

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЬ³⁺ С АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© М. А. Назаренко, А. И. Офлиди,[@] Ф. А. Колоколов, В. Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149; e-mail: oflidi@mail.ru*

Проведен электрохимический синтез безводных комплексных соединений тербия(III) с некоторыми ароматическими и гетероциклическими карбоновыми кислотами (TbL₃ и Tb₂L₃). Методом термогравиметрии изучена термостабильность полученных комплексных соединений, наибольшей термической устойчивостью обладает 4-трет-бутилбензоат тербия(III) (до 400°C). Изучены люминесцентные свойства полученных соединений, наибольшей эффективностью люминесценции обладает комплексное соединение тербия(III) с пиридин-2,3-дикарбоновой кислотой.

Ключевые слова: электрохимический синтез, комплексные соединения, ароматические и гетероциклические карбоновые кислоты, люминесценция.

Анодное растворение *d*-металлов в растворах различных органических веществ в ряде случаев сопровождается образованием координационных соединений [1]. Анодный синтез – перспективный метод, позволяющий получать вещества, иногда отличающиеся по составу и свойствам от синтезированных химическими способами. Электрохимическим методом удастся получить безводные координационные соединения, что особенно важно при изучении координационных соединений 4*f*-элементов (лантаноидов) – перспективных люминофоров, так как присутствие молекул воды в координационной сфере лантаноидов существенно гасит люминесценцию и снижает термостабильность люминофоров [2].

Мы провели электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) с ароматическими кислотами, исследовали их строение, термостабильность и люминесцентные свойства. Для достижения максимальной эффективности электрохимического синтеза необходимо было определить его оптимальные условия и параметры: состав электролитной системы, подаваемое напряжение, силу тока, плотность тока, температуру, выход по току. Вольтамперные характеристики и процессы, проис-

ходящие на электродах, подробно не исследовались, так как в работах [3, 4] показано, что в неводных растворителях эти особенности электрохимии не влияют на синтез индивидуальных комплексов.

Оптимальная плотность тока в ходе синтеза координационных соединений тербия(III) с ароматическими кислотами составляла 0.008–0.013 А/см². Для достижения оптимальных значений плотности тока на электрохимическую ячейку подавалось напряжение 4–9 В. При более низких значениях рабочей плотности тока существенно снижается скорость синтеза, а при высоких ее значениях возможен перегрев раствора. Это может привести к протеканию побочных реакций, в результате которых целевой продукт либо разрушается, либо значительно загрязняется (например, возможна сильная эрозия анода). По этой причине синтез проводили при комнатной температуре. Для достижения высокой электропроводности раствора добавляли инертный в выбранных условиях фоновый электролит (LiClO₄) в соотношении 1:10 к количеству лиганда.

В ходе синтеза комплексов тербия(III) с пиридин-2,3-дикарбоновой, пиридин-3-карбоновой, 2-(4-хлорбензоил)бензойной и 4-трет-бутилбензойной

кислотами на аноде происходила адгезия образовавшегося малорастворимого комплексного соединения, пассивирующая анод, повышалось электрическое сопротивление системы, снижались общая электропроводность и плотность тока почти до нулевого значения, из-за чего синтез существенно замедлялся. Для устранения данных проблем электрохимическую ячейку подвергали в ходе синтеза ультразвуковой обработке, благодаря чему происходило значительное снижение пассивирования анода и стабилизация скорости синтеза. В случае образования растворимых комплексных соединений ультразвуковая обработка не требовалась.

Сравнение ИК спектров полученных координационных соединений и исходных ароматических карбоновых кислот 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^{-1} , соответственно, и исчезают полосы поглощения в области 1665–1700 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы.

Разница между асимметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ менее 220 см^{-1} свидетельствует о ее бидентатной координации в большинстве полученных комплексных соединений. В комплексе тербия(III) с пиридин-2,3-дикарбоновой кислотой координация карбоксильной группы с ионом лантаноида происходит монодентатно [$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ 223 см^{-1}].

В комплексах с пиридинкарбоновыми кислотами координация с ионом металла по азоту пиридинового кольца не происходит, так как смещение полос поглощения $\nu(\text{C}\cdots\text{N})$ в области 1720–1700 и 1490–1480 см^{-1} весьма незначительно.

