А. И. Офлиди\*, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: oflidi@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2018 г.

После доработки 27 сентября 2018 г.

Принято к печати 3 октября 2018 г.

Приведены результаты электрохимического синтеза координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с гидроксibenзойными кислотами. Строение и свойства координационных соединений подтверждено методами ИК и люминесцентной спектроскопии, а также термогравиметрии.

**Ключевые слова:** лантаниды, гидроксibenзойные кислоты, комплексные соединения, люминесценция

**DOI:** 10.1134/S0044460X19030119

В последнее время большое внимание привлекает разработка электролюминесцентных материалов на основе соединений лантанидов, что связано с возможностями их широкого практического использования в различных областях науки и техники [1–4]. Основой электролюминесцентных устройств являются органические светоизлучающие диоды (OLEDs), технология изготовления которых заключается в использовании полимерных, органических или металлокомплексных соединений, излучающих свет под действием электрического тока. На молекулярном уровне светоизлучающий материал для электролюминесцентных устройств должен обладать эффективной люминесценцией и иметь хорошую электронную и дырочную проводимость. Исследования показывают, что с помощью варьирования структуры лиганда можно добиться оптимальных практических свойств комплексных соединений [3, 4]. Существенное влияние на полезные свойства электролюминесцентных комплексов оказывает природа металла, его координационное окружение и стереохимия металлоцентра. В комплексах лантанидов это влияние сильно проявляется из-за особенностей электронного строения ионов лантанидов и передачи на них энергии от возбужденного органического лиганда (так называемый антенный эффект), где вероятность конверсии энергии

лиганда из синглетного в триплетное состояние ( $S_1 \rightarrow T_1$  переход) весьма высока [4].

Хорошо изученные в настоящее время  $\beta$ -дикетонатные и пиразолинатные комплексы лантанидов обладают высокими выходами люминесценции и сравнительно легко получаемы, однако обладают рядом недостатков, главный из которых – низкая термическая устойчивость и заметная подверженность к деструкции в воздушной среде. Этим недостаткам лишены координационные соединения лантанидов с ароматическими карбоновыми кислотами в качестве лигандов, так как они обладают более выраженной термо- и фотостабильностью [4], более устойчивы на воздухе, а также имеют характеристичные узкие и интенсивные полосы люминесценции, что позволяет применять их для производства высококачественных люминофоров в различных промышленных изделиях.

Вводя различные заместители в бензольное кольцо лиганда, можно влиять на физико-химические свойства синтезируемых соединений, тем самым получая вещества с заранее заданными параметрами (люминесцентные свойства, термическая стабильность, устойчивость к различным факторам окружающей среды).

Однако классическими химическими методами синтеза координационных соединений (основан-

ных на реакциях ионного обмена) не всегда удается получить вещества, полностью удовлетворяющие предъявляемым требованиям, из-за возможных процессов гидролиза, гидратации, загрязнения целевого вещества побочными продуктами реакции. Так присутствие координированной воды в составе комплексного соединения может приводить к уменьшению квантового выхода люминесценции. Как было показано в работе [5], данных недостатков лишен метод электрохимического синтеза, который позволяет проводить синтез в одну стадию, получать безводные соединения, не содержащие посторонних ионов, а также варьировать состав целевого продукта и направление синтеза.

Электрохимический синтез относится к прямым методам синтеза, суть которых заключается в образовании координационной сферы за счет окисления металлов в нулевой степени окисления и лигандов. Основным его преимуществом является синтез тех координационных соединений, которые невозможно получить другими классическими методами, а также проведение синтеза в мягких условиях с относительно высокими выходами целевого продукта [6].

Целью данной работы является электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с некоторыми гидроксibenзойными кислотами, изучение их строения, термостабильности и люминесцентных свойств. В качестве лигандов при синтезе координационных соединений использовали 2-гидроксibenзойную (2-НОBenzH), 4-гидроксibenзойную (4-НОBenzH), 3,5-диизопропилсалициловую (3,5-*i*PrSalH), 5-бромсалициловую (5-BrSalH) и 5-сульфосалициловую (5-SO<sub>3</sub>HSalH) кислоты.

