

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«КУБАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Кафедра общей, неорганической химии и координационно-  
высокотемпературных технологий и химии

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДОМИНЕСЦИРОВАННЫХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ (III) С  
ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНЫМИ  
КИСЛОТАМИ»**

Работу выполнил Дубинин Д.А. Д.Х.История  
подпись

Факультет химии и высшего технического образования, СМО, курс 1

Специальность/направление ДХИИХ

Научный руководитель

Доктор, канд. хим. наук Орлов А.Н. А.Н. Орлов  
подпись

Нормоконтроль

доктор, канд. хим. наук Евдокимов Ф.А. Евдокимов Ф.А.  
подпись

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Применение основных классов координационных соединений лантаноидов.....	6
1.2 Электрохимический синтез координационных соединений.....	6
1.3 Анодный синтез в среде лиганда.....	9
1.4 Особенности комплексообразования РЗЭ.....	10
1.5 Комплексные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами.....	10

1.6	Люминесценция комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами.....	13
1.7	Механизм люминесценции.....	15
1.8	Тушение люминесценции.....	19
1.9	Квантовый выход люминесценции.....	21
1.10	Особенности люминесценции соединений лантанидов.....	22
1.11	Применение комплексных соединений лантанидов.....	26
2	Экспериментальная часть.....	30
2.1	Реактивы и оборудование.....	31
2.1.1	Конструкция электрохимической ячейки.....	32
2.2	Синтез комплексных соединений.....	32
3	Физико-химические методы и исследования.....	34
3.1	Запись ИК-спектров.....	34
3.2	Определение спектров люминесценции.....	34
4	Обсуждение результатов.....	35
4.1	Определение способа координации лиганда.....	35
4.2	Люминесценция полученных комплексных соединений.....	35
	Список используемых источников.....	40
	Заключение .....	39
	Приложение А ИК-спектры полученных комплексных соединений.....	47

## ВВЕДЕНИЕ

В наше время достаточно известны исключительные люминесцентные свойства комплексные соединения лантаноидов с рядом производных ароматических карбоновых кислот, что дает возможность использовать эти соединения в различных отраслях жизнедеятельности человека. К этим направлениям относятся: электролюминесцентные устройства, эмиттеры в хемосенсорах, защитные покрытия, а также органические датчики в светоизлучающих диодах (OLED подсветки), лампы, которые изнутри покрыты люминофорами, обнаружение дефектов в деталях машин [1].



## 1 Литературный обзор

### 1.1 Применение основных классов координационных соединений лантаноидов

В настоящее время комплексные соединения лантаноидов нашли широкое применение в технике, науке благодаря своим уникальным свойствам. Механизм люминесценции ионов имеет такие нюансы, которые позволяют обеспечить монохроматическое излучение, соединения используются достаточно широко в медицине в качестве люминесцентных зондов, биологии, электронике - в роли электролюминесцентных устройств, а так же эммитерах в хемосенсорах. Проводя синтез с помощью введения в молекулу комплексного соединения различные варианты ионов металлов лантаноидов и органических лигандов различного строения, можно получить различные вещества, можно в широких пределах варьировать свойства этих соединений, а так же получить новые способы получения с заданным диапазоном рабочих свойств – магнитных, электрических, оптических и т.д [2].

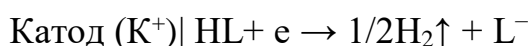
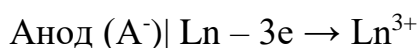
### 1.2 Электрохимический синтез координационных соединений

Электрохимический синтез комплексных соединений был предложен Гердесом и Чугаевым и в настоящее время возрожден в работах Жданова, Лазарева, Бальеса и других ученых отечественных и зарубежных школ. Электрохимический синтез является одним из самых лучших методов синтеза новых веществ и улучшения синтеза уже известных соединений.

Развитие электрохимического синтеза органических соединений стремительно начало происходить с начала двадцатого века. Из-за этого электрохимический синтез неорганических соединений был гораздо менее

распространен, а электрохимический синтез сложных координационных соединений вообще не развивался [3].

Электросинтез осуществляется с использованием растворимых электродов (катода или анода), а реакции с участием одного из этих электродов представлены особенно широко. Сущность электросинтеза комплексных соединений описывается простой схемой:



Самым важным преимуществами электросинтеза координационных соединений по сравнению с традиционными методами синтеза являются возможность регулирования процесса, получения труднодоступных соединений и проведения процесса в мягких условиях с высоким выходом продукта [4].

Следует отметить, что электрохимический синтез позволяет получать безводные и смешанные комплексные соединения. Недостатки этого метода включают ограничения на применяемый фоновый электролит и растворитель. Для повышения электропроводности системы в качестве фонового электролита обычно используют перхлораты или тетрафторбораты. Что касается растворителей, то чаще всего выбор ограничивается такими соединениями, как вода, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО) или диметилформамид (ДМФ). Следует отметить, что выбор этих соединений обусловлен наличием ограничений при использовании в электросинтезе. При выборе растворителя и фонового электролита необходимо учитывать такие факторы, как электрохимическая инертность при заданной потенциальной величине, химическая инертность к исходным, промежуточным и конечным продуктам реакции.

Суммарный процесс растворения металлов-комплексообразователей и образования координационных соединений обычно включает в себя

несколько последовательных стадий, имеющих в своей основе различную природу:

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 [5, 6].

Аппаратурное оформление процессов анодного синтеза может быть весьма разнообразным. Как правило, простейшая электрохимическая ячейка – стеклянный сосуд цилиндрической формы. Ячейка дополняется некоторыми элементами: анод – металл (в рамках данной работы – металлический лантаноид (99,99%)), катод – инертный материал (графит, платина), магнитная мешалка [3]. В некоторых случаях ячейки являются



более конструктивно улучшенными и содержат дополнительные структуры, например сепараторы или мембраны, которые разделяют катодное и анодное пространства, каналы для продувки пространства инертным газом.

Электрохимический синтез по своей природе может иметь несколько способов проведения: анодный синтез в среде лиганда, анодный синтез с использованием лиганда в качестве фонового электролита, анодный синтез с использованием биполярного амальгамного электрода [7].

Исходя из вышеописанного, можно сделать вывод, что электросинтез – перспективный, простой в проведении, качественный метод получения координационных соединений с хорошим выходом конечного продукта.

### 1.3 Анодный синтез в среде лиганда

Способ анодного синтеза комплексов заключается в использовании жидкого или расплавленного лиганда в качестве среды-жидкости или расплава. Этот метод с большим успехом может применяться для лигандов, температуры плавления которых малы. Это не делает проблематичным длительное поддержание их при высокой температуре. Кроме того, лиганд должен быть чрезвычайно устойчив немного выше температуры плавления. К достоинствам этого способа можно отнести отсутствие воды и других различных посторонних веществ, загрязняющих реакционную среду. К таковым относятся, в том числе органические растворители. Если соблюдаются такие условия то у нас, имеется практически идеальная система. Такая система состоит лишь из металла и лиганда. Данный способ может быть применен тогда, когда есть большое количество времени. Также используется, когда нужно получить комплексное соединение, которое содержит только лиганд и металл. При этом исключается образование сольватов и гидратов. Метод также применим для синтеза веществ, которые нельзя получить другими способами [8].

## 1.4 Особенности комплексообразования РЗЭ

Некоторые характерные особенности координационной химии РЗЭ рассмотрены в обзорах, опубликованных ранее Яцимирским [9], Мюллером [10], Спицыным и Мартыненко [11], Форсбергом [12]. К настоящему времени большинство экспериментальных сведений о расщеплении уровней энергии  $4f$ -электронов ионов РЗЭ при комплексообразовании интерпретированы в терминах параметров полуэмпирической теории кристаллического поля (ТКП). Исключительные особенности состояний  $f$ -электронов в комплексах РЗЭ связаны прежде всего с тем, что они в значительной мере экранированы от поля лигандов внешними  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронами, и поэтому меньше подвержены его возмущающему воздействию. А также подчеркивалось, что спецификой комплексных соединений редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Ce — Lu) является преимущественно ионный характер связи между центральным ионом РЗЭ (III) и лигандом. Важнейшее следствие ионной природы связи — высокое и переменное координационное число РЗЭ [13].

Сравнительно недавно было установлено, что координационное число в комплексах РЗЭ в большинстве случаев больше шести. До 1966 года ученые, работающие в этой области, предполагали, что координационное число ионов РЗЭ всегда равно шести. В настоящее время было доказано, что координационное число может быть 7, 8, 9, 10 и даже 12. Высокая комплексообразующая способность соединений РЗЭ объясняется наличием у металлов незаполненной  $5dz^2$ -орбитали [14].

## 1.5 Комплексные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами

Ароматические карбоновые кислоты представляют собой производные ароматических углеводородов, имеющие в боковых цепях карбоксильные группы. Производные ароматических карбоновых кислот можно рассматривать как особый класс кислот  $R-Ar-COOH$ , где в качестве кислотного реакционного центра выступает карбоксильная группа в целом, и анализировать влияние на кислотность заместителя  $R$ . В карбоксильной группе кислоты с гидроксильной группой связана карбонильная группа, которая является в достаточной мере электроотрицательной и обладает сильным  $M$  - 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 [15].

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 [16].

В случае двухосновых карбоновых кислот, 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 бензойном кольце друг относительно друга данные электронные эффекты будут ослабевать.

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).

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

РЗЭ выгодно образовывать КС с заряженными лигандами, а хелатирование способствует стабильности комплексов. Ароматические карбоксилаты РЗЭ  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$  ( $\text{HCarb}$  – ароматические карбоновые кислоты) обычно кристаллизуются в виде димеров, олигомеров или полимеров. Основными факторами, которые определяют тип координации карбоксильной группы, являются следующие:

- 1) природа основного лиганда (структурные и электронные эффекты).
- 2) природа металла (электронное строение и радиус атома).
- 3) природа дополнительных лигандов [17].

