




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Кафедра общей, неорганической химии  
и информационно-вычислительных технологий в химии

КУРСОВАЯ РАБОТА  
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ  
С (5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Работу выполнил \_\_\_\_\_  04.06.18 \_\_\_\_\_ Кулясов А.Н.  
(подпись, дата)  
Факультет \_\_\_\_\_ Химии и высоких технологий, ОФО \_\_\_\_\_ курс \_\_\_\_\_ 1 \_\_\_\_\_  
Специальность /направление \_\_\_\_\_ «Химия» – 04.04.01 \_\_\_\_\_  
Научный руководитель,  
доцент, к. х. н. \_\_\_\_\_  04.06.18 \_\_\_\_\_ Колоколов Ф.А.  
(подпись, дата)  
Нормоконтролер  
доцент, к. х. н. \_\_\_\_\_  04.06.18 \_\_\_\_\_ Колоколов Ф.А.  
(подпись, дата)

Краснодар 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Координация карбоксильной группы по данным ИК-спектров.....	6
1.2 ИК-спектры 1,3,4-оксадиазолов.....	7
1.3 Термический метод анализа.....	8
1.4 Люминесценция комплексных соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами.....	9
2 Экспериментальная часть.....	13
2.1 Исходные вещества и оборудование.....	13
2.2 Физико-химические исследования комплексов.....	14
2.2.1 Инфракрасная спектроскопия.....	14
2.2.2 Запись спектров люминесценции.....	14
2.2.3 Термический анализ.....	14
3 Обсуждение результатов.....	15
3.1 Исследование лигандов и комплексных соединений методом ИК-спектроскопии.....	15
3.2 Термический анализ комплексных соединений.....	16
3.3 Люминесцентные характеристики комплексных соединений.....	17
Заключение.....	19
Список использованных источников.....	20
Приложение А ИК-спектры комплексных соединений и лигандов.....	24
Приложение Б Данные термического анализа.....	28
Приложение В Спектры люминесценции комплексных соединений.....	30

## ВВЕДЕНИЕ

Из-за высокой квантовой эффективности и узких спектральных полос комплексные соединения лантаноидов находят широкое применение в лазерах, лампах и катодолюминесцентных экранах [1 – 3]. Однако комплексные соединения лантаноидов до сих пор не обладают достаточно высокой термической стабильностью и устойчивостью к окислению.

В последние годы повышенный интерес исследователей вызывают исследования в области получения координационных соединений с заданными свойствами – функциональных соединений. Особое значение имеют комплексные соединения с несколькими практически важными свойствами – полифункциональные соединения. При конструировании таких соединений следует рассматривать как свойства центрального атома, так и лигандов.

Одной из областей применения таких полифункциональных соединений является изготовление органических светоизлучающих диодов (ОСИД, organic light-emitting diode – OLED), которые привлекают внимание из-за их потенциального применения в больших по площади плоских дисплеях, гибких экранах и энергосберегающих технологиях. До настоящего времени в качестве первичных излучателей интенсивно изучались координационные соединения лантаноидов в связи с их быстрой эмиссией и теоретической квантовой эффективностью до 100%. Среди ранее описанных комплексных соединений лантаноидов широко изучены комплексы европия(III) и тербия(III) из-за их уникальных спектроскопических характеристик: узкой эмиссии, высокого квантового выхода и термической стабильности. Однако, из-за низкой эффективности передачи энергии от лигандов к центральному иону лантаноида соответствующие электролюминесцентные устройства еще не были внедрены в практику. Для того чтобы улучшить производительность устройств, используется стратегия введения функциональных групп в молекулы лигандов. Одними из

перспективных лигандов для создания полифункциональных комплексов являются соединения, содержащие 1,3,4-оксадиазольный фрагмент.

1,3,4-Оксадиазолы и их производные проявляют высокую и разнообразную биологическую активность [4 – 5] и широко используются в качестве органических сцинтилляторов, фотостабилизаторов полимеров, электронных транспортных материалов, компонентов активной среды лазеров на красителях, органических полупроводников и других материалов для современной оптоэлектроники [6]. Особой и быстро развивающейся областью применения 1,3,4-оксадиазолов, обусловленной их привлекательными спектральными и люминесцентными свойствами, является конструкция на их основе серии эффективных флуоресцентных и фосфоресцирующих люминофоров [7 – 9] и высокоэмиссионных материалов с низким самопоглощением [10]. Функционализация оксадиазолов с орто-гидроксифенильным заместителем во 2-м или 5-м положениях кольца приводит к образованию соединений с шестичленной N, O-хелатной единицей, которые служат в качестве мощных бидентатных лигандов высокоэмиссионных металлических комплексов и компонентов электронных транспортных материалов для органических светоизлучающих диодов [11 – 15]. Другие 1,3,4-оксадиазолы с заместителями, способными образовывать хелатное кольцо, сокращенное одним из циклических азотов и подходящее для координации металлов, ограничены случаями оксадиазолилакриловой, оксадиазолилпропионовой [16 – 18] и фураноксадиазолилакриловой [19] кислот, из которых только последний уже реализован для комплексообразования с ионами металлов, как это показано в его серебряном комплексе. В последние годы металлические комплексы гибких и полимеризующихся карбоксилатных лигандов, полученных из ненасыщенных карбоновых кислот, получили большое внимание благодаря интересным электронным, магнитным, оптическим и тепловым свойствам и широкой областью применения этих соединений и их сополимеров и нанокомпозитов [20 – 21].

Поэтому целью данной работы было исследование комплексных соединений европия(III) и гадолиния(III) с 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотами аналитическими методами и изучение их люминесцентных характеристик.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1) По ИК-спектрам доказать образование комплексных соединений и определить тип координации лигандов с металлами.

2) С помощью термического анализа определить состав соответствующих комплексных соединений.

3) Исследовать спектрально-люминесцентные свойства данных комплексных соединений.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Координация карбоксильной группы по данным ИК-спектров

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

$\text{COO}^-$ , имеющего симметричное строение, когда атом металла в равной мере принадлежит обоим атомам кислорода, а угол O-C-O равен  $110 - 130^\circ$  [22].

Флетт [23] исследовал 60 карбоновых кислот в их естественном при комнатной температуре агрегатном состоянии – твердом или жидком и установил, что у карбоксильной группы имеется 5 характеристических частот:  $2500 - 2700$ ,  $\sim 1700$ ,  $\sim 1400$ ,  $1200 - 1300$ ,  $900\text{ см}^{-1}$ , интенсивности которых относятся между собой как  $1 : 5 : 2 : 3 : 1$ . Наиболее характеристичными среди них считаются частота валентных колебаний O-H связанных в димеры карбоксильных групп  $2500 - 2700\text{ см}^{-1}$ , полоса валентных колебаний C=O  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ . В зависимости от природы заместителей в органическом радикале положение полосы карбоксильной группы может быть несколько сдвинуто. Так, при переходе от алифатических кислот к ароматическим полоса карбоксильной группы сдвигается в длинноволновую область ( $1690\text{ см}^{-1}$  у бензойной кислоты). Наличие электроотрицательных заместителей в органическом радикале вызывает сдвиг в коротковолновую область.

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

Накамото [24] предложил использовать разность  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$  для определения типа координации карбоксильной группы и характера связи  $\text{M}-\text{O}$  в комплексных соединениях. В случае, когда эта разница составляет меньше  $220 \text{ см}^{-1}$ , то координация карбоксильной группы будет бидентатной, а когда эта разница составляет больше  $220 \text{ см}^{-1}$ , то координация будет монодентатной.