Термическая устойчивость – важная характеристика материалов. При использовании полученных комплексных соединений в технике необходимо учитывать рабочий температурный интервал, в котором комплексы сохраняют свои первоначальные свойства. Поскольку при изготовлении электролюминесцентных устройств люминофоры наносят на подложки методом возгонки при повышенной температуре и пониженном давлении, то исследование температурного диапазона, при котором соединение не теряет своих люминесцентных свойств, становится важной задачей.

Термостабильность полученных комплексов тербия(III) была изучена методом термогравиметрии. По данным термогравиметрического анализа, большинство из синтезированных комплексов термостабильны до 300–400°C, что позволяет наносить их на подложки методом вакуумной возгонки. При термическом анализе безводных комплексных соединений не наблюдалось эффектов до 200°C, соответствующих процессам дегидратации. Остаточная масса – оксид тербия Tb_4O_7 . В интервале температур 250–600°C экзоэффекты, сопровождающиеся резкой потерей массы, соответствуют термоокислительной деструкции комплексов.

Область термостабильности для комплекса тербия(III) с 4-*трет*-бутилбензойной кислотой лежит в диапазоне до 400°C, при этом эффектов,

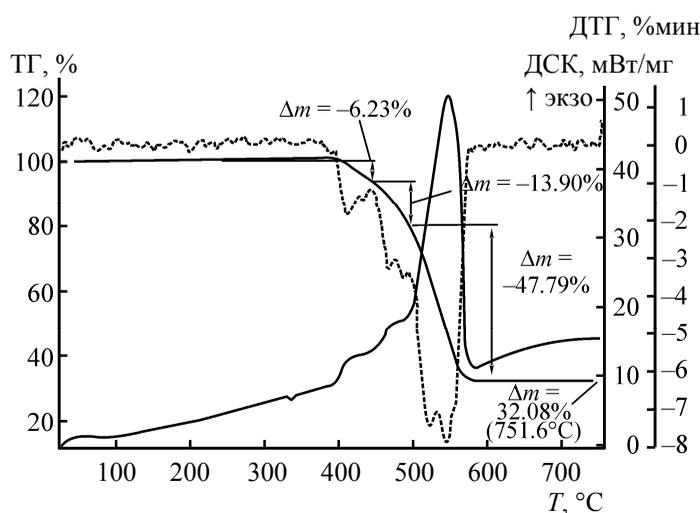


Рис. 1. Термограмма комплекса тербия(III) с 4-трет-бутилбензойной кислотой $\text{Tb}(4-t\text{-BuBenz})_3$.

соответствующих процессам дегидратации, до 200°C не наблюдается (рис. 1). Комплексное соединение тербия(III) с пиридин-3-карбоновой кислотой термически устойчиво до 300°C (рис. 2). В интервале температур 462–550°C происходит термическая окислительная деструкция органической части комплекса, сопровождающаяся экзотермическим эффектом.

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

Полученные комплексные соединения тербия(III) обладают люминесцентными свойствами (рис. 3, 4), характерными для иона Tb³⁺ (зеленое свечение). Фосфоресценция органического лиганда отсутствует, что свидетельствует о беспрепятственном переходе энергии возбужденного состояния с органиче-

ского лиганда на ион Tb³⁺. В спектрах фотолюминесценции наблюдаются характерные для иона Tb³⁺ полосы испускания: ⁵D₄ → ⁷F₆ (490 нм), ⁵D₄ → ⁷F₅ (545 нм), ⁵D₄ → ⁷F₄ (585 нм), ⁵D₄ → ⁷F₃ (620 нм), ⁵D₄ → ⁷F₂ (650 нм).

Оценку интенсивности люминесценции полученных комплексных соединений тербия(III) проводили относительно стандарта – бензоата тербия [5]. Найденные значения интегральных интенсивностей в спектрах люминесценции комплексов тербия(III) представлены в таблице. Наибольшей эффективностью люминесценции обладает комплексное соединение с тербия(III) с пиридин-2,3-дикарбоновой кислотой, что делает его перспективным люминесцентным материалом. По кинетике затухания люминесценции были определены времена люминесценции комплексных соединений, которые лежат в диапазоне 0.00002–0.0006 с. Это свидетельствует