Для достижения максимальной эффективности процесса синтеза необходимо было определить оптимальные условия и параметры синтеза: состав электролитной системы, подаваемое напряжение, силу тока, плотность тока, температуру, выход по току. Выбор растворителя (ацетонитрила) обусловлен тем, что данный растворитель удовлетворяет требованиям, предъявляемым при электрохимическом синтезе: электрохимической устойчивостью, слабой координирующей способностью, растворимостью в нем исходных лигандов и фонового электролита, а также доступность и легкость осушки. Для увеличения электропроводности системы при синтезе в качестве фонового

электролита применяли перхлорат лития, который хорошо растворим в ацетонитриле, и ионы которого имеют низкую координирующую способность.

Оптимальная сила тока в ходе синтезов комплексных соединений лантанидов с используемыми лигандами составляет 0.015–0.025 А, для ее достижения на электрохимическую ячейку подавали напряжение в пределах 5–11 В. Выбор диапазона силы тока обусловлен тем, что при более низких значениях процесс синтеза идет медленно, а при более высоких происходит нагревание раствора, что может приводить к протеканию побочных процессов. По этой причине синтез проводили при температуре, не превышающей 30°C. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 0.008–0.011 А/см<sup>2</sup>. При более высоких значениях плотности тока начинается интенсивная деструкция анода, что приводит к снижению эффективности синтеза и загрязнению конечного продукта металлосодержащими твердыми частицами.

Концентрация лиганда находилась в пределах 0.01–0.015 М. и определялась исходя из его растворимости, рассчитанного времени синтеза и оптимальной силы тока.

Если при синтезе образовывались малорастворимые координационные соединения, то на аноде происходила адгезия образовавшегося комплекса, что приводило к пассивации электрода. Следствием пассивации являлось снижение плотности тока почти до нулевого значения, из-за чего процесс синтеза существенно замедлялся. Также из-за высокого электрического сопротивления снижалась общая электропроводность системы. Для решения данных проблем электрохимическая ячейка подвергалась в ходе синтезов ультразвуковой обработке, благодаря чему происходили значительное снижение пассивации анода и стабилизация процессов синтеза.

Выходы по металлу при синтезе всех комплексных соединений составляют 80–90%, выходы по току (70–85%) являются высокими, что свидетельствует о эффективности электрохимического анодного синтеза при получении данных веществ при выборе оптимальных условий [5, 6].

По данным элементного анализа и термогравиметрии установлено, что все полученные комплексные соединения являются безводными.

**Таблица 1.** Данные элементного анализа состава полученных координационных соединений Gd<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> с гидроксibenзойными кислотами

Координационное соединение	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
	C	H	Ln <sup>3+</sup>		C	H	Ln <sup>3+</sup>
Tb(2-HOBenz) <sub>3</sub>	44.58	2.87	27.69	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> Tb	44.23	2.65	27.87
Gd(2-HOBenz) <sub>3</sub>	44.44	2.74	27.45	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> Gd	44.36	2.66	27.66
Tb(5-BrSal) <sub>3</sub>	31.33	1.86	19.58	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Tb	31.26	1.50	19.69
Gd(5-BrSal) <sub>3</sub>	31.15	2.12	19.42	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Gd	31.32	1.50	19.53
Tb(5-SO <sub>3</sub> HSal) <sub>3</sub>	29.35	1.64	18.49	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> S <sub>3</sub> O <sub>21</sub> Tb	29.38	1.76	18.51
Gd(5-SO <sub>3</sub> HSal) <sub>3</sub>	29.98	1.89	18.37	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> S <sub>3</sub> O <sub>21</sub> Gd	29.44	1.76	18.35
Tb(4-HOBenz) <sub>3</sub>	44.63	2.91	27.84	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> Tb	44.23	2.65	27.87
Gd(4-HOBenz) <sub>3</sub>	44.11	2.60	27.49	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> Gd	44.36	2.66	27.66
Tb(3,5- <i>i</i> -PrSal) <sub>3</sub>	59.73	7.61	17.50	C <sub>45</sub> H <sub>63</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Tb	59.60	7.00	17.52
Gd(3,5- <i>i</i> -PrSal) <sub>3</sub>	60.04	6.53	17.42	C <sub>45</sub> H <sub>63</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Gd	59.71	7.01	17.37

Синтезированные ароматические карбоксилаты лантанидов индивидуальны и имеют состав LnL<sub>3</sub> (табл. 1).