Из литературных данных известно, что для комплексных соединений лантанидов наиболее характерны: монодентатная, би- и тридентатно-циклическая, три- и тетрадентатно-мостиковая, бидентатно-мостиковая координации карбоксильной группы [18-21].

Как известно, комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области. Ранее были получены и описаны в литературе комплексы ароматических карбоновых кислот с различными

лантаноидами [17, 22-25]. В качестве заместителей использовались: аминогруппа (-NH<sub>2</sub>), гидроксильная группа (-OH), нитрогруппа (-NO<sub>2</sub>), метоксигруппа (-O-CH<sub>3</sub>) и другие.

Ранее на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии КубГУ были получены комплексы европия(III) и тербия(III) с диметоксибензойными кислотами, которые также обладают эффективной люминесценцией [26]. Однако эти соединения трудно растворимы и в дальнейшем с ними работать очень сложно.

Введение алкильного заместителя с количеством атомов углерода, больше восьми, должно привести к увеличению их растворимости в органических растворителях. В зарубежной литературе описано получение комплексов с монододецилфталевой [27] и *o*-амино-4-гексадекан бензойной кислотой [28], где заместитель находится непосредственно в бензольном кольце. Недостатком этих соединений является трудность их получения. Также в литературе нами были найдены комплексы с монотетрадецилфталевой кислотой [29], где углеводородный радикал присоединяется путём сложноэфирной связи. Недостатком этого является то, что соединения легко гидролизуются с разрушением сложноэфирной связи.

## 1.6 Люминесценция комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами

Люминесценция – это свечение вещества, образующееся при переходе молекул из возбужденного состояния в основное. Многие формы люминесценции были обнаружены людьми еще до того, как они смогли объяснить физически это явление, например, свечение насекомых, морских рыб, планктона. Существует множество различных веществ, способных к люминесценции, их называют люминофорами, они способны преобразовывать поглощаемую ими энергию в люминесцентное свечение.

Ярко выраженной люминесценцией обладают вещества, в составе которых имеются сопряженные системы (например, ароматическое кольцо).

Различают следующие виды люминесценции:

- катодолюминесценция возникает при возбуждении атомов электронами;
- фотолюминесценция – при возбуждении атомов светом;
- биолюминесценция возникает в результате биохимических реакций в биологических объектах;
- хемилюминесценция – при возбуждении молекул в ходе химической реакции;
- электролюминесценция – при возбуждении атомов под действием электрического поля.
- сонолюминесценция – люминесценция, вызванная звуком высокой частоты;
- термолюминесценция возникает от повышения температуры после предварительного возбуждения тем или иным способом при более низкой температуре.

Так как люминесценция продолжается и после прекращения внешнего возбуждения люминофора, различают флуоресценцию – кратковременное свечение, длительность которого составляет  $10^{-9} - 10^{-8}$  с; и фосфоресценцию – продолжительное свечение ( $10^{-4} - 10^4$  с).

В работах [30] исследуются отдельные примеры люминесцентных систем, в том числе неорганических люминофоров, и их применение.

Авторами работ [31] был предложен новый метод для люминесцентного тонкопленочного осаждения нелетучего и нерастворимого алкалоидного карбоксилата лантаноидов на основе образования и разложения комплексов смешанных лигандов, как пример для тонкопленочного осаждения о-феноксibenзоата тербия.

В статье [32] описываются синтезированные твердотельные соединения Ln-4-MeO-Bz, где Ln - трехвалентные Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y и 4-MeO-Bz представляет собой 4-метоксибензоат. Для изучения характера теплового поведения этих соединений использовались одновременная термогравиметрия и дифференциальный термический анализ (TG-DTA), дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), рентгеновская порошковая дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия и комплексная спектрометрия. Результаты привели к информации о составе, дегидратации, фазовом переходе, режиме координации, структуре, тепловом поведении и термическом разложении выделенных соединений. Сообщается о первом фазовом переходе, наблюдаемом в некоторых соединениях.

### 1.7 Механизм люминесценции

Координационные соединения РЗЭ вызывают большой интерес исследователей в силу особенности механизма люминесценции, который позволяет получить монохроматическое излучение. Большинство лантаноидов имеют узкие полосы испускания в видимом диапазоне, а люминесценция комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами преимущественно протекает через триплетный уровень лиганда. Большое число ионов лантанидов способны к люминесценции, проявляя характеристическую флуоресценцию в ИК области: Nd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> или фосфоресценцию (оранжевый Sm<sup>3+</sup>, красный Eu<sup>3+</sup>, люминесцирующий в УФ области Gd<sup>3+</sup>, зеленый Tb<sup>3+</sup>, синий Tm<sup>3+</sup>).

Схематически энергетические переходы описывают с помощью диаграммы Яблонского (рис.1).

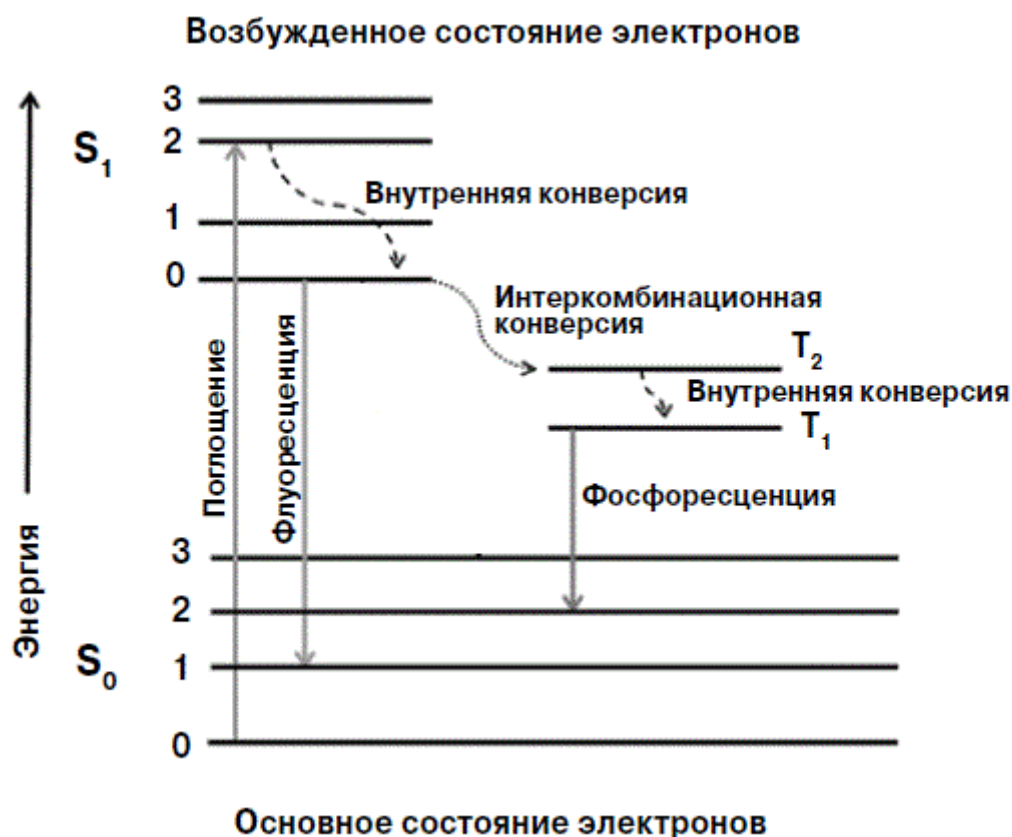


Рисунок 1 – Диаграмма уровней энергии

Электронное состояние может быть устойчивым, то есть синглетным (спины противоположны) и метастабильным (Т - триплетным). При комнатной температуре все молекулы находятся в  $S_0$  состоянии. Триплетное состояние по сравнению с возбужденным синглетным обладает меньшей энергией. При поглощении энергии молекула из  $S_0$  переходит в возбужденное  $S_1$ ,  $S_2$ . Молекула в состоянии  $S_1$  или  $S_2$  может отдавать энергию несколькими путями: интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, внутренняя конверсия, флуоресценция, фосфоресценция.

Колебательная релаксация – переход на колебательный энергетический уровень, отвечающий термическому равновесию данного электронного состояния. В результате колебательной релаксации молекула теряет



избыточную колебательную энергию, передавая энергию окружающей среде в виде тепла из-за межмолекулярных столкновений или каких-то других безизлучательных колебательных переходов.

Внутренняя конверсия – безизлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности.

Интеркомбинационная конверсия (ИК) – безизлучательный переход между двумя электронными состояниями разной мультиплетности ( $S_0 \rightarrow T_1$ ). ИК – это явление, при котором может изменяться спин электрона, то есть изменяется электронное строение.

Флуоресценция – излучательный переход между двумя электронными состояниями с одинаковой мультиплетностью ( $S_1 \rightarrow S_2$ ,  $10^{-9} - 10^{-7}$  с).

Фосфоресценция – излучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности. В этом случае спин электрона остается неизменным во время всего процесса. Молекула постоянно находится либо в основном, либо в возбужденном синглетном состоянии. Пребывание молекулы в триплетном состоянии может длиться  $10^{-4} - 10^{-2}$  с.

f-f переходы трехзарядных ионов лантаноидов происходят внутри одной конфигурации, при этом не изменяется орбитальный угловой момент и электрический дипольный момент иона  $Ln^{3+}$ , из-за этого интенсивность такого перехода мала – это связано с запретом по четности. Частичное снятие запрета может быть достигнуто с использованием непрямого возбуждения («эффект антенны»). Процесс протекает в три стадии (рис.2):

- 1) свет поглощается ближайшим окружением иона - хромофором в составе органического лиганда.
- 2) через триплетное состояние лиганда энергия переносится на ион  $Ln^{3+}$ .
- 3) испускание характеристического излучения иона.