## 1.2 ИК-спектры 1,3,4-оксадиазолов

В ИК-спектре оксадиазольное кольцо характеризуется прежде всего полосами поглощения колебаний связи  $\text{C}-\text{O}$  при  $970 \text{ см}^{-1}$  и  $1020 - 1030 \text{ см}^{-1}$ , и валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}$  при  $1560 - 1640 \text{ см}^{-1}$ . 2,5-Диалкилапроизводные в этом случае смещают полосы в длинноволновую область. Поглощение связи  $\text{C}=\text{O}$  в 1,3,4-оксадиазолин-5-онах наблюдается при  $1740 - 1785 \text{ см}^{-1}$ , даже в конденсированных системах [25].

Полосы алкилированных и ацетилированных производных лежат в той же области, что говорит об отсутствии таутомерии в случае 5-гидрокси-1,3,4-оксадиазола. То же самое верно и для 1,3,4-оксадиазолин-5-тионов. Наличие полос связи  $\text{C}=\text{S}$  при  $1300 - 1325 \text{ см}^{-1}$  или  $1350 - 1370 \text{ см}^{-1}$ , связи  $\text{C}-\text{NH}$  при  $1438 - 1538 \text{ см}^{-1}$ , а также  $\text{NH}$  при  $3165$  и  $3450 \text{ см}^{-1}$ , подобно структуре тиона. Как можно заключить из данных ИК-спектров, 1,3,4-оксадиазолин-5-тионы существуют в мономер-димерном равновесии. 2-Амино-1,3,4-оксадиазолы характеризуются дублетом полос  $\text{N}-\text{H}$  связи вблизи  $3100 \text{ см}^{-1}$  и  $3200 \text{ см}^{-1}$ . Полосы средней и сильно интенсивности при  $1640 - 1670 \text{ см}^{-1}$  также относят к аминогруппе. С замещением по аминогруппе максимумы полос сдвигаются

в длинноволновую область. Продуктами метилирования, полученными из 2-амино-5-фенил-1,3,4-оксадиазола, являются 2-имино-1,3,4-оксадиазолы и имеют полосы при 1680 или 1710  $\text{см}^{-1}$ . 3,5-Дифенил-2-арилимино-1,3,4-оксадиазолы характеризуются полосами поглощения в той же области.

### 1.3 Термический метод анализа комплексных соединений лантаноидов

Этот анализ представляет собой метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры.

Термогравиметрический метод анализа основан на измерении потери массы анализируемой пробы при изменении температуры. Графическое выражение зависимости изменения массы от температуры называется термогравиграммой. С помощью термогравиграммы можно проследить за ходом превращения веществ в процессе нагревания. При этом происходят разные химические реакции: дегидратация, окисление, разложение и т.д. Кривые можно использовать для решения ряда задач.

Например, по потере массы можно судить о содержании определяемого компонента. Также можно установить интервал температур устойчивости разных форм вещества. Термогравиграммы дают информацию о составе соединений на разных стадиях разложения. Еще метод термогравиметрии позволяет провести одновременное определение компонентов, которые невозможно определить другими методами анализа.

Однако, изменение массы может быть не очень четко выражено, поэтому в термическом методе наиболее распространены дифференциальные термогравиграммы (ДТГ).

Для непрерывной регистрации потери массы служат одностачечные аналитические весы с автоматическим регулированием температуры – термовесы. Более чувствительной будет регистрация температуры через



определенные небольшие интервалы времени, в пределах которых температура меняется не более чем на 1 – 2 °С. Этот метод называется деривационным анализом, а кривые – дериватограммы [26].

По дериватограммам можно определять содержание внешнесферной и внутрисферной воды. Из данных о потере массы определяется состав комплексного соединения, его температура разложения, плавления и другие физические характеристики.

#### 1.4 Люминесценция комплексных соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами

Люминесценция комплексных соединений редкоземельных элементов имеет некоторые особенности, которые определяются их электронным строением [27]. Электронные спектры ионов лантаноидов обусловлены  $f-f$  переходами в  $4f$  электронном слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми  $5s$  и  $5p$  электронными оболочками, что обеспечивает сужение линий испускания до 10 нм, что недостижимо для других люминофоров. С другой стороны, запрет по четности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации (при этом не изменяется орбитальный угловой момент и электрический дипольный момент иона  $Ln^{3+}$ ) приводит к низкой поглощающей способности  $f-f$  переходов и из-за этого к низкой эффективности люминесценции свободных ионов.

Частичное снятие запрета по четности может быть достигнуто в результате использования возбуждения иона лантаноида через органический лиганд, так называемого "эффекта антенны", который был впервые обнаружен Вейсманом [28] для комплексов лантаноидов(III) с органическими лигандами.

Согласно данному представлению процесс протекает в три стадии (рисунок 1):

- 1) свет поглощается ближайшим окружением иона – хромофором в составе органического лиганда;
- 2) энергия переносится на ион  $\text{Ln}^{3+}$ , как правило, через триплетное состояние лиганда, который выполняет роль антенны;
- 3) происходит испускание характеристического излучения иона  $\text{Ln}^{3+}$ .

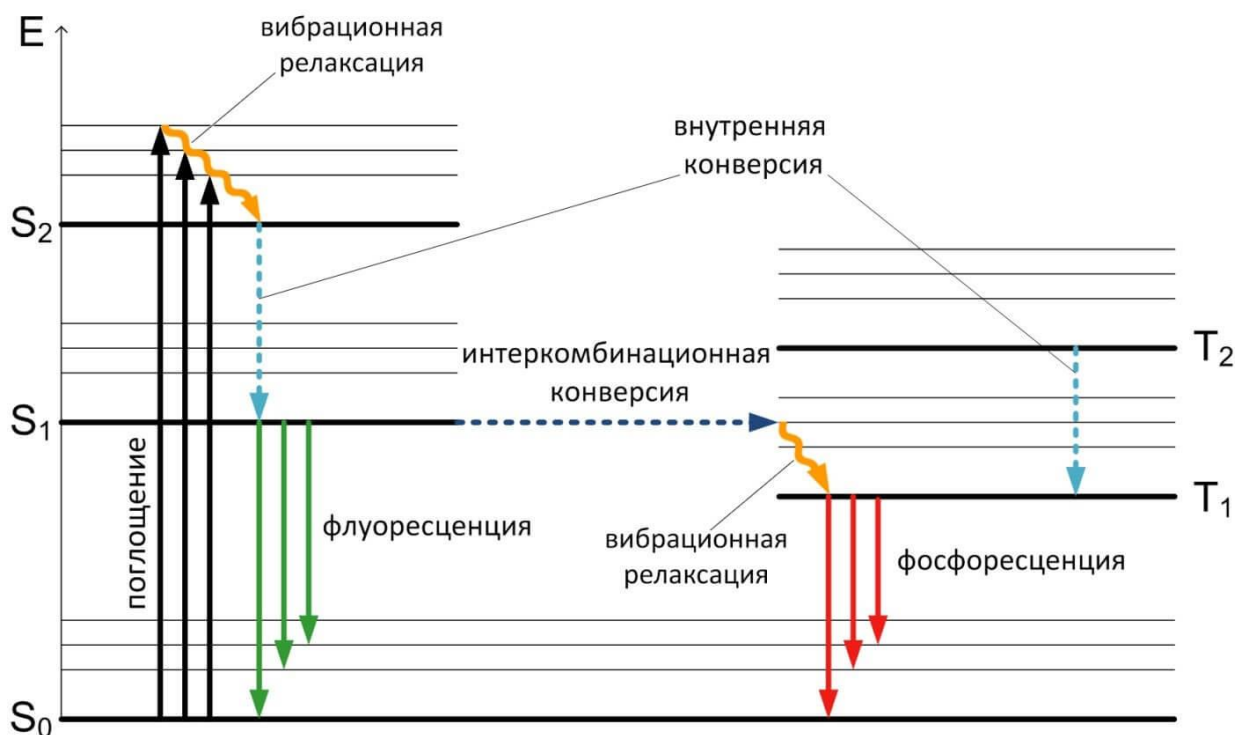


Рисунок 1 – Упрощенная схема механизма люминесценции координационных соединений лантаноидов

Перенос энергии на уровни лантанида может осуществляться и через синглетные состояния лиганда, однако, так как время жизни  $S_1$  мало этот процесс считается неэффективным. Кроме того, процессы миграции энергии на уровень лантаноида могут быть инициированы колебаниями.