Сравнение ИК спектров полученных координационных соединений и исходных ароматических

карбоновых кислот (табл. 2) показало, что последние в комплексах находятся в ионизированной форме, так как появляются полосы поглощения асимметричных и симметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы в области 1650–1510 и 1440–1370 см<sup>-1</sup>

**Таблица 2.** Отнесение характеристичных полос поглощения функциональных групп в ИК спектрах лигандов и их координационных соединений с Tb<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>

Соединение	ν, см <sup>-1</sup>				
	C=O (COOH)	ν <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	Δν(COO <sup>-</sup> )	OH [δ]
3,5- <i>i</i> -PrSalH	–	–	–	–	3267 [1462]
Tb(3,5- <i>i</i> -PrSal) <sub>3</sub>	–	1541	1399	142	3260 [1467]
Gd(3,5- <i>i</i> -PrSal) <sub>3</sub>	–	1537	1406	131	3243 [1467]
2-HOBenz	1658	–	–	–	3237 [1483]
Tb(2-HOBenz) <sub>3</sub>	–	1548	1391	157	3335 [1484]
Gd(2-HOBenz) <sub>3</sub>	–	1553	1393	160	3338 [1484]
4-HOBenzH	1680	–	–	–	3390 [1449]
Tb(4-HOBenz) <sub>3</sub>	–	1534	1421	113	3386 [1447]
Gd(4-HOBenz) <sub>3</sub>	–	1530	1420	110	3387 [1446]
5-BrSalH	1657	–	–	–	3185 [1466]
Tb(5-BrSal) <sub>3</sub>	–	1557	1425	132	3182 [1464]
Gd(5-BrSal) <sub>3</sub>	–	1551	1421	130	3183 [1463]
5-SO <sub>3</sub> HSalH	1670	–	–	–	3010 [1477] <sup>a</sup>
Tb(5-SO <sub>3</sub> HSal) <sub>3</sub>	–	1540	1380	160	3062 [1480] <sup>b</sup>
Gd(5-SO <sub>3</sub> HSal) <sub>3</sub>	–	1541	1381	160	3060 [1480] <sup>b</sup>

<sup>a</sup> ν(SO<sub>3</sub>H) 1365 см<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> ν(SO<sub>3</sub>H) 1381 см<sup>-1</sup>.

**Таблица 3.** Значения энергий возбужденных триплетных состояний анионов используемых карбоновых кислот

Анион кислоты	Энергия $T_1$ , $\text{см}^{-1}$		$\Delta E$ , $\text{см}^{-1}$ <sup>a</sup>	$I$ , отн. ед.
	эксперимент	данные работы [9]		
Benz <sup>-</sup>	21830	21280	2330	10.00
2-НОBenz <sup>-</sup>	23810	23800	3310	11.21
4-НОBenz <sup>-</sup>	23360	23530	2860	4.56
3,5- <i>i</i> -PrSal <sup>-</sup>	24390	–	3890	8.82
5-SO <sub>3</sub> HSal <sup>-</sup>	20830	–	330	5.06
5-BrSal <sup>-</sup>	20280	–	-220	–

<sup>a</sup> Разница энергий триплетного уровня лиганда ( $T_1$ ) и резонансного уровня иона Tb<sup>3+</sup> ( $^5D_4$ ) $T_1$ - $^5D_0$ .

соответственно, и исчезают полосы поглощения в области 1665–1700  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связи C=O неионизированной карбоксильной группы. Разница между асимметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  меньше 220  $\text{см}^{-1}$ , что позволяет предположить ее бидентатную координацию с ионом лантанида в полученных комплексных соединениях [7]. По этой же причине можно сделать вывод о том, что тип связи карбоксилатного атома кислорода лиганда с ионом лантанида(III) носит преимущественно ионный характер.