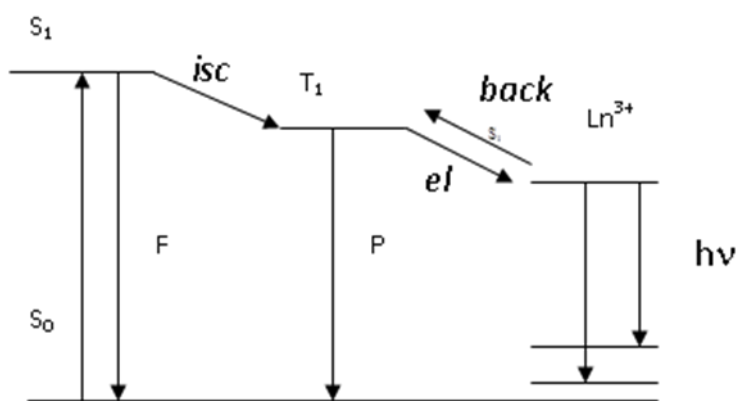


Рисунок 2 - Диаграмма основных путей миграции энергии в координационных соединениях лантаноидов (*isc* - интеркомбинационная конверсия, *el* - внутримолекулярный перенос энергии, *back* - обратный перенос энергии, *hv* - люминесценция иона лантаноида, *P* – фосфоресценция, *F* - флуоресценция).

Процесс переноса энергии на уровни лантаноида, может осуществляться через синглетные состояния, но этот процесс является не очень эффективным, так как время жизни  $S_1$ ,  $S_2$  мало. Процессы перехода энергии на уровень лантаноида могут быть активированы колебаниями. Поэтому увеличение светочувствительности люминесценции ионов лантанидов зависит от скорости переноса энергии каждой стадии. Обычно рассматривают схематичный путь миграции энергии  $S_1$  (лиганд)  $\rightarrow$   $T_1$  (лиганд)  $\rightarrow$   $Ln^{3+}$ , предполагающий оптимизацию интеркомбинационной конверсии и внутримолекулярного переноса энергии [33]. Положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, а, следовательно, можно изменять люминесцентные свойства комплексов за счет изменения природы лиганда, Также влияют агрегатное состояние вещества (твердое, раствор) и природа растворителя [34].

Область изучаемых соединений подбирают таким образом, чтобы энергия триплетного уровня лиганда изменялась в интервале 18600 – 27000  $cm^{-1}$ . Было установлено, что триплетный уровень лиганда в комплексе должен быть не просто несколько выше резонансного уровня иона, но и должен

розниться на конкретную величину. Установлено, что для соединений тербия разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем тербия должна составлять как минимум  $1850 \text{ см}^{-1}$  [35-37].

## 1.8 Тушение люминесценции

Тушение люминесценции – это образование безызлучательных потерь энергии в люминесцирующем соединении. Разделяют тушение люминесценции первого и второго рода. В первом случае часть возбуждающей энергии поглощается в веществе и не вызывает в нем возбужденных состояний, которые способствуют излучательным переходам. При тушении второго рода, когда происходят безызлучательные переходы внутри самих центров свечения или вне этих центров – это все ведет к сокращению продолжительности свечения. Тушение люминесценции зависит от агрегатного состояния и состава вещества, от способа возбуждения (фото-, катодо-, электро-, хемилюминесценция и т. д.) и др. факторов (температура опыта, интенсивность и длина волны).

Температурное тушение относится к внутреннему тушению (или тушению второго рода). Нагрев вещества приводит к увеличению колебаний внутри молекулы. В результате смещения атомов, возбужденные молекулы могут безызлучательно переходить в новую нелюминесцирующую модификацию, а также может привести к разрыву связи, то есть к диссоциации. В целом повышение температуры приводит к увеличению вероятности безызлучательных колебательных переходов и дезактивации возбужденной молекулы. Температурное тушение не зависит от концентрации люминесцирующего соединения, что говорит о внутреннем механизме температурного тушения. В отдельных случаях увеличение температуры может, наоборот, привести к разгоранию люминесценции, что

обусловлено образованием новых модификаций молекул, обладающих более высокими люминесцирующими свойствами.

Концентрационное тушение. При увеличении концентрации люминесцирующего вещества, как в растворе, так и в твердом состоянии, люминесценция возрастает, возрастает и яркость свечения раствора или твердого соединения. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается ухудшение яркости – это и есть концентрационное тушение люминофора. Существует две теории, объясняющие это явление:

1) теория ассоциации молекул.

2) теория миграции энергии. В основе обеих теорий заключается тот факт, что увеличение концентрации люминесцирующего вещества приводит к уменьшению расстояний между частицами. Для большей части соединений порог падения люминесценции  $10^{-3} - 10^{-4}$  моль/л, 25 – 100 А – это расстояние значительно меньше длины волны возбуждающего света, но превышает размеры люминесцирующих молекул. Концентрационное тушение является обратимым процессом, то есть при разбавлении растворов люминесценция разгорается, что говорит об отсутствии сложных химических превращений. Теория ассоциации молекул заключается в следующем: при низких концентрациях, взаимодействия между люминесцирующими молекулами практически не наблюдается. При увеличении концентрации образуются ассоциаты с новыми энергетическими уровнями, в результате происходит безызлучательная дезактивация энергии возбуждения, и как следствие уменьшается выход люминесценции. На образование таких ассоциатов влияет среда, то есть растворитель. Существование ассоциатов доказано экспериментально, например, при увеличении концентрации люминофора, меняется спектр поглощения, что свидетельствует о наличии ассоциатов. Теория миграции энергии, разработанная Вавиловым, базируется на перекрывании спектров поглощения и излучения исследуемого вещества. При достаточно большом расстоянии друг от друга люминесцирующих молекул, тушения люминесценции не происходит, однако, при увеличении

концентрации происходит соударение возбужденных молекул, которые передают друг другу свое энергетическое возбуждение.

Тушение посторонними веществами. При добавлении к раствору некоторых веществ происходит тушение люминесценции, такие вещества - тушители. Тушение наблюдается в результате двух явлений: физическое и химическое взаимодействие. В первом случае процесс осуществляется за счет физической передачи энергии возбуждения от люминофора к тушителю. В случае химического явления протекает реакция между люминофором и тушителем, образуется новое нелюминесцирующее соединение. Определить такой тушения можно по следующим признакам:

1) изменение спектров поглощения.

2) отсутствие возобновления люминесценции при разбавлении раствора. Примеры тушителей первого рода могут быть  $\Gamma$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ; эффективными тушителями люминесценции являются также ионы, способные принимать электроны, например,  $\text{Fe}^{3+}$ . Для тушителей второго типа механизм тушения аналогичен концентрационному тушению [38].

### 1.9 Квантовый выход люминесценции

Основной характеристикой люминесценции является её квантовый выход. Выделяют квантовый выход и энергетический выход. Под квантовым выходом понимают величину, характеризующую отношение среднего числа излучённых квантов к числу поглощённых:

$$\varphi = \frac{n_i}{n_p}, \quad (1)$$

где  $n_i$  – число испущенных квантов;  $n_p$  - число поглощенных квантов.

Энергетический выход — это отношение энергии излучённых квантов к энергии поглощённых:

$$\omega = \frac{N_i E_i}{N_p E_p}, \quad (2)$$

где  $n_i$  — число испущенных квантов;  $n_p$  — число поглощённых квантов;  $E_i$  — энергия испущенных квантов;  $E_p$  — энергия поглощенных квантов [39].

Для энергетического выхода люминесценции значение больше единицы является необычным и осуществляется в особых условиях, в то время как квантовый выход может быть больше единицы неоднократно в системах с дискретными уровнями энергии. Один квант падающего света может возбудить атом сразу на высокий энергетический уровень, пропуская несколько переходных состояний. При возвращении атома в нормальное состояние через промежуточные уровни он может испустить несколько квантов света. Если энергия фотонов люминесцирующего соединения будет меньше чем в два раза энергии квантов падающего света, то квантовый выход люминесценции будет больше единицы. В соответствии с законом Вавилова : энергетический выход люминесценции растет с увеличением длины волны возбуждающего света, достигает своих максимумов при частоте электронного перехода. Для получения интенсивного свечения необходимо, чтобы длина волны возбуждающего света была меньше длины волны максимума спектра люминесценции [40].

### 1.10 Особенности люминесценции соединений лантанидов

Электронное строение лантанидов (14 элементов от Ce до Lu, в которых заполняется f-оболочка) кратко можно описать как  $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$  (Ce)  $\rightarrow$   $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^{14}$  (Lu). Возбужденные состояния ионов лантанидов, связанные с различным расположением f-электронов на f - орбиталях, показаны на диаграмме Дике (рис. 2). В несферическом поле, таком, как поле лигандов или кристаллическая решетка, из-за сильного экранирования f-орбитали иона РЗЭ практически не изменяются. Поэтому лантаниды обычно ведут себя как классические сферические ионы с преимущественно

электростатическим типом связи, расщепление кристаллическим полем минимально, а положение максимумов в их спектрах люминесценции практически не меняется. Ван и Кросби, проанализировав эти данные, смогли разделить ионы лантаноидов на три группы по люминесцентным свойствам:

1) Ионы, в которых отсутствуют электронные переходы в видимой и ближней ИК - областях спектра: к ним относятся ионы  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ . У иона  $\text{La}^{3+}$  отсутствуют 4f-электроны, у  $\text{Lu}^{3+}$  полностью заполнена 4f - оболочка, у  $\text{Gd}^{3+}$  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 флуоресценции 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 ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ). При этом помимо люминесценции ионов может наблюдаться также малоинтенсивная молекулярная флуоресценция и фосфоресценция.