До настоящего времени не существует хорошей теоретической модели, позволяющей предсказывать люминесцентные свойства тех или иных комплексов. Поэтому для получения координационных соединений

лантанидов, обладающих интенсивной люминесценцией, обычно рассматривается упрощенный путь миграции энергии  $S_1$  (лиганд)  $\rightarrow T_1$  (лиганд)  $\rightarrow Ln^{3+}$ , предполагающий оптимизацию двух основных процессов: интеркомбинационной конверсии и внутримолекулярного переноса энергии. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, оптимизацией энергетического зазора между  $T_1$  и излучающим уровнем иона  $Ln^{3+}$  [29, 30]. Поскольку положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, то возможно варьирование люминесцентных свойств комплекса за счет изменения структуры

лиганда [31, 32]. Таким образом, определение триплетного уровня лигандов является очень важной задачей при получении координационных соединений лантаноидов, обладающих люминесцентными свойствами.

До настоящего времени не существует эффективного и доступного метода теоретического расчета значений триплетных уровней органических лигандов [33, 34]. Поэтому в работах, посвященных люминесценции координационных соединений лантаноидов используют экспериментальное определение триплетных уровней лигандов.

Для экспериментальной оценки энергии  $T_1$  используют спектры люминесценции комплексов гадолиния(III), измеренные при температуре 77 К [35 – 37]. Выбор иона  $Gd^{3+}$  обусловлен в основном двумя причинами:

1) высоким положением излучательного уровня ( $32000\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $T_1$  лигандов, что делает невозможным перенос энергии от органической части комплекса к иону лантаноида(III);

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

Также для эффективной люминесценции необходимо, чтобы лиганды имели высокий коэффициент экстинкции в электронных спектрах поглощения и высокую вероятность перехода из возбужденного синглетного состояния в триплетное. Поэтому перспективные лиганды имеют в своем составе хромофорные группы, например, ароматические системы. При этом использование лигандов, имеющих слишком длинную цепь сопряжения, нецелесообразно, так как в этом случае происходит снижение энергии  $S \rightarrow S_1$  перехода и снижению значения энергии триплетного уровня.

Количество карбоксилатных лигандов, образующих устойчивые комплексные соединения с лантаноидами очень велико, но из них лишь некоторые подходят для синтеза люминесцирующих комплексов лантаноидов. Основными требованиями к лиганду являются: высокая поглощающая способность и высокая вероятность перехода из возбужденного синглетного в триплетное состояние. Одним из типов лигандов, удовлетворяющих данным требованиям являются карбоновые кислоты, содержащие общую сопряженную  $\pi$ -систему.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Исходные вещества и оборудование

В данной работе использовались следующие оборудование и реактивы:

- 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилат европия(III) ((C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Eu);
- 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилат гадолиния(III) ((C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Gd);
- 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилат европия(III) ((C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Eu);
- 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилат гадолиния(III) ((C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Gd);
- Диметилсульфоксид (х.ч.) ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO);
- фурье ИК-спектрометр «Vertex 70»;
- Аналитические весы Vibra типа *HTR-220CE* общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 220 г.;
- дериватограф NETSCH STA 409 PC/PG;
- спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама» (Люмекс,Россия);
- шпатель двусторонний;
- пипетки мерные лабораторные стеклянные вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 см<sup>3</sup>;
- стаканы химические объемом 50, 100 мл;
- бюксы;

## 2.2 Физико-химические исследования комплексов

### 2.2.1 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры записывались на Фурье-спектрометре «Vertex 70» в диапазоне волновых чисел  $4000 - 350 \text{ см}^{-1}$  с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза (Bruker, Германия).

### 2.2.2 Запись спектров люминесценции

Спектры люминесценции твердых образцов записывали на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» (Люмекс, Россия).

### 2.2.3 Термический анализ

Термический анализ выполняли на дериватографе NETSCH STA 409 PC/PG в атмосфере воздуха от комнатной температуры до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10 \text{ К/мин}$ .

### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1 Исследование лигандов и комплексных соединений методом ИК-спектроскопии

Для определения способа координации 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислот с ионами лантаноидов, комплексы были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислот и их комплексов с ионами лантаноидов представлены в приложении А. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах лиганда и комплексов представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой (1) и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой (6) кислот и их комплексных соединений европия(III) (4, 7) и гадолиния(III) (5, 8) соответственно

Соединения	Отнесение, см <sup>-1</sup>						
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1	2700 – 2400	1705	–	–	1640	1614	–
4	–	–	1579	1380	1647	1608	199
5	–	–	1587	1385	1643	1610	202
6	2800 – 2400	1712	–	–	1643	1610	–
7	–	–	1594	1388	1653	1607	206
8	–	–	1594	1394	1656	1607	200

В спектре комплексов, в отличие от спектра лиганда, не наблюдается группы полос в области 2800 – 2400 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют димерам

карбоновых кислот, а также отсутствует полоса валентного колебания C=O связи ( $1705 - 1712 \text{ см}^{-1}$ ), что может свидетельствовать об образовании комплекса.

Для определения способа координации используется разница между валентным ассиметричным и валентным симметричным колебанием карбоксильной группы. В случае комплексов лантаноидов эта величина составляет  $199 - 206 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании комплексного соединения. Так как величина  $\Delta\nu < 220 \text{ см}^{-1}$ , то координация карбоксильной группы бидентатная.

Также по данным ИК-спектрам было определено, что атомы кислорода и азота оксадиазольного кольца не участвуют в координации с металлом, так как характерные полосы поглощения этих групп не исчезли.

### 3.2 Термический анализ комплексных соединений

Согласно данным термического анализа (Приложение Б), было установлено, что 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилат европия(III) соответствует формуле  $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Eu] \cdot 2H_2O$ , где молекулы воды являются внешнесферными. Также было установлено, что 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилат гадолиния(III) соответствует формуле  $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Gd] \cdot 3H_2O$ , где молекулы воды также находятся во внешней сфере комплекса. Однако, исходя из термограммы данного соединения, было видно, что в веществе содержатся небольшие примеси лиганда.

Из термограммы видно, что первому скачку потери массы соответствует сорбционная вода. В диапазоне температур  $210 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит разложение лиганда до оксадиазольного кольца, а в диапазоне температур  $450 - 570 \text{ }^\circ\text{C}$  – деструкция комплексного соединения с образованием оксида металла.



### 3.3 Люминесцентные характеристики комплексных соединений

Для определения возможности использования полученных комплексных соединений в качестве люминофоров нами были записаны спектры люминесценции исследуемых комплексных соединений.