У гидроксibenзойных кислот существует возможность координации по гидроксигруппе. Однако интенсивная полоса поглощения в области 3237  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным поглощениям OH-группы для 2-гидроксibenзойной кислоты, а также деформационные колебания групп OH при 1483  $\text{см}^{-1}$  при комплексообразовании смещаются незначительно, что свидетельствует о неучастии в процессе координации гидроксильной группы, связанной с бензольным кольцом кислоты. В области 2665–2600  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения, предположительно, принадлежащие димерным соединениям, образованным за счет водородных связей карбоксильных групп [7].

В случае сульфосалициловой кислоты существует вероятность координации по сульфогруппе. Однако анализ ИК спектров комплексного соединения тербия(III) с 5-сульфосалициловой кислотой и лиганда показал, что валентные колебания группы SO<sub>2</sub>OH кислоты, лежащие в области 1365  $\text{см}^{-1}$ , претерпевают незначительное

смещение (до 1381  $\text{см}^{-1}$  у комплексного соединения), что предполагает неучастие сульфогруппы в координации. Таким образом, можно считать, что в полученных комплексах координация лигандов с ионом Tb<sup>3+</sup> осуществляется аналогично бензойной кислоте.

По данным термогравиметрического анализа, большинство синтезированных комплексов термостабильны до 300–400°C, это дает возможность нанесения комплексных соединений на подложки методом вакуумной возгонки, что открывает перспективу их практического использования.

Данные термического анализа подтверждают отсутствие молекул воды в полученных комплексных соединениях, так как не наблюдается эффектов до 200°C, соответствующих дегидратации. Остаточная масса соответствует оксиду тербия Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. В интервале температур 300–600°C присутствуют экзоэффекты, сопровождающиеся резкой потерей массы, что связано с термоокислительной деструкцией комплексов.

Для всех соединений с Gd<sup>3+</sup> были записаны спектры люминесценции при температуре жидкого азота (77 К, для максимального нивелирования теплового тушения люминесценции), по максимумам полос испускания которых были определены триплетные уровни используемых лигандов, которые представлены в табл. 3. Экспериментальное определение триплетных уровней лигандов производили с целью установления их фотофизических свойств и прогнозирования эффективности люминесценции комплексов с другими ионами лантанидов [8, 9].

Известно, что для наличия в комплексных соединениях тербия(III) интенсивной люминесценции необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда располагался на 1500–4000  $\text{см}^{-1}$  выше резонансного уровня иона Tb<sup>3+</sup>, который равен 20500  $\text{см}^{-1}$  [8]. 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. Как видно из данных табл. 3, значение  $T_1$  аниона бензойной кислоты (простейшего представителя среди используемых лигандов) равно 22830  $\text{см}^{-1}$ . Использование аниона салициловой кислоты в качестве лиганда повышает энергию возбужденного триплетного состояния до 23810  $\text{см}^{-1}$ , что

согласуется с данными работы [9]. Такое увеличение энергии триплетного состояния обусловлено свойствами лиганда: преобладанием положительного мезомерного эффекта над отрицательным индуктивным, которое проявляется вследствие наличия гидроксильной группы в анионе салициловой кислоты. Меньшее увеличение энергии у изомера салициловой кислоты с гидроксильной группой в *para*-положении по отношению к карбоксильной группе обуславливается большим расстоянием между двумя заместителями, что ослабляет действие мезомерного эффекта. Для данного типа лиганда значение энергии триплетного состояния составляет  $23360 \text{ см}^{-1}$ .

При использовании в качестве лиганда аниона 3,5-изопропилсалициловой кислоты энергия возбужденного триплетного состояния под действием положительного мезомерного эффекта и положительных индуктивных эффектов, возникающих из-за присутствия в молекуле двух изопропильных заместителей, меняется по сравнению с 2-гидроксибензойной кислотой. В итоге, энергия возбужденного триплетного состояния повышается, что обуславливает интенсивность люминесценции.