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

В соответствии с правилами отбора f - f переходы запрещены, поэтому у ионов лантанидов очень высокие времена жизни возбужденного состояния от десятых долей до десятков миллисекунд, и низкие значения коэффициентов молярной экстинкции ( $<10^{-1} \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Последнее приводит

к низкой интенсивности поглощения, и, соответственно, люминесценции ионов лантанидов даже в случае высоких квантовых выходов. Введение органических лигандов в координационную сферу ионов РЗЭ, т.е. образование координационных соединений (КС), позволяет значительно повысить интенсивность люминесценции (рис.3)

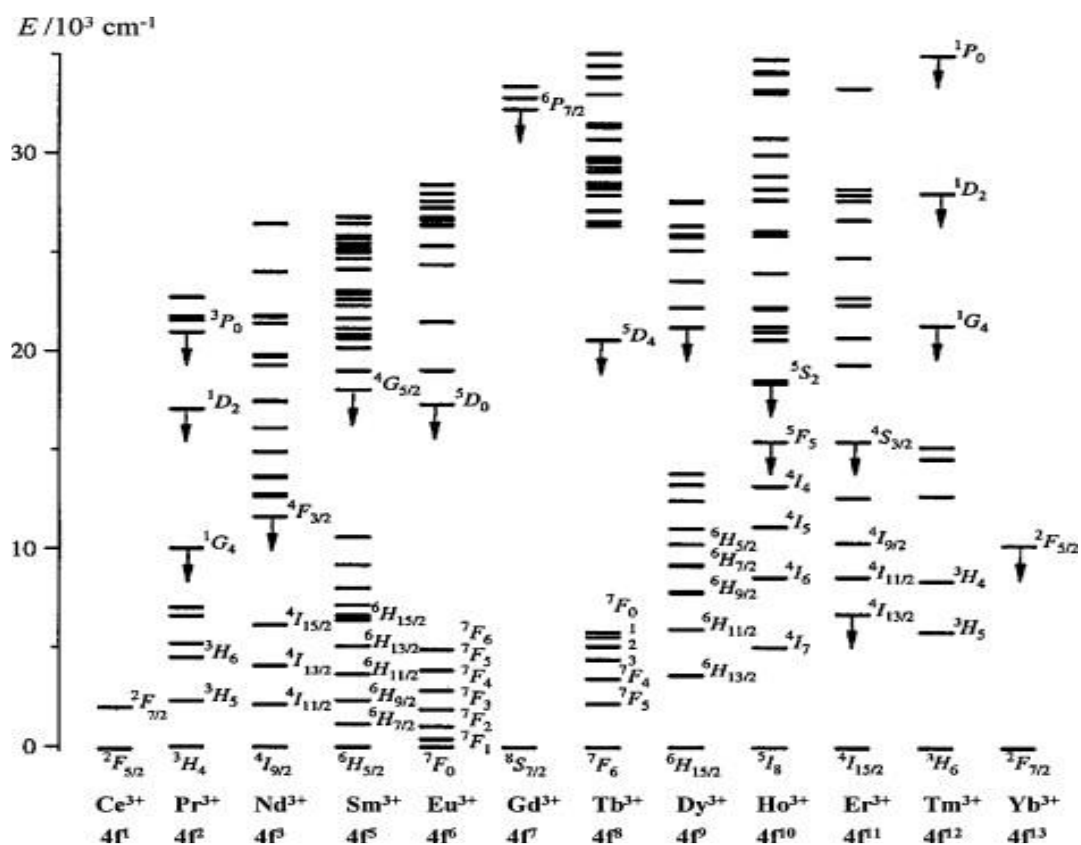
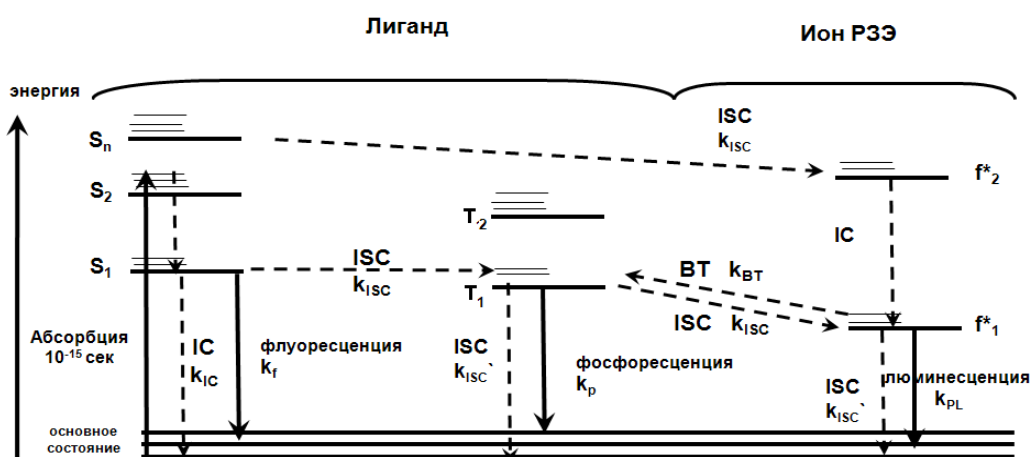


Рисунок 3 – Диаграмма показывающая расположение энергетических уровней ионов лантаноидов(III)

Увеличение интенсивности люминесценции ионов лантанидов при образовании КС с органическими лигандами было открыто Вайсманом в 1942 году и получило название «антенна-эффект». Сущность этого эффекта понятна из диаграммы Яблонского (рис.3). Она объясняет механизм люминесценции КС РЗЭ. При поглощении кванта света молекула органического лиганда переходит в возбужденное синглетное состояние и затем попадает в наинизшее возбужденное синглетное состояние  $S_1$ . Из этого



состояния  $S_1$  часть молекул лиганда может поопасть в одно из триплетных состояний  $T$  с большей продолжительностью жизни, а с триплетного уровня возбуждение может перейти на центральный ион РЗЭ(III). Перенос энергии с триплетного уровня лиганда на соответствующей по энергии 4f-уровень иона РЗЭ(III) является индивидуальной особенностью комплексов РЗЭ(III) с органическими лигандами. При поглощении энергии, переданной с триплетного уровня органического лиганда, ион РЗЭ(III) переходит в возбужденное состояние и может перенести излучательный переход, который приводит к образованию характеристической линии излучения иона (рис.4).



IC – внутренняя конверсия, ISC - внутрисистемный перенос, BT – обратный перенос;  $k$  – константа скорости;  $f^*$  - возбужденные состояния иона РЗЭ.

Рисунок 4– Диаграмма Яблонского для комплексных соединений РЗЭ

Интенсивность люминесценции ионов РЗЭ в координационных соединениях обуславливается, с одной стороны, процессами передачи энергии с триплетного состояния лиганда на резонансный уровень иона лантанида. С другой – процессами безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных, триплетных уровней лиганда и излучательных – иона лантаноида. Которые, в свою очередь, определяются природой лиганда, влиянием растворителя и температуры. 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  $\text{Ln}^{3+}$  происходит быстрая релаксация посредством внутренней конверсии на самый нижний из возбужденных энергетических уровней, отвечающих переходу  $f - f$  электронов, с которого и происходит излучение энергии. Это связано с тем, что есть большая разность между энергиями первыми возбужденными и ближайшими ниже расположенными уровнями, в связи с чем меньше сказывается безызлучательная дезактивация возбужденного состояния ионов. Основные классы лигандов, используемые для получения комплексных соединений РЗЭ (III) с высоким квантовым выходом фотолюминесценции: дикетонаты, карбоксилаты, пиразолонаты, макроциклические лиганды, поданды [41-42]. В зависимости от природы выбранных лигандов наблюдается различное соотношение интенсивностей максимумов в комплексах неодима(III). Например, в комплексных соединениях  $\text{Nd}^{3+}$  с органическими красителями и  $\beta$ -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.

## 1.11 Применение комплексных соединений лантанидов

Данный класс соединений используются с успехом в качестве люминофоров в электролюминесцентных устройствах, мониторах компьютеров, органических светодиодах, люминесцентных зондах, и в различной бытовой технике.

На сегодняшний день всё больше внимания уделяется проблеме энергосберегающих устройств и технологий. Рост и развитие этого направления в современной науке и технике становится всё более перспективной задачей. 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/м<sup>2</sup> до свыше 100 тыс. кд/м<sup>2</sup>.
- 2) Дисплеи на базе органических светодиодов имеет 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°C [43-47].

Одним из наиболее распространенных классов веществ для создания электролюминесцентных устройств, являются комплексные соединения РЗЭ

с органическими лигандами, ввиду специфичного электронного строения атомов этих металлов.

Также рассмотрены биологические свойства координационных соединений [47-55]. Было установлено, что многие ионы редкоземельных элементов вступают в различные физико-химические процессы в живых организмах. Некоторые координационные соединения РЗЭ могут применяться в качестве противовоспалительных препаратов и антибактериальных средств. Полиаминокарбоксилаты гадолиния(III) применяются в качестве контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии.

Кроме того, люминесцентные комплексы лантаноидов проявляют только фотофизические свойства, которые находят широкое применение в биомедицинском анализе [55]. В работе [51] 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; 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, используемых для получения люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов (в частности  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ ) являются пиразолоны [56-58]. Изучение 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 [58, 59]. Определенный интерес имеет люминесценция комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с ацилпиразолонами, проявляемая в инфракрасной области спектра [56, 60]. Эти соединения представляют интерес для создания волоконных усилителей в широкополосных телекоммуникационных устройствах. Ещё одним классом лантаноидов, способных к флуоресценции, являются лантаноидсодержащие полимеры, представляющие собой ионы РЗЭ химически связанные с полимерной цепью соответствующих ненасыщенных карбоновых кислот. Они актуальны тем, что комбинируют в себе люминесцентные свойства, присущие как для ионов лантаноидов с одной стороны, так и физико-химические свойства характерные полимерам (оптическая прозрачность и пластичность) с другой [61-62]. Были изучены комплексные соединения  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , которые получены взаимодействием с ненасыщенными карбоновыми кислотами (фумаровой, акриловой, метакриловой, малеиновой) и описаны их люминесцентные свойства [63-65]. Рассмотрено увеличение люминесценции при повышении температуры от 77 К до 300 К. Это авторы связывают с формированием переноса заряда в координационном соединении. Было рассмотрено строение метакрилатного комплекса европия(III): один из кислотных остатков представляет собой бидантатно-мостиковый лиганд, остальные два – тридентатно-мостиково-циклические, а соединение имеет полимерное строение [66].