Как известно, спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния используются для определения триплетных уровней лигандов, так как для иона  $Gd^{3+}$  ближайший возбужденный терм (рисунок 2) лежит в УФ-области и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня в основной синглетный.

Спектры люминесценции комплексов 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислот с ионами лантаноидов представлены в приложении В.

По спектрам люминесценции комплексов гадолиния с 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой был определен триплетный уровень, который равен  $14100\text{ см}^{-1}$ . Для 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты триплетный уровень определить не удалось.

Как известно [29], для комплексов  $Eu^{3+}$  оптимальным значением между энергиями  $T_1$  и  ${}^5D_0$  терма ( $17200\text{ см}^{-1}$ ) является  $2500 - 3500\text{ см}^{-1}$ . В нашем случае разница для 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата европия(III) равна  $-3100\text{ см}^{-1}$ , что не укладывается в данный диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов не эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами (приложение В).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) По данным ИК-спектров установлено, что все лиганды присутствует в комплексах в ионизированном виде и бидентатно координируются с ионами лантаноидов(III) по карбоксильной группе, оксадиазольное кольцо в координации не участвует.

2) По данным термического анализа был установлен состав комплексных соединений европия(III) и гадолиния(III) с 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой, который соответствует формулам  $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Eu] \cdot 2H_2O$  и  $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Gd] \cdot 3H_2O$  соответственно.

3) С помощью спектров люминесценции комплексов гадолиния(III) с 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой была определена энергия возбуждения триплетного уровня лиганда, которая равна  $14100 \text{ см}^{-1}$ , а для 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты определить энергию возбуждения триплетного уровня не удалось.

4) Установлено, что значение триплетного уровня лиганда не укладывается в оптимальный диапазон значений между энергиями  $T_1$  и  ${}^5D_0$  терма ( $17200 \text{ см}^{-1}$ ) для переноса энергии возбуждения на ион  $Eu^{3+}$ , что подтверждается экспериментальными спектрами люминесценции.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С. 1193 – 1215.
- 2 Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / J. Kido [et al.] // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – № 6. – P. 2357 – 2368.
- 3 Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences / S.V. Eliseeva [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 189 – 227.
- 4 Aroylpropionic acid based 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: Synthesis and their anti-inflammatory and analgesic activities / M. Akhter [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – V. 44. – P. 2372 – 2378.
- 5 Oxadiazoles in Medicinal Chemistry / J. Bostrom [et al.] // J. Med. Chem. – 2012. – V. 55. – P. 1817 – 1830.
- 6 Organic materials for organic electronic devices / W. Chi Lee [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2014. – V. 20. – P. 1198 – 1208.
- 7 Synthesis, X-ray crystal structure and optical properties of novel 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole derivatives containing substituted pyrazolo[1,5-a]pyridine units / H. Yang [et al.] // Dyes and Pigments. – 2011. – V. 91. – P. 446 – 453.
- 8 The synthesis, characterization and optical properties of novel, substituted, pyrazoly 1,3,4-oxadiazole derivatives / H.-Sh Lv [et al.] // Dyes and Pigments. – 2010. – V. 86. – P. 25 – 31.
- 9 Spectral Luminescent Properties of 2-(2-Hydroxyphenyl)-5-methyl-1,3,4-oxadiazole and Its Acetyl(benzoyl)oxy Derivatives / I.E. Mikhailov [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2016. – V. 52. – № 11. – P. 1700 – 1703.
- 10 Efficient organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off using iridium emitter with 2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenol as ancillary ligand / Y.-M. Jin [et al.] // Organomet. Chem. – 2014. – V. 765. – P. 39 – 45.

- 11 New oxadiazole complex with bipolar ligand for organic light-emitting devices / G. Wang [et al.] // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63. – P. 470 – 472.
- 12 Zn-complex based on oxadiazole/carbazole structure: Synthesis, optical and electric properties / S. Concilio [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2014. – V. 556. – P. 419 – 424.
- 13 2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-(4"-nonylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and Its Beryllium Complex / A.D. Beldovskaya [et al.] // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2014. – V. 84. – № 1. – P. 164 – 166.
- 14 Polymers with Carbazole-Oxadiazole Side Chains as Ambipolar Hosts for Phosphorescent Light-Emitting Diodes / Y. Zhang [et al.] // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 4002 – 4015.
- 15 Synthesis and Luminescent Properties of 2-[2'-Acyl(benzoyl)oxyphenyl]-5-(4"-nonylphenyl)-1,3,4-oxadiazole / I.E. Mikhailov [et al.] // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2015. – V. 85. – P. 159 – 161.
- 16 Synthesis and optoelectronic properties of oxadiazole coordinated boron complexes / R. Deng [et al.] // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18. – P. 1 – 11.
- 17 Synthesis of the E and Z Isomers of 3-(5-Aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)acrylic Acids / S.S. Rozhkov [et al.] // *Russ. J. Org. Chem.* – 2015. – V. 51. – № 7. – P. 1000 – 1005.
- 18 1,3,4-Oxadiazoles for Crystal Engineering. Convenient Synthesis and Self-Assembly: Nonchiral Chains versus Chiral Helices / H. Detert [et al.] // *Synth. Stuttgart.* – 1999. – P. 999 – 1004.
- 19 Coordination silver polymer with the bridging anion of oxadiazolylacrylic acid: Synthesis, crystal structure, and luminescence properties / Y.V. Kokunov [et al.] // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 42. – P. 361 – 366.
- 20 Macromolecular metal carboxylates / G.I. Dzhardimalieva [et al.] // *Russ. Chem. Rev.* – 2008. – V. 77. – P. 259 – 301.
- 21 Polymers Reinforced by Covalently Bonded Inorganic Clusters / U. Schubert // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 3487 – 3494.

- 22 Инфракрасные спектры солей и комплексных соединений карбоновых кислот и некоторых их производных / Л.Л. Шевченко // Успехи химии. – 1963. – Т. 32. – №4. – С. 456 – 469.
- 23 Flett M.S.C. // Trans. Faraday Soc. – 1948. – V. 44. – P. 767.
- 24 Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: монография / К. Накамото – М.: Мир. – 1991. – 412 с.
- 25 Advances in 1,3,4-oxadiazole chemistry / A.R. Katritzky [et al.] // Heterocyclic chemistry. – 1966. – Vol. 7. – P. 218 – 224.
- 26 Александрова, Э.А. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / Э.А. Александрова. – М.: КолосС, 2011. – 351 с.
- 27 Ельяшевич, М.А. Спектры редких земель / М.А. Ельяшевич. – М.: Гостехтеоретиздат. – 1953. – 751 с.
- 28 Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium / S.I. Weissman // J. Chem. Phys. – 1942. – N 10. – P. 214.
- 29 Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva [et al.] // J. Lumin. – 1997. – V. 75. – P. 149.
- 30 Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G.F. de Sa [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 196. – P. 165.
- 31 Spectroscopy of europium and terbium pyridine-carboxylates / V.F. Zolin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V.380. – P.279 – 284.
- 32 Photoluminescence of lanthanide complexes. IV. Phosphorescence of lanthanum compounds / J.S. Brinen [et al.] // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42. – P. 4213.
- 33 New Opportunities for Lanthanide Luminescence / J-C. G. Bunzli [et al.] // Journal of rare earths. – 2007. – V.25. – P. 257 – 274.

34 Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G.F. de Sar [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – V. 196. – P. 165 – 195.

35 Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties / F. Gutierrez [et al.] // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1334.

36 Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 2. Influence of the electrostatic interactions on the triplet state energy of terbium complexes / F. Gutierrez [et al.] // *Theochem.* – 2005. – V. 756. – P. 151.