В случае наличия в молекуле лиганда брома или сульфогруппы наблюдается снижение значения триплетного уровня до  $20280$  и  $20830 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Наличие же заместителей с ярко выраженным электронодонорным действием (гидроксигрупп), напротив, ведет к повышению значения триплетного уровня лиганда. Поэтому можно прогнозировать проявление люминесцентных свойств у комплексов тербия(III) с теми лигандами, у которых триплетные уровни лежат выше резонансного уровня иона тербия(III), что подтверждается нашими экспериментальными данными.

В табл. 3 приведены значения интегральных интенсивностей в спектрах люминесценции комплексов тербия(III). Оценку интенсивности люминесценции полученных комплексных соединений тербия(III) проводили по известной методике [9] относительно стандарта, в качестве которого выступал безводный бензоат тербия, синтезированный нами ранее [5], интегральная интенсивность которого была принята за 10. В качестве стандарта он был выбран потому, что данное соединение обладает достаточной интенсивностью люминесценции, к тому же, бензойная кислота является простейшим представителем всех ароматических карбоновых кислот.

Исследуемые комплексные соединения тербия(III) люминесцируют в видимой области (зеленое свечение) при комнатной температуре и имеют полосы испускания, соответствующие энергетическим переходам иона  $\text{Tb}^{3+}$ :  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (490 нм,  $20500 \text{ см}^{-1}$ ),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (543 нм,  $18400 \text{ см}^{-1}$ ),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  (585 нм,  $17000 \text{ см}^{-1}$ ),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  (620 нм,  $16000 \text{ см}^{-1}$ ). При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион  $\text{Tb}^{3+}$ . Это связано с оптимальным расположением возбужденных триплетных уровней лигандов и испускающим уровнем иона тербия(III) для большинства полученных соединений.

Изучено влияние различных заместителей в 2-гидроксибензойной кислоте на интенсивность люминесценции комплексных соединений с тербием(III). Как уже отмечалось выше, в случае 5-бромсалициловой кислоты наблюдается наименьшая интенсивность люминесценции, что связано с меньшим донорным действием атома брома в анионе 5-бромсалициловой кислоты в сравнении с действием заместителей OH и *i*-Pr в других лигандах, что приводит к значительному снижению энергии возбужденного триплетного состояния данного лиганда. В результате перенос энергии с лиганда на резонансный уровень тербия(III) становится неэффективным.

Также было установлено, что для координационных соединений тербия(III) зависимость интенсивности от времени люминесценции носит моноэкспоненциальный характер, исследуемые комплексы имеют малые времена люминесценции – от  $0.0001$  до  $0.0016$  с. Это подтверждает, что лимитирующей стадией переноса энергии является ее перенос с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантанида.

Наибольшей квантовой эффективностью люминесценции обладают координационные соединения тербия(III) с 2-гидроксибензойной и 3,5-диизопропилсалициловой кислотами. Это обусловлено высокой абсорбционной способностью данных лигандов в УФ части спектра и положительным мезомерным эффектом гидроксигрупп.

Таким образом, электрохимически синтезированы безводные термостабильные комплексные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с гидроксисалициловыми кислотами. По данным ИК спектроскопии, тип связи карбоксилатного атома лиганда с ионом лантанида преимущественно

ионный. Определены триплетные уровни используемых лигандов, положение которых влияет на люминесцентные свойства комплексных соединений. Установлено, что все полученные комплексы тербия(III) люминесцируют в видимой области и имеют малые времена люминесценции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве металлов-комплексообразователей использовали металлические тербий и гадолиний в пластинах (99.9%). В качестве лигандов (НЛ) при синтезе координационных соединений использовали 2-гидроксibenзойную (ХЧ), 4-гидроксibenзойную (ЧДА), 3,5-диизопротилсалициловую (ЧДА), 5-бромсалициловую (ХЧ) и 5-сульфосалициловую (ХЧ) кислоты.