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Реактивы и оборудование

При выполнении данной работы были использованы следующие приборы и материалы:

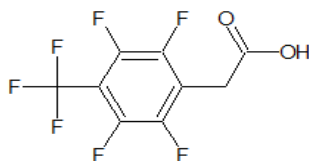
- ИК-Фурье-спектрометр «VERTEX 70»;
- спектрофлуориметр «ФЛЮОРАТ-02 ПАНОРАМА»;
- сушильный шкаф;
- электрохимическая ячейка;
- источник постоянного тока;
- мешалка с подогревом;
- центрифуга;
- весы электронные;
- стаканы химические 25, 50 мл;
- предметное стекло;
- эксикатор;
- пробирки лабораторные;
- вода дистиллированная;
- воронки лабораторные;
- шпатель;
- фильтровальная бумага;

Используемые реактивы:

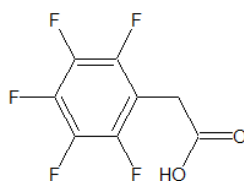
- тербий металлический (99,99 %);
- пентафторбензойная кислота;
- 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота;
- 4 -метилтетрафторбензойная кислота;
- 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусная кислота

–ацетонитрил (х.ч).

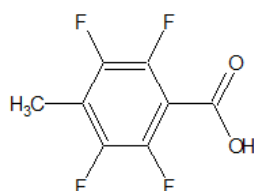
Структура используемых лигандов представлена на рисунке 5:



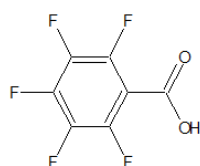
а) 2,3,5,6- тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусная кислота



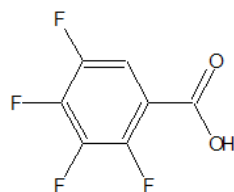
б) Пентафторфенилуксусная кислота



в) 4-метилтетрафторбензойная кислота



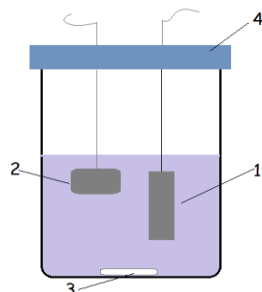
г) пентафторбензойная кислота



д) 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота

Рисунок 5 – Структурные формулы органических лигандов

2.1.1 Конструкция используемой электрохимической ячейки представлена на рисунке 6:



1 – анод(металл-комплексобразователь), 2- катод (платиновая пластинка), 3 – магнитная мешалка, 4 - крышка

Рисунок 6 – Схема бездиафрагменной цилиндрической стеклянной ячейки для электрохимического синтеза

## 2.2 Синтез комплексных соединений

Электрохимический синтез координационных соединений осуществляли в ацетонитрильном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке при непрерывном перемешивании и частичном нагревании (рисунок 3). Объем рабочего пространства составлял 40 мл. Масса ароматической карбоновой кислоты составляла порядка 0,1500 г. В качестве фонового электролита выступал перхлорат лития, его масса варьировалась в пределах 3 мг. При синтезе напряжение на электролизере составляло в среднем 5 - 8 В, сила тока в среднем 5 - 7 мА. В качестве анода использовался металлический тербий, а в качестве катода платиновый электрод. Тербиевый электрод помещался в мешочек из хлопчатобумажной ткани для предотвращения загрязнения реакционной смеси частицами, образующихся при разрушении анода. По окончании синтеза выпавшие осадки отделяли от растворителя



центрифугированием и сушили в сушильном шкафу в диапазоне температур 50 - 70 °С, затем помещали в эксикатор на 48 часов.

Время синтеза рассчитывали из закона Фарадея по формуле:

$$\tau = \frac{\nu(\text{лиганда}) \cdot F}{I \cdot 3600}$$

где F – постоянная Фарадея (F=96487,33 Кл·моль<sup>-1</sup>);

I – сила тока, мА;

$\nu$  – количество лиганда моль.

### 3 Физико-химические методы исследования

#### 3.1 Запись ИК - спектров

Инфракрасные спектры записывались на ИК - Фурье - спектрометре «VERTEX 70» в диапазоне волновых чисел 4000-400 см<sup>-1</sup>. Оптическая система ИК-Фурье спектрометра «VERTEX 70» вакуумирована, за счет чего достигается максимальная чувствительность в ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазоне. Кроме того, исключено перекрытие слабых сигналов полосами поглощения воды или углекислого газа. Анализировались вещества без изготовления таблетки, достаточно было нанести немного порошка на алмазный лазер. Во избежание посторонних примесей (от предыдущего вещества) установка протирается спиртом.

#### 3.2 Определение спектров люминесценции

Спектры люминесценции полученных комплексных соединений записывали на спектрофлуориметре «ФЛЮОРАТ - 02 ПАНОРАМА». Все операции проводились с образцами в твердом виде и при комнатной температуре. Длина волны возбуждения составила 290 нм, рабочий диапазон – от 460 до 650 нм.

## 4 Обсуждение результатов

### 4.1 Определение способа координации лиганда

Для подтверждения образования комплексного соединения лигандов с ионом металла, были записан ИК-спектр комплексного соединения  $Tb^{+3}$  с фторсодержащими ароматическими кислотами.

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 колебанием депротонированной карбоксильной группы.

Как видно из данных спектров соединений не наблюдается группы полос в области  $2800-2400\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют димерам карбоновых кислот.

В ИК-спектрах есть небольшая полоса поглощения в области  $2500\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать об небольшом количестве в комплексном соединении координированных молекул воды.

### 4.2 Люминесценция полученных комплексных соединений

Для получения данных о том, обладают ли комплексы эффективной люминесценцией, были записаны спектры люминесценции. Как известно [4], спектры фосфоресценции комплексных соединений тербия используются для определения триплетных уровней лигандов, так как для иона  $Tb^{+3}$  ближайший возбужденный терм лежит в УФ области и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня в основной синглетный.

На рисунках представлены спектры фосфоресцирующих комплексных соединений  $Tb^{+3}$  с фторсодержащими ароматическими кислотами, из которых было определено обладают ли люминесценцией полученные комплексные соединения тербия (III). Был сделан вывод, что наибольшей люминесценцией обладает комплекс  $Tb^{+3}$  с пентафторбензойной кислотой, за ним следует комплекс  $Tb^{+3}$  с 2,3,4,5-Тетрафторбензойной кислотой, практически не обладает люминесценцией комплекс  $Tb^{+3}$  с 4-Метилтетрафтортетрафторбензойной кислотой, не большой люминесценцией обладают комплексные соединения  $Tb^{+3}$  с пентафторфенилуксусной кислотой, и комплекса  $Tb^{+3}$  с 2,3,4,5-Тетрафторбензойной кислотой.

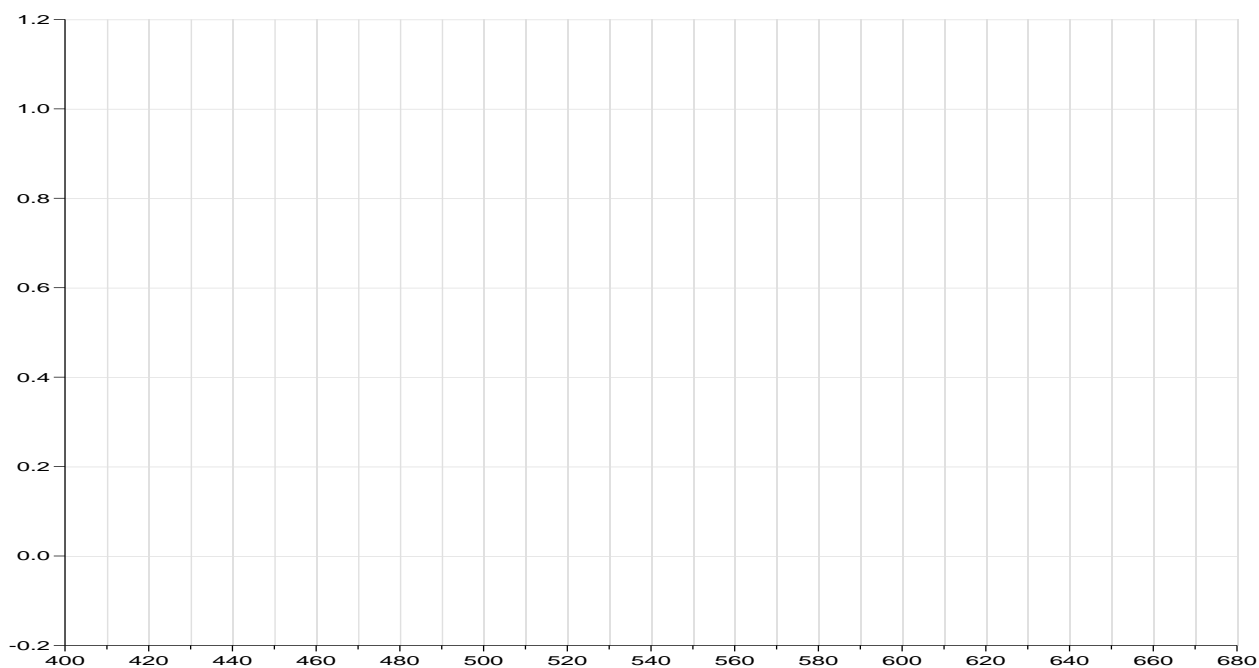


Рисунок 7 – Спектры люминесценции комплексного соединения  $Tb^{3+}$  пентафторбензойной кислотой.