37 Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth  $\beta$ -diketone chelates / S. Sato [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 43. – P. 1955.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### ИК-спектры комплексных соединений и лигандов

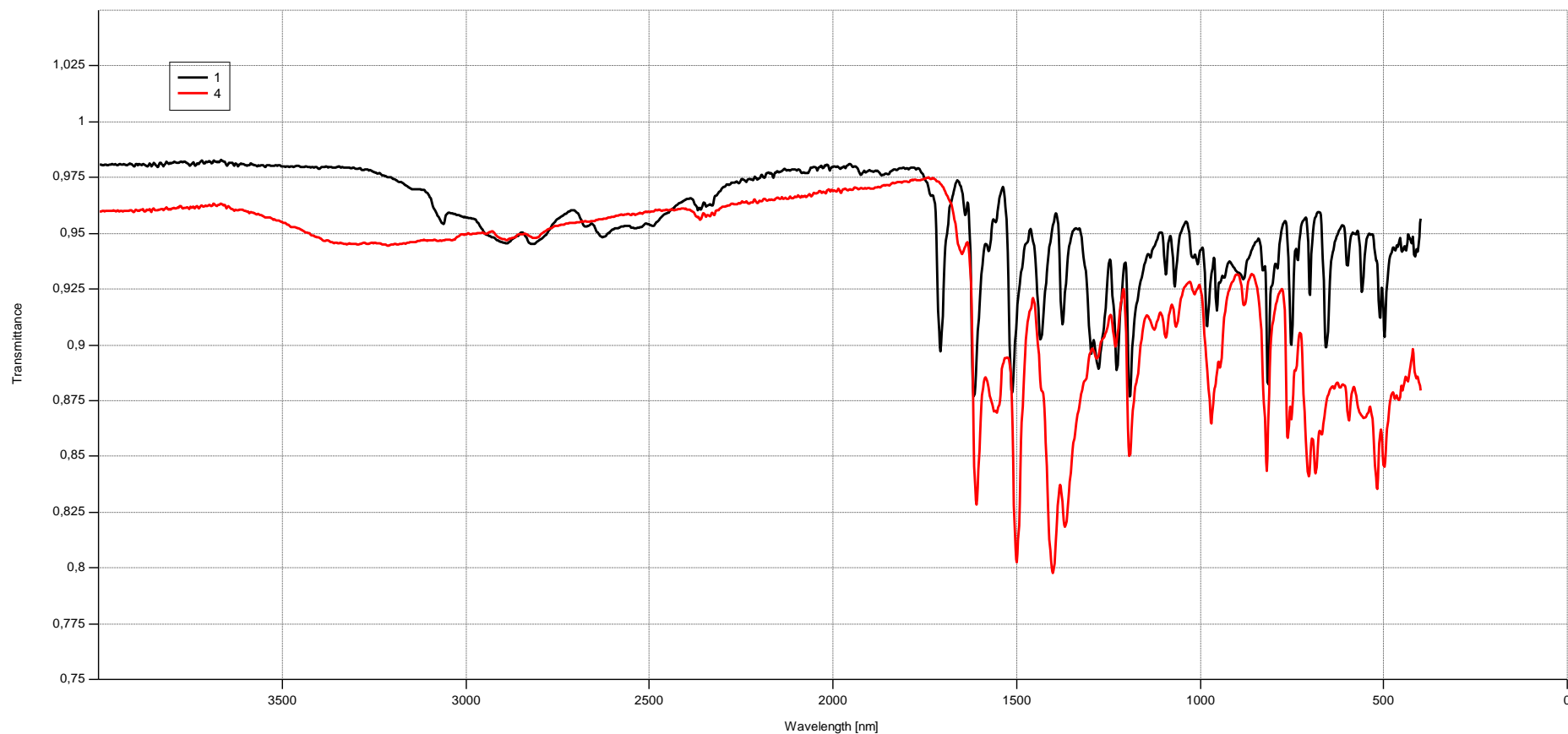


Рисунок А.1 – ИК-спектры 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты (1)  
и 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата европия(III) (4)



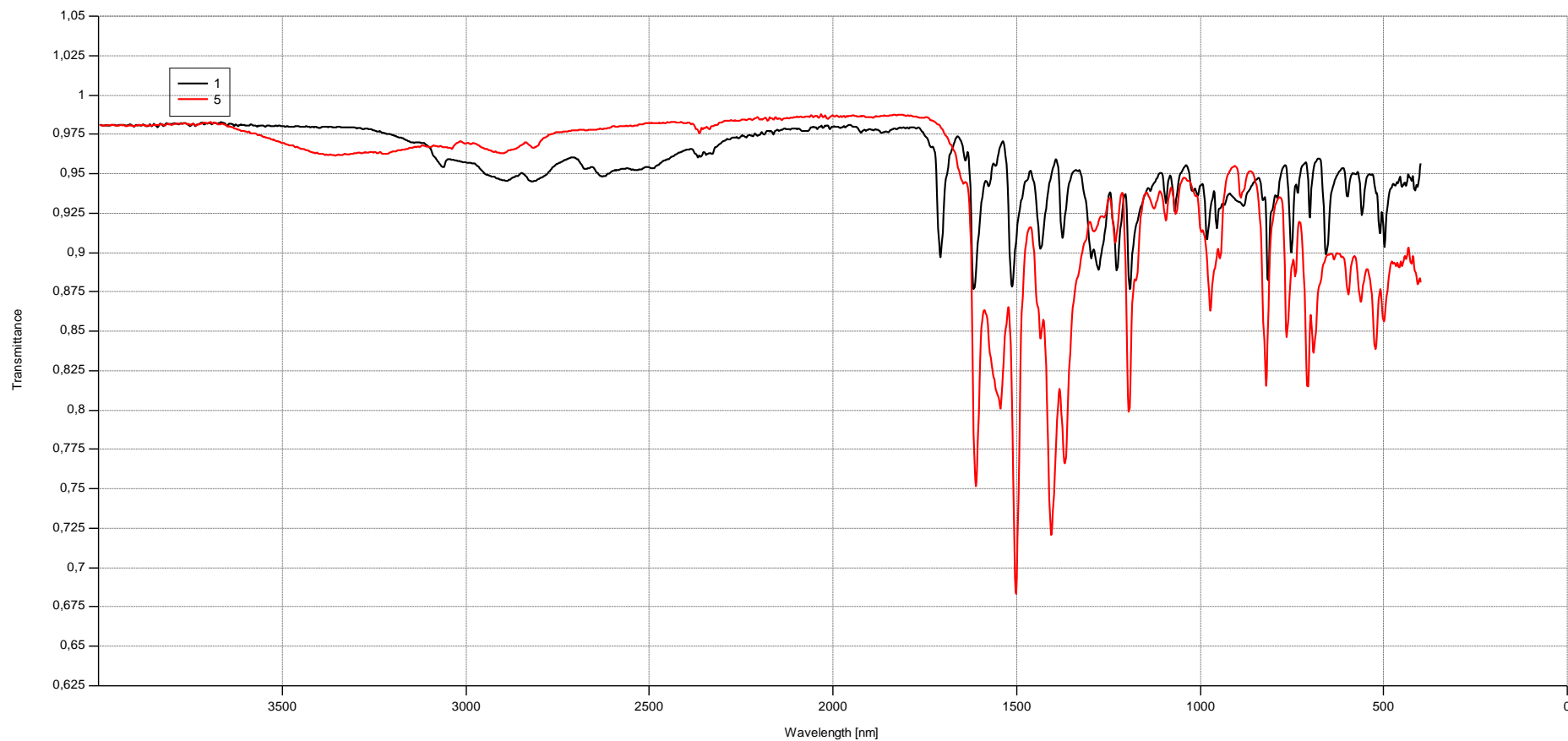


Рисунок А.2 – ИК-спектры 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты (1)  
и 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата гадолиния(III) (5)