**Прямой электрохимический синтез** координационных соединений лантанидов осуществляли методом растворимого анода [6]. Схема установки для проведения синтеза координационных соединений включает электрохимическую ячейку, источник постоянного тока, кулонометр, амперметр, вольтметр. Электрохимическая ячейка для анодного синтеза безводных комплексных соединений описана в работе [5]. В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовали обезвоженный ацетонитрил марки ЧДА. Время синтеза комплексов определяли, исходя из начальной концентрации лигандов (0.001–0.015 М.) по закону Фарадея, оно составляло от 2 до 3.5 ч. Процессы осуществляли в инертной атмосфере в герметичной системе. После окончания электрохимического синтеза малорастворимые координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с 2-гидроксibenзойной, 3,5-диизопротилсалициловой и 5-сульфосалициловой кислотами белого цвета отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали ацетонитрилом и сушили в вакуумной печи при температуре 30–50°C. Растворимые комплексы тербия(III) и гадолиния(III) с 4-гидроксibenзойной и 5-бромсалициловой кислотами выделяли путем высаживания смесью толуола и хлороформа. Белый осадок комплексного соединения отфильтровывали на фильтре Шотта и сушили до постоянной массы.

Содержание тербия(III) и гадолиния(III) в полученных комплексных соединениях определяли методом комплексонометрического титрования. Содержание углерода и водорода определяли методом элементного микроанализа на С,Н,N,S-

анализаторе VARIO MICRO CUBE в токе кислорода при температуре печи 1200°C. Термический анализ выполняли на синхронном термическом анализаторе NETSCH STA 409 PC/PG. Анализ вели в атмосфере воздуха от 25 до 1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 (Bruker) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> в твердом виде с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом. Спектры возбуждения и кинетики люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама (Люмэкс) с использованием оптоволоконной приставки для измерения спектров твердых образцов при параметрах прибора: задержка – 20 мкс, длительность – 7500 мкс. Для измерения спектров фосфоресценции при 77 К образец с оптоволоконном помещали в жидкий азот.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zolin V.F., Puntus L.N., Tsaryuk V.I., Kudryashova V.A., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Szostak R. // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 380. N 1–2. P. 279. doi 10.1016/j.jallcom.2004.03.055
2. Wang Z.-M., Van de Burgt L.J., Choppin G.R. // Inorg. Chim. Acta. 1999. Vol. 293. N 2. P. 167. doi 10.1016/S0020-1693(99)00234-0
3. Zolin V.F. // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 380. N 1–2. P. 101. doi 10.1016/j.jallcom.2004.03.006
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193; Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bockharev M.N. // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. doi 10.1070/RC2005v074n12ABEN002481
5. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 2017. Т.87. № 5. С. 833; Nazarenko M.A., Ofliidi A.I., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 1022. doi 10.1134/S1070363217050218
6. Фролов В.Ю., Офлиди А.И., Болотин С.Н., Шеставин А.И., Панюшкин В.Т. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 4. С. 602; Frolov V.Yu., Ofliidi A.I., Bolotin S.N., Shestavin A.I., Panyushkin V.T. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81. N 4. P. 639. doi 10.1134/S1070427208040137

7. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений М.: Мир, 1991. 536 с.
8. *Meshkova S.B.* // J. Fluorescence. 2000. Vol. 10. N 4. P. 333. doi 10.1023/A:1009418227641
9. *Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H., Lezhnina M.M.* // J. Photochem. Photobiol. (A). 2009. Vol. 202. P. 10. doi 10.1016/j.jphotochem.2008.10.026

## Synthesis and Spectral Properties of Terbium(III) and Gadolinium(III) Complexes with Hydroxybenzoic Acids

M. A. Nazarenko, A. I. Ofliidi\*, and V. T. Panyushkin

*Kuban State University, ul. Stavropol'skaya 149, Krasnodar, 350040 Russia*

*\*e-mail: ofliidi@mail.ru*

Received September 27, 2018; revised September 27, 2018; accepted October 3, 2018

Coordination compounds of terbium(III) and gadolinium(III) with some hydroxybenzoic acids were electrochemically synthesized. Structure and spectral properties of the obtained compounds were confirmed by IR and luminescent spectroscopy, as well as by thermogravimetry data.

**Keywords:** lanthanides, hydroxybenzoic acids, complex compounds, luminescence