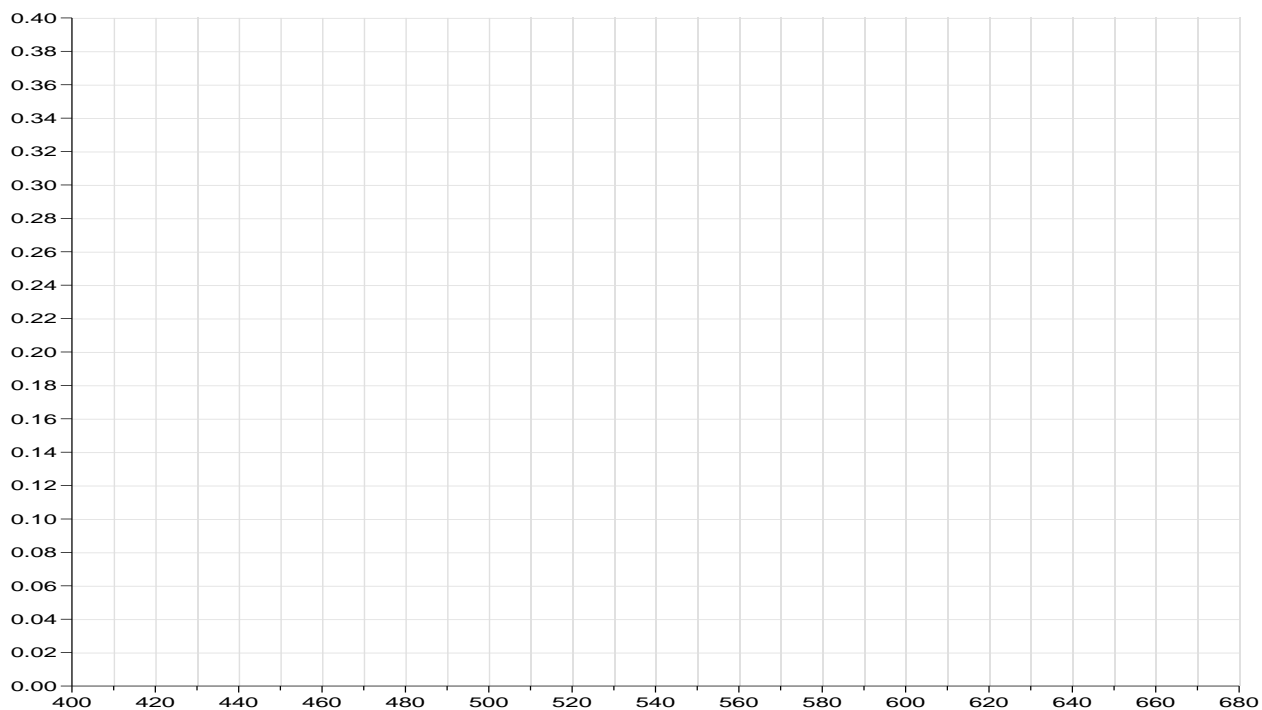


Рисунок 8 – Спектры люминесценции комплексного соединения  $Tb^{3+}$  с 2,3,4,5 – Тетрафторбензойная кислотой.

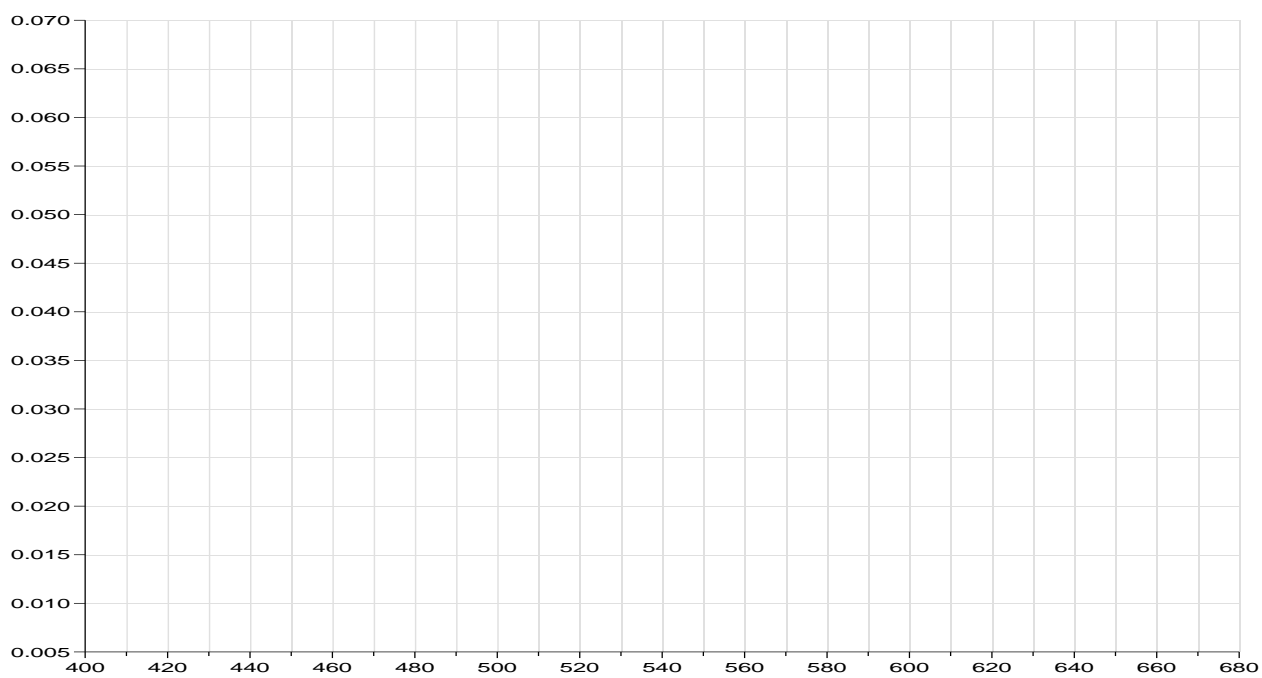


Рисунок 9 – Спектры люминесценции комплексного соединения  $Tb^{3+}$  с 4– Метилтетрафтортетрафторбензойной кислотой.

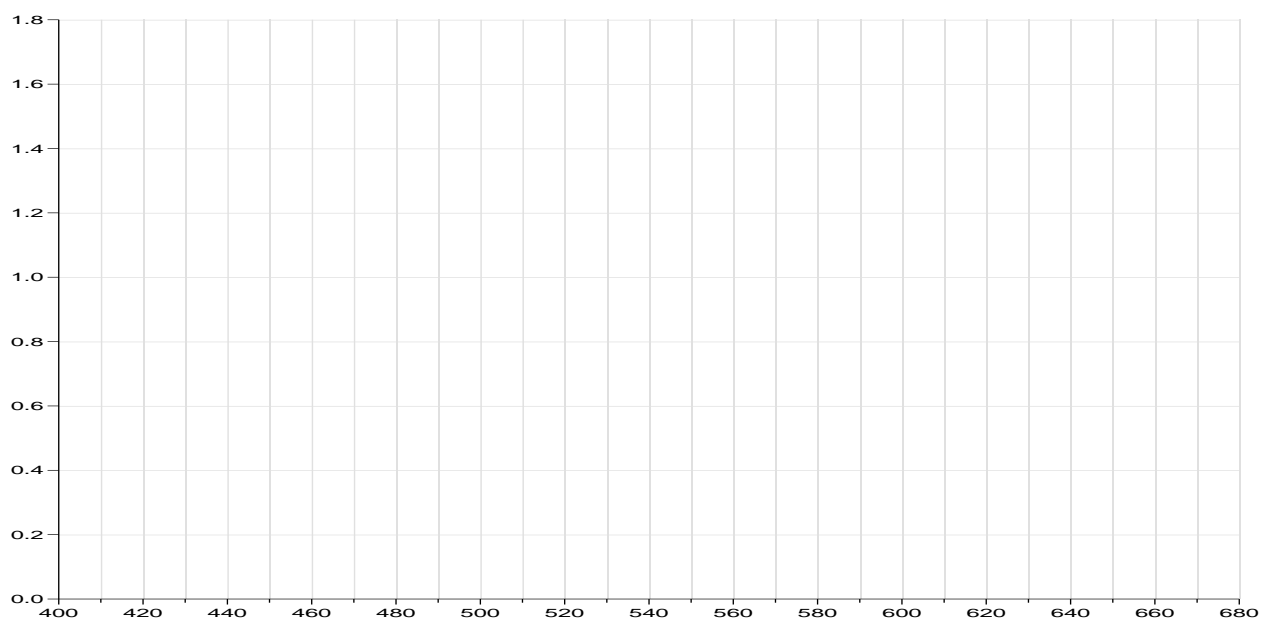


Рисунок 10 – Спектры люминесценции комплексного соединения  $Tb^{3+}$  с пентафторфенилуксусной кислотой.

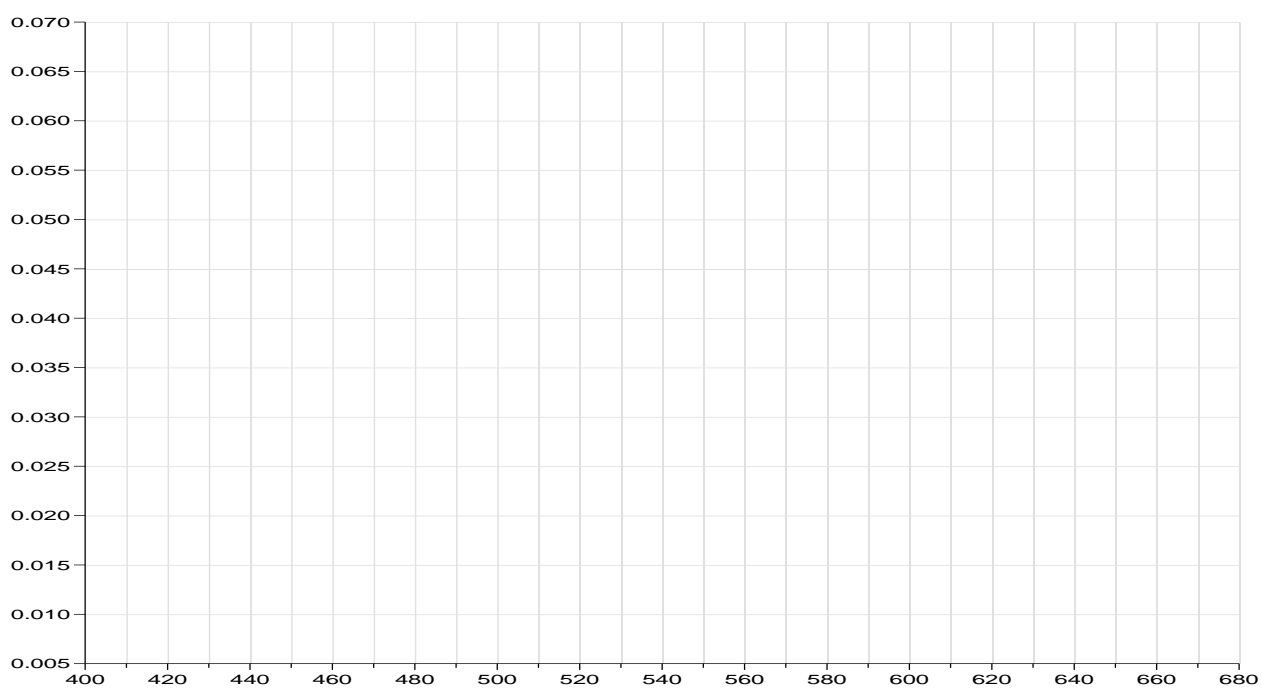


Рисунок 11 – Спектры люминесценции комплексного соединения  $Tb^{3+}$  с 2,3,4,5-Тетрафторбензойной кислотой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Методом электрохимического синтеза получены координационные соединения  $Tb^{3+}$  с различными фторсодержащими ароматическими кислотами;