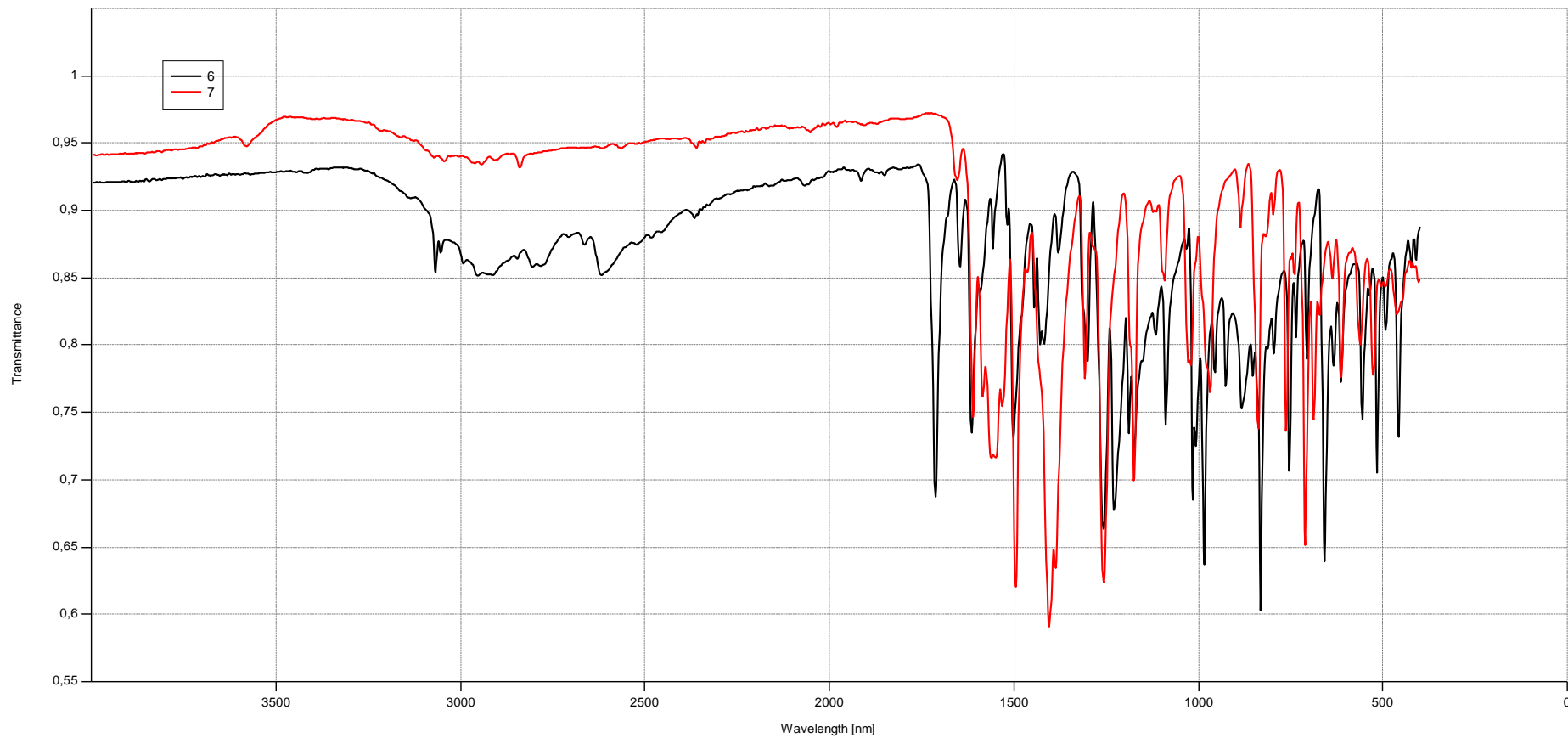


Рисунок А.3 – ИК-спектры 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты (6) и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата европия(III) (7)

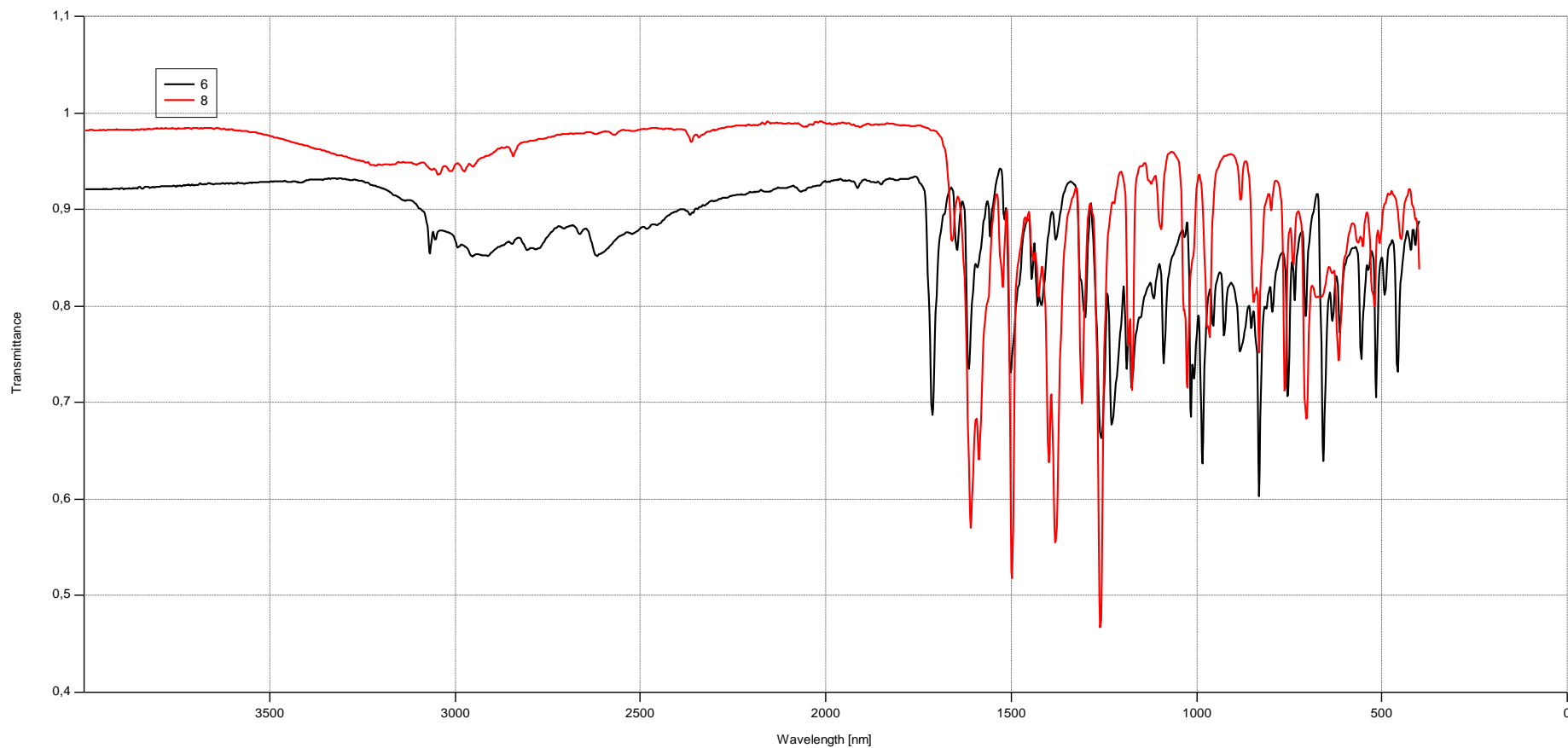


Рисунок А.4 – ИК-спектры 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты (6) и 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата гадолиния(III) (8)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Данные термического анализа