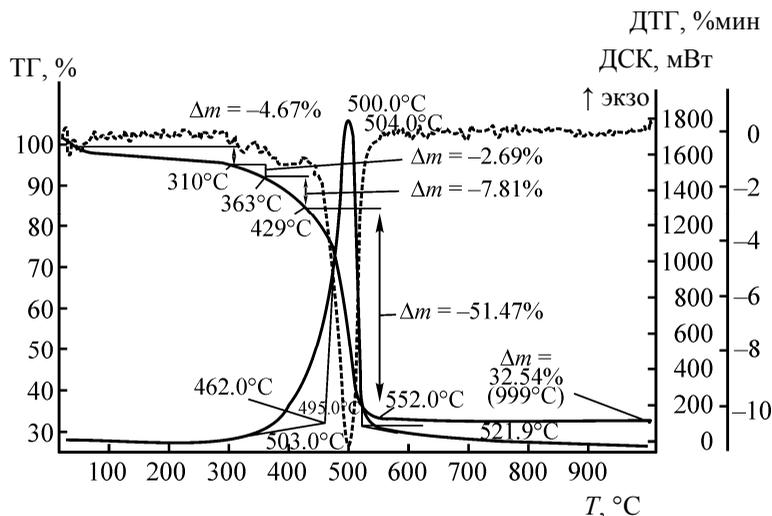


Рис. 2. Термограмма комплексного соединения тербия(III) с пиридин-3-карбоновой кислотой Tb(3-PyrCarbH)₃.

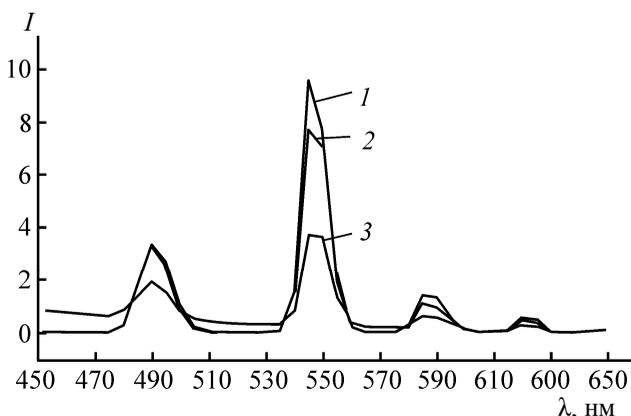


Рис. 3. Спектры люминесценции комплексных соединений Tb³⁺ с пиридин-2,3-дикарбоновой (1), пиридин-4-карбоновой (2) и пиридин-3-карбоновой (3) кислотами.

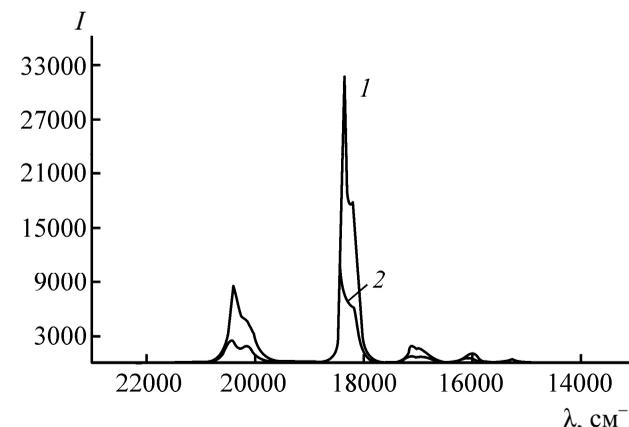


Рис. 4. Спектры люминесценции комплексных соединений тербия(III) с бензойной (1) и 4-метилбензойной кислотами (2).

Интегральные интенсивности люминесценции координационных соединений Tb³⁺

Комплексное соединение	Интегральная интенсивность, отн. ед.
Tb ₂ (2,3-DPyг) ₃	10.85
Tb(4-FbenBenz) ₃	10.26
Tb(4-PyгCarb) ₃	10.10
Tb(Benz) ₃	9.53
Tb(3-PyгCarb) ₃	7.98
Tb(4-ClbenBenz) ₃	7.00
Tb(2-benzBenz) ₃	6.098
Tb(4- <i>t</i> -BuBenz) ₃	4.00

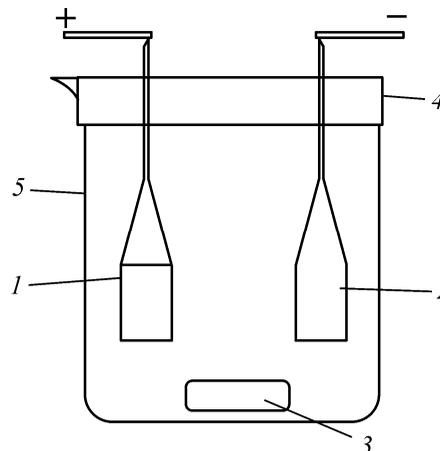


Рис. 5. Принципиальная схема электролитической ячейки. 1 – анод, рабочий электрод; 2 – катод, вспомогательный электрод; 3 – якорь магнитной мешалки; 4 – герметичная крышка; 5 – стеклянная емкость.