2) По данным ИК спектров установлено, что координация выбранных лигандов с ионами лантаноидов осуществляется через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы;

3) По данным спектров люминесценции установлено, что интенсивность комплексного соединения  $Tb^{3+}$  с пентафторбензойной кислотой выше, чем с остальными лигандами.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Курс физики. Том III. Оптика, атомная физика, ядерная физика. Путилов К.А., Фабрикант В.А. Курс физики Том III. Оптика, атомная физика, ядерная физика. Москва, 1963 г. - 634 с.
- 2 Назаренко, М. А. Синтез комплексных соединений тербия (III) и гадолиния (III) с карбоновыми кислотами в неводных средах и их физико-химические свойства: канд. Дис. – Краснодар, – 2016. 11–13с.
- 3 Фролов В.Ю. Электрохимический синтез комплексных соединений d- и f-элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами: канд. дис. – Краснодар, – 2001. –12-27 с.
- 4 Гарновский, А.Д. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных 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.
- 5 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.
- 6 Кукушкин В.Ю., Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л.: Наука, 1990. – 260 с.
- 7 Фролов В.Ю., Болотин С.Н., Панюшкин В.Т. Электрохимический синтез комплексных соединений переходных элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 6. – С. 918-923.
- 8 Падалка С.Д. «Синтез и физико-химические свойства комплексных соединений лантаноидов с диметоксибензойными кислотами»: Автореф. канд. дис. Краснодар. – 2011. – С. 124.
- 9 Яцимирский К. Б., Костромина, Н. А., Шека, З. А., Кризе, Е. Е., Ермоленко, В. И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев: «Наукова думка». – 1976. –27 с.



- 10 Тананаев Л.В. Химические свойства соединений редкоземельных элементов, ред. Л. В. Тананаев, М.: «Наука». – 1973. –137 с.
- 11 Спицина Л.И. Координационные соединения редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицина, Л.И. Мартыненко. – М.: Изд-во МГУ, 1974. - 168 с.
- 12 Forsberg J.H. et al. Density functional study of linkage isomerism in dimethyl sulfoxide Ru(III) and Rh(III) complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1973. – V. 10.– P. 195
- 13 Peppard D. F., Blomquist, C. A. A., Horwitz, E. P. Hydrothermal synthesis and structural characterization of three novellanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline // *Journal of Molecular Structure.* – 2004. – № 692. – С. 249-253.
- 14 Бочкарёв Н.К., Калинина Г.С., Органические производные редкоземельных элементов. М.: Наука. – 1989. – 230 с.
- 15 Травень В.Ф. Органическая химия: учебник для вузов; в 2 т. / В.Ф. Травень. М.: «Академкнига». – 2004. – 1158 с.
- 16 Несмеянов А.Н. Начала органической химии; в 2 т. / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. М.: «Химия». – 1970. – 824с.
- 17 Hilder. et al. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2011. – V 217. – С. 76.
- 18 Hong Deng. et al. Supramolecular isomers of lanthanides(III): Synthesis, crystal structures and luminescent properties // *Inorganica Chimica Acta.* – 2008. – V 14. –С. 174-177.
- 19 Yun-Wu Li. et al. New anion-templated 3D heterobimetallic open frameworks based on lanthanide-carboxylate layers and copper pillars // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2008. – V 181. – С. 1485-1491.
- 20 You-Fu Zhou. et al. Blue-greenish photoluminescent Gd(III) complexes with flexible succinate ligand // *Journal of Molecular Structure.* – 2005. – V 743. – С. 21-27.

21 Ping Yang. et al. Ultramicroporous channel lanthanide coordination polymers of 2,5-pyrazinedicarboxylate // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V 14. – C. 202-207.

22 Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo. V.-M. Mukkala. C. Matachescu, J.C. Rodrigues-Ubis, J. Kankare // *J. Lumin.* – 1997. – V. 75. – P. 149.

23 Zolin V.F. Spectroscopy of europium and terbium pyridine-carboxylates / V.F. Zolin, L.N. Puntus, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, R. Szostak // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V.380. – P.279–284.

24 Zolin V.F. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V.380. – P.101–106.

25 Tsaryuk V. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands. / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V. 177. – P. 314–323.

26 Падалка С.Д. «Синтез и физико-химические свойства комплексных соединений лантаноидов с диметоксибензойными кислотами»: Автореф. канд. дис. Краснодар. – 2011. – С. 124.

27 Fan J. Lanthanide complexes with 8-quinolinyloxyacetate (qoa): Synthesis and supramolecular assembly by hydrogen bonds / J. Fan, Zhi-Hong Wang, Zhuo-Fen Huang, Xia Yin, Wei-Guang Zhang // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2010. – V. 13. – P. 659–662.

28 Zhen Y. Synthesis and electroluminescent properties of a novel terbium complex/ Y. Zheng, C. Shi, Q. Lin, C. Guo, H. Zhang// *Synthetic Metals*. - 2000. – V.114. – P. 321–323.

29 Ma D. Bright green organic electroluminescent devices based on a novel thermally stable terbium complex/ D. Ma, D. Wang , B. Li, Z. Hong, Su Lu,

L. Wang, X. Zhao, N. Miriam, N. Takada, Y. Ichino, K. Yase, H. Zhang, X. Jing, F. Wang // *Synthetic Metals*. – 1999. – V.102. – P. 1136–1137.

30 J.-C.G. Bünzli, C. Piguet. Light Conversion: Organized Lanthanide-containing Molecular Systems *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition) // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – 2001. – P. 4465-4476.

31 Уточникова В, Калякина А, Кузьмина Н. Новый подход к осаждению тонких люминесцентных пленок лантаноидных ароматических карбоксилатов // *Неорганическая химия*. - 2012. - С. 4-7.

32 Adriano B. Siqueira., Elias Y. Ionashiro. et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 4-methoxybenzoates of heavier trivalent lanthanides // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 451. – P. 149-155.

33 Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Макромолекулярные карбоксилаты металлов // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – С. 270-315.

34 Galh R. Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide // *Electroanal. Chem*. – 1969. – V. 22. – P. 75.

35 Фролов В. Ю., Болотин С. Н., Панюшкин В. Т. Электрохимический синтез комплексных соединений переходных элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами // *Журнал прикладной химии*. - 2005. - Т. 78. - №6. - С. 918-923.

36 Панюшкин, В.Т. Синтез и исследование комплексных соединений меди (II) с аспарагиновой кислотой, серином и валином. // *Журнал общей химии*. - 2005. - Т. 75. - №4. - С. 541-544.

37 Кукушкин, В.Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука. - 1990. - 260 с.

38 Константинова-Шлезингер М.А. Люминесцентный анализ. М.: Физ-мат литература. - 1961. - 29-35 с.

- 39 Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М.: Московского университета. - 1989. - 48-50 с.
- 40 Петроченкова Н.В. Петухова М.В., Мирочник А.Г. и др. Спектрально-люминесцентные свойства и полимеризационные превращения разнолигандных комплексов Eu(III) и Tb(III) на основе непредельных кислот // Координационная химия. – 2000. – Т. 26. – №5. - С. 396-399.
- 41 Кузьмина Н.П. Координационные соединения РЗЭ (III) как электролюминесцентные материалы// Журнал общей химии. - 2005. – Т. 50. – № 12. – С. 324–356.
- 42 Kido J. Okamoto, Y.. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials, Chem. Rev.– 2002. – V.102. – P. 2357
- 43 Бочкарев М.Н., Витухновский, А.Г., Каткова, М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н. Новгород: «Деком».– 2011.– 300 с.
- 44 Curry R.J. Gillin W.P. Electroluminescence of organolanthanide based organic light emitting diodes // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2001. – V. 5. – P. 481–486.
- 45 Lin Q. et al. Electroluminescent properties of the Tris–(acetylsalicylate)–terbium (Tb(AS)<sub>3</sub>) // Thin Solid Films. – 2001. – V. 396. – P. 191-195.
- 46 Lin Q. et al. Green electroluminescence generated from the thin film based on a soluble lanthanide complex // Synthetic Metals. – 2000. – V. 114. – P. 373-375.
- 47 Reyes R. et al. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer // Thin Solid Films. – 2002. – V. 420. – P. 23–29.
- 48 Xinwen Zhang. et al. Solution-processed white organic light-emitting diodes with mixed-host structures // Journal of Luminescence. – 2012. – V 132. – P. 697-701.