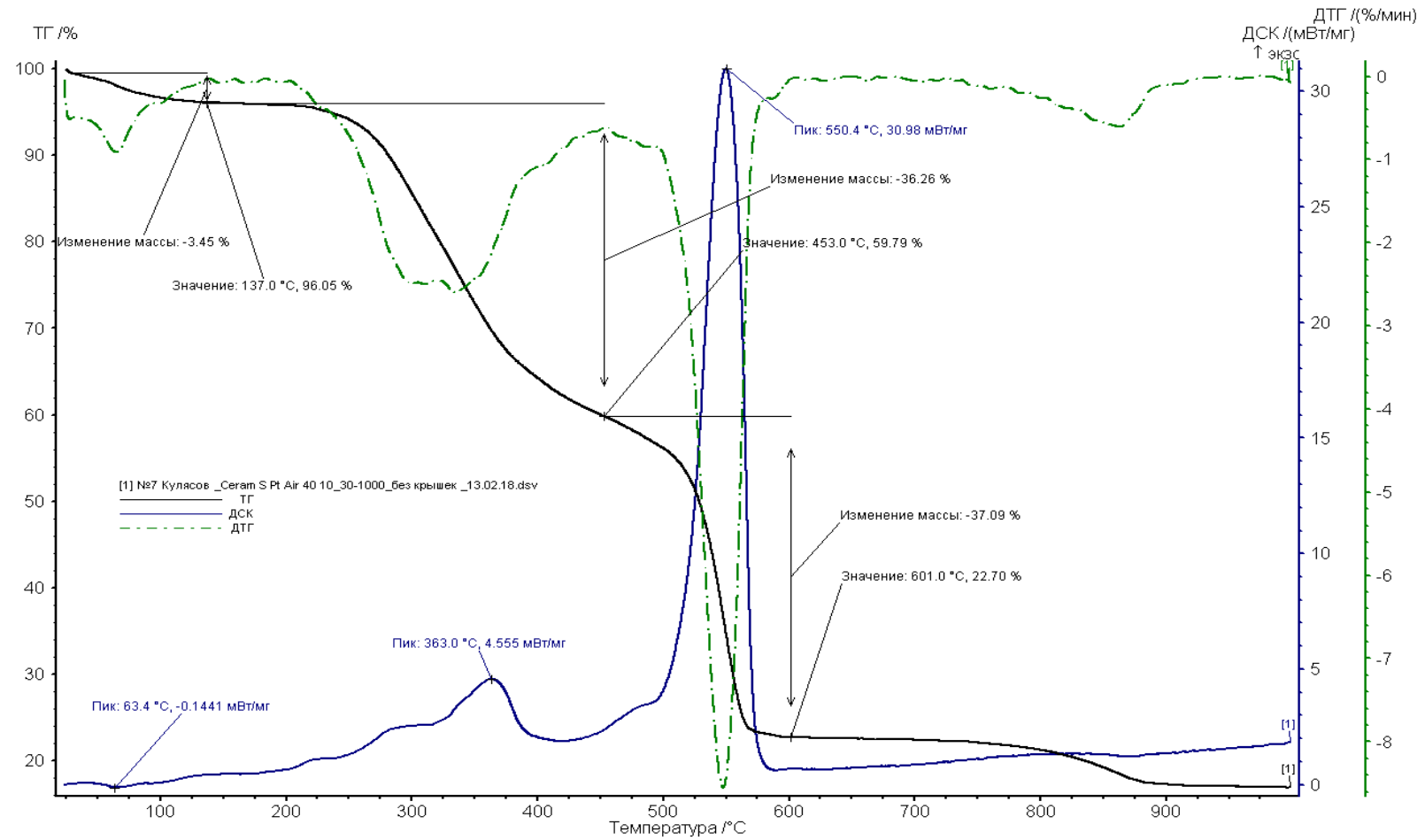


Рисунок Б.1 – Термограмма 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата европия(III)

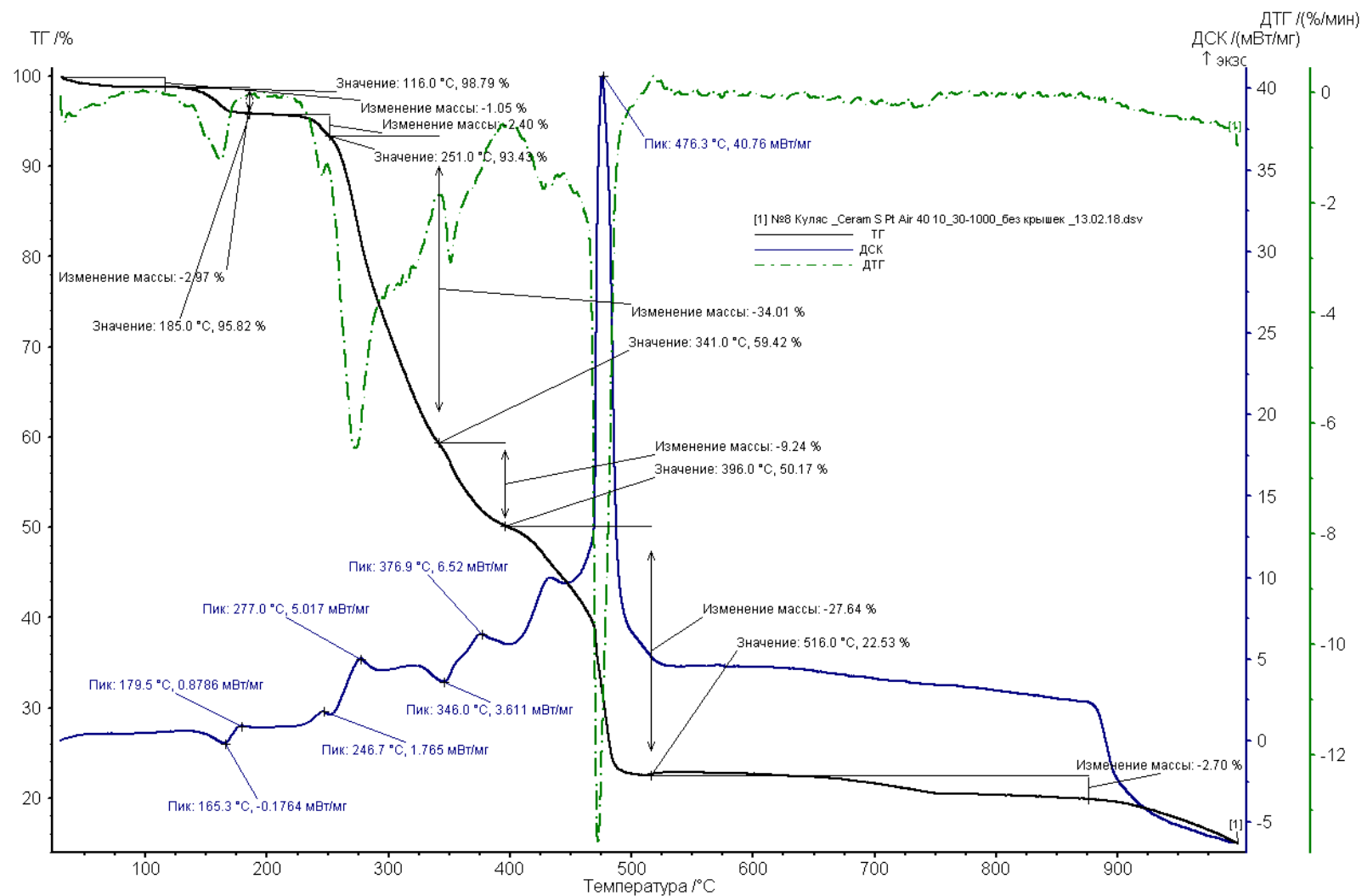


Рисунок Б.2 – Термограмма 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акрилата гадолиния(III)