о том, что преимущественно происходит перенос энергии с возбужденного триплетного уровня лиганда на резонансный уровень иона тербия(III) без фосфоресценции органической части комплексного соединения.

Экспериментальная часть

В работе использовали тербий металлический в пластинах (99.9%), ароматические бензойные кислоты: бензойную кислоту (ХЧ, BenzH), 2-бензоил-бензойную кислоту (ХЧ, 2-benBenzH), 2-(4-фтор-бензоил)бензойную кислоту (ЧДА, 4FbenBenzH), 2-(4-хлорбензоил)бензойную кислоту (ЧДА, 4-ClbenBenzH), 4-*mpem*-бутилбензойную кислоту (ЧДА, 4-*t*-BuBenzH); гетероциклические карбоновые кислоты: пиридин-2,3-дикарбоновую кислоту ХЧ, 2,3-DpyгH₂), пиридин-3-карбоновую кислоту (ЧДА, 3-PyгCarbH), пиридин-4-карбоновую кислоту (ЧДА, 4-PyгCarbH).

Прямой электрохимический синтез комплексных соединений проводили методом растворимого анода с использованием источника постоянного тока в двухэлектродной ячейке (рис. 5). Ячейка состоит из стеклянного реактора с плотно пришлифованной крышкой, в которой располагаются электроды – тербиевый анод и платиновый катод, на дно ячейки помещается якорь магнитной мешалки для постоянного перемешивания раствора.

В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовали обезвоженный ацетонитрил. Концентрация лигандов 0.001–0.015

моль/л (в зависимости от их растворимости). Время синтеза определяли исходя из начальной концентрации лигандов по закону Фарадея (от 2 до 3.5 ч). Синтез проводили в инертной атмосфере в герметичной системе.

После окончания электрохимического синтеза белые малорастворимые комплексы отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали ацетонитрилом и сушили в вакуумной печи при 30–50°C.

Растворимые комплексы предварительно высаливали смесью толуола и хлороформа. Белый осадок комплексного соединения отфильтровывали на фильтре Шотта и сушили до постоянной массы.

Количество тербия(III) в полученных комплексных соединениях определяли методом комплексно-нометрического титрования. Количество углерода и водорода определяли методом элементного микроанализа на C,H,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 проводили в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 25 до 1000°C со скоростью нагрева 10 град /мин. Данные анализа комплексных соединений показывают, что состав комплексов (в зависимости от природы лиганда) отвечает формулам TbL₃ (L = BenzH, 2-benBenzH, 4-FbenBenzH, 4-ClbenBenzH, 4-*t*-BuBenzH, 3-PyгCarbH) и Tb₂L₃ (L = 2,3-DpyгH₂).

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектро-

метре VERTEX 70 (Bruker) в области 4000–400 см⁻¹ для твердых образцов с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом. Спектры возбуждения, регистрации и кинетики люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (Люмэкс). Для записи использовали твердые образцы полученных комплексных соединений, регистрацию вели при комнатной температуре. В качестве стандарта для определения относительных интегральных интенсивностей люминесценции использовали бензоат тербия, так как бензойная кислота – простейший представитель ароматических карбоновых кислот, а ее комплексное соединение с тербием(III) обладает люминесценцией в видимой области [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия президента № СП-2681.2015.1).

Список литературы

1. Фролов В.Ю., Офлиди А.И., Болотин С.Н., Шестакин А.И., Панюшкин В.Т. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 602; Frolov V.Yu., Oflidi 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.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193; Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. DOI: 10.1070/RC2005v074n12ABEH002481.
3. Конев В.А., Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 9. С. 1466.
4. Said F.F., Tuck D.G. // Canad. J. Chem. 1981. Vol. 59. P. 62.
5. Meshkova S.B. // J. Fluorescence. 2000. Vol. 10. N 4. P. 333.
6. Tsaryuk V., Zhuravlev K., Zolin V., Kudryashova V., Pekareva I., Gawryszewska P., Legendziewicz J. // Z. Photochem. Photobiol. (A). 2006. Vol. 177. P. 314. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.06.011.