- 49 Егорова А.В. Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантаноидов в биоанализе. Одесса: «Астропринт». – 2008. – 200 с.
- 50 Agarwal R.K. Studies on the effect of various anions and diphenylsulfoxide on the stereochemistry of lanthanide(III) coordination compounds of 4N-(2'-hydroxy-1'-naphthalidene)amino. Antipyrinesemicarbazone // *Transit. MetalChem.* – 2005. – V. 30. – P. 696-705.
- 51 Fan Y.H. et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of new rare-earth ion complexes with unsymmetrical Schiff base ligand // *Russ. J.Coord. Chem.* – 2007. – V. 33. – P. 535-538.
- 52 Zheng J.R. et al. Synthesis, thermodynamic properties and antibacterial activities of lanthanide complexes with 3,5-dimethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline // *Thermochemica Acta.* – 2013. – V. 572. – P. 101–106.
- 53 Chen K. R. et al. Synthesis, Structure, and Antibacterial Properties of Ternary Rare-earth Complexes with o-Methylbenzoic Acid and 1,10-Phenanthroline // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2009. – V. 35.– P. 541– 546.
- 54 Fricker S. P. The therapeutic application of lanthanides // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 524-533.
- 55 De Leon-Rodriguez L.M. et al. Sherry Responsive MRI agents for sensing metabolism in vivo // *Acc. Chem.Res.* – 2009. – V.42. – P. 948-957.
- 56 Chan K.W.Y. Small molecular gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents for diagnostic imaging // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251. – P. 2428-2451.
- 57 Pettinari C. 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, A. Drozdov, S. Troyanov, A. I. Voloshin, N.M. Shavaleev // *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – Issue 7. – P. 1409–1415.
- 58 Pettinary C. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / C.Pettinary, F. Marchetti, R. Pettinary // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 2909–2945.

59 Шульгин В.Ф. 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, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // ЖНХ. –2012. – Т. 57. – №3. – С. 476–483.

60 Burroughes J.H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes, D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey // Nature 1990. –V.347. – №6293. – P. 539–541.

61 Мешкова С.Б. ИК-люминесценция комплексных соединений неодима(III) и иттербия(III) с ацилпиразолонами в растворах / С.Б. Мешкова, В.С. Матийчук, М.А. Потопнык, З.М. Топилова, В.П. Городнюк, К.Н. Оленич, И.В. Больбот // Журнал неорг. химии. – 2011. – Т. 56. – №6. – С. 955–961.

62 Pomogailo A.D., Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers / A.D. Pomogailo, V.S. Savosyanov. – Praga: «Voca Raton». – 1994. – 164 p.

63 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.

64 Мирочник А.Г. Влияние температуры на флуоресцентные свойства солей непредельных кислот  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и полимеров на их основе / А.Г. Мирочник, Н.В. Петроченкова, В.Е. Карасев // Высокомолекулярные соединения. – 1999. – Т. 41 А. – №10. – С. 1642-1646.

65 Петроченкова Н.В. Синтез, спектрально-люминесцентные и полимеризационные свойства акрилатодибензоилметаната  $\text{Eu}(\text{III})$  / Н.В. Петроченкова, М.В. Петухова, А.Г. Мирочник, В.Е. Карасев // Координационная химия. 2001. – Т. 27. – №9. –С. 717–720.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А ИК-спектры полученных комплексных соединений

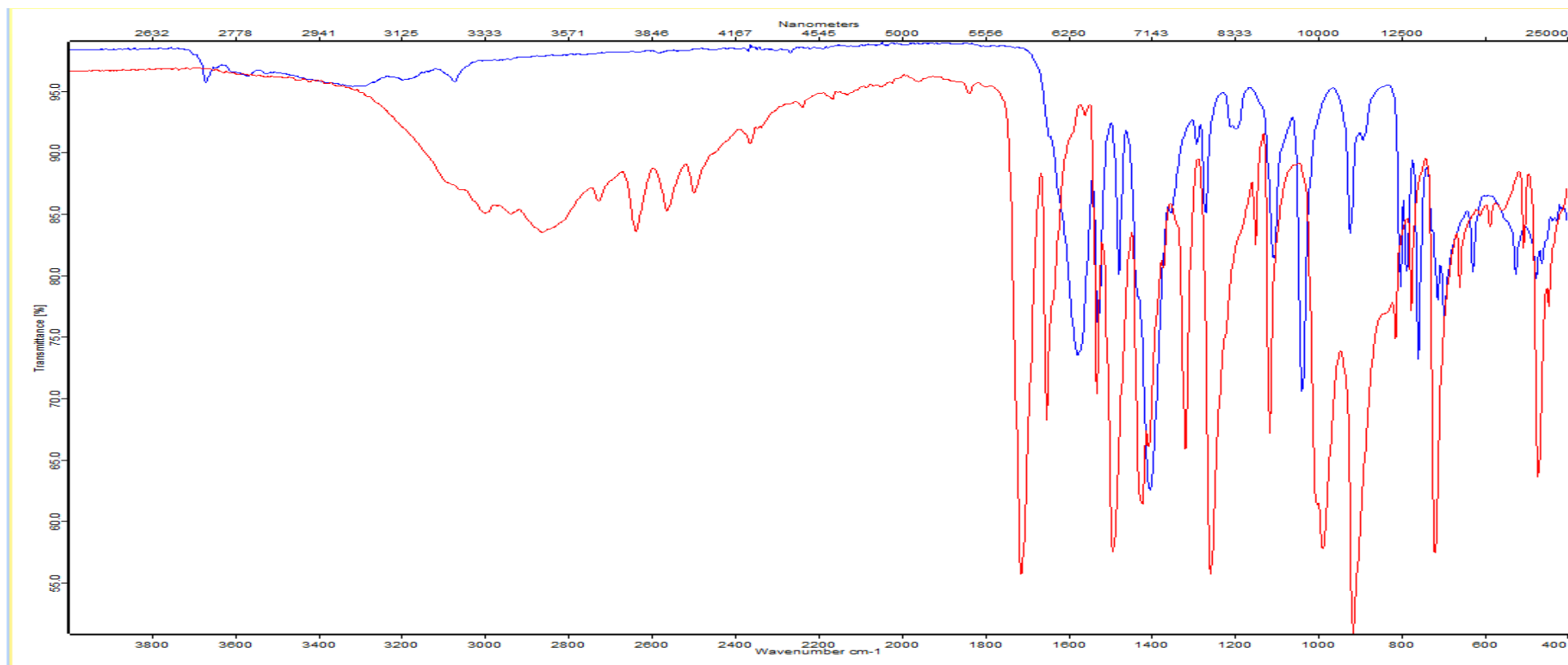


Рисунок А 1– ИК–спектр Пентафторбензойной кислоты и ИК – комплексного соединения Tb<sup>+3</sup> с пентафторбензойной кислотой

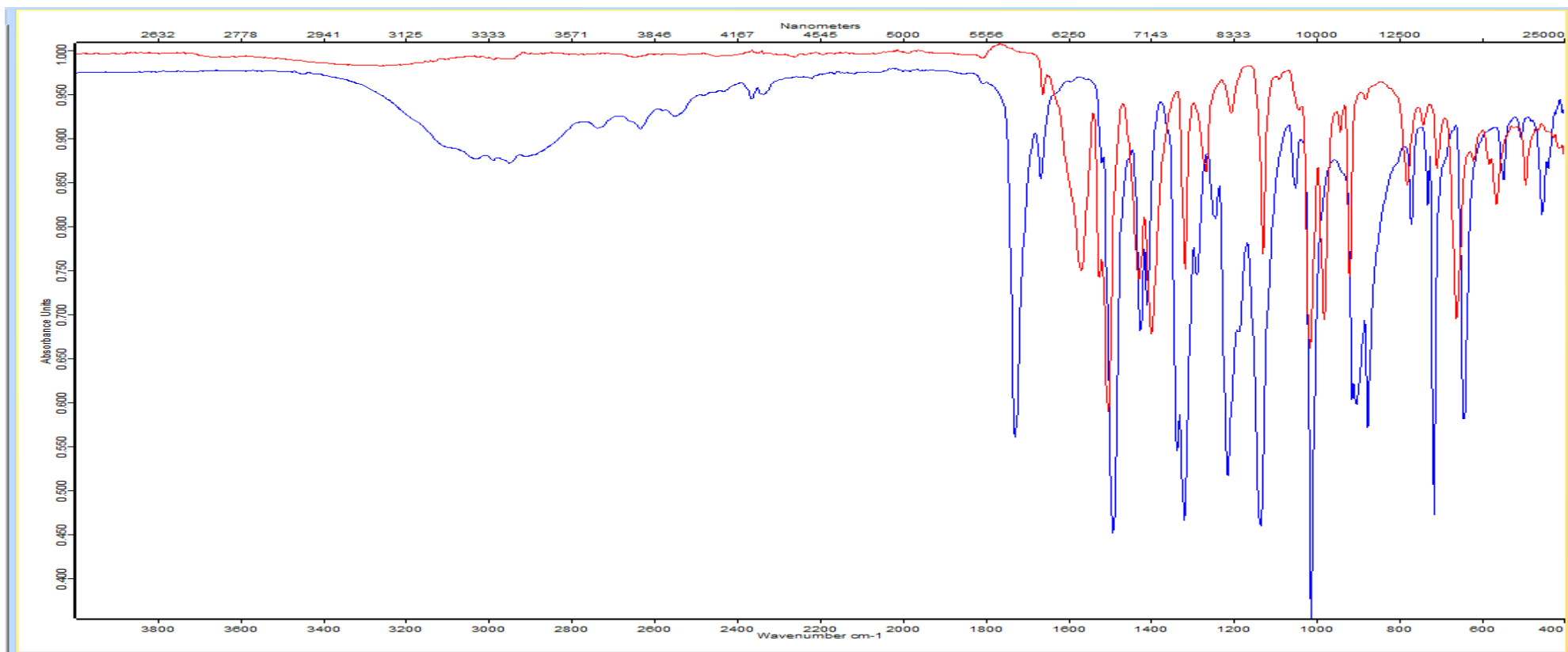


Рисунок А 2 – ИК–спектр 2,3,5,6-Тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусная кислоты и ИК – комплексного соединения  $Tb^{+3}$  с 2,3,5,6-Тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусная кислоты