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Спектры люминесценции комплексных соединений

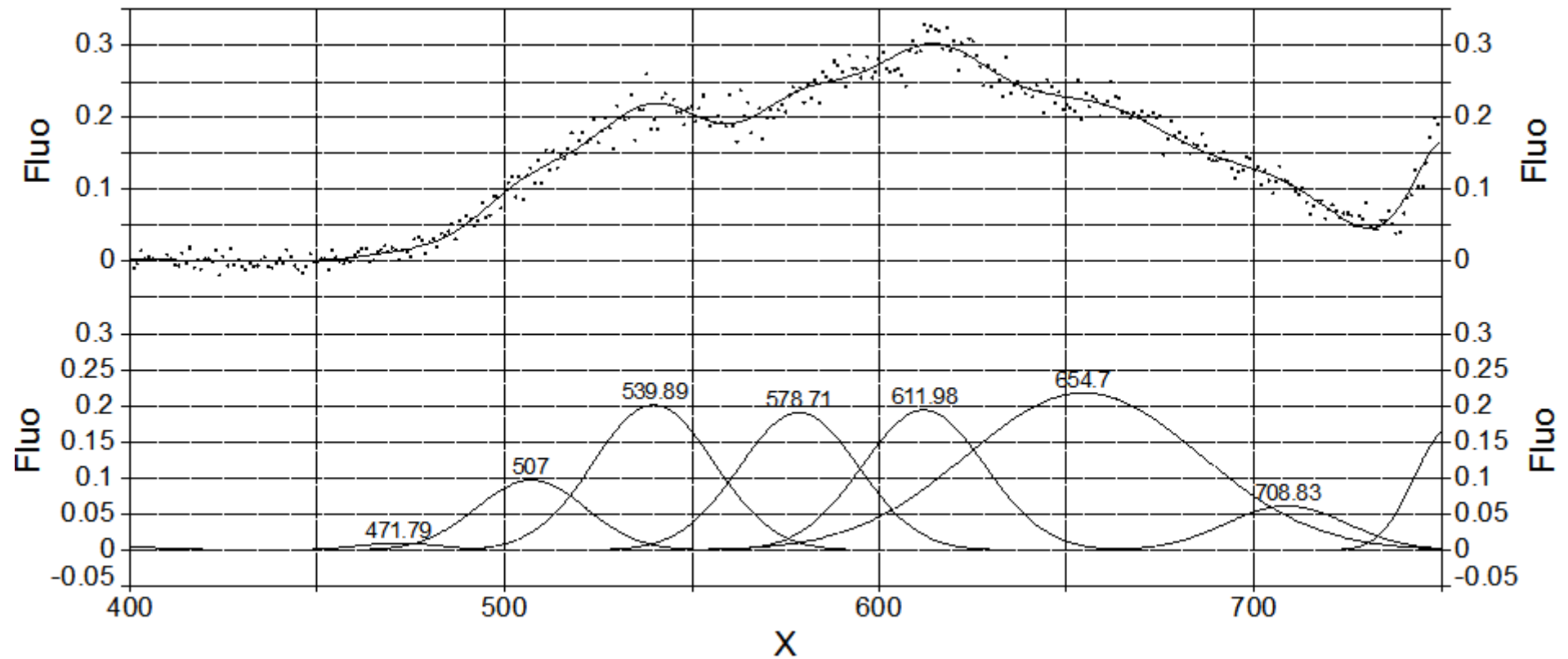


Рисунок В.1 – Разложение спектра фосфоресценции комплексного соединения гадолиния(III) с 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой

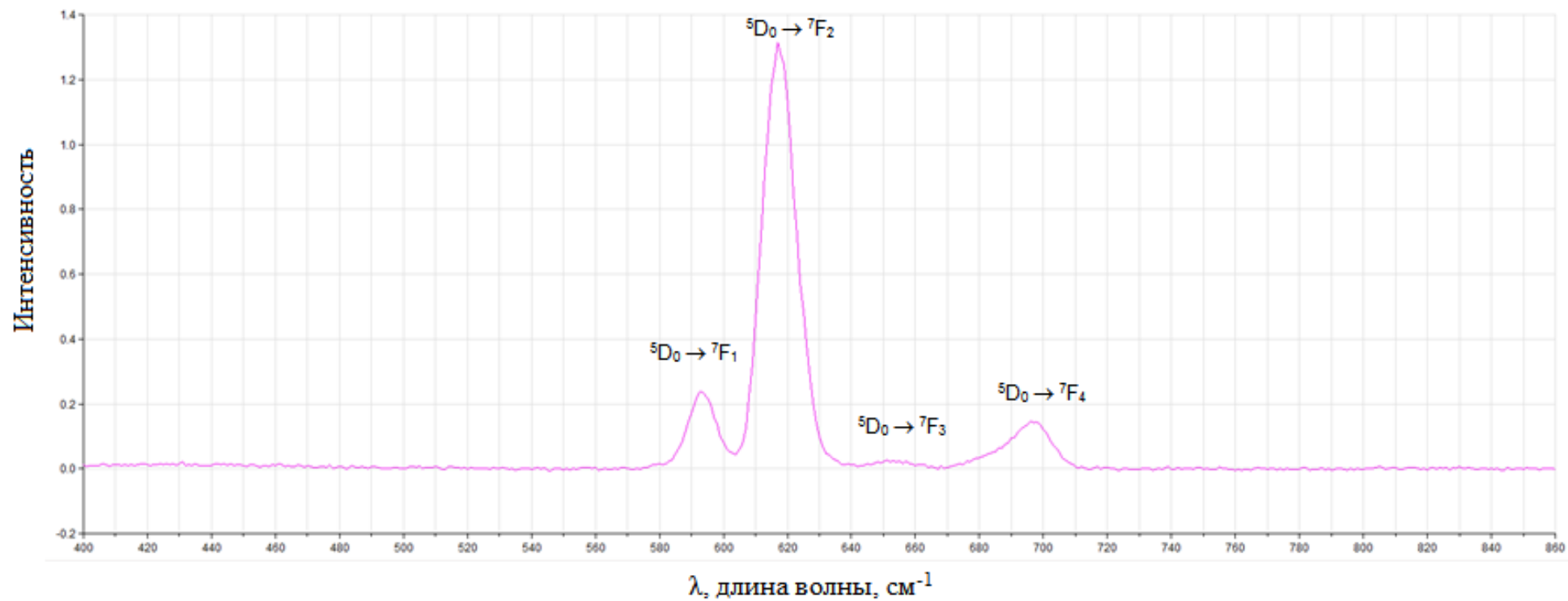


Рисунок В.2 – спектр люминесценции комплексного соединения европия(III) с 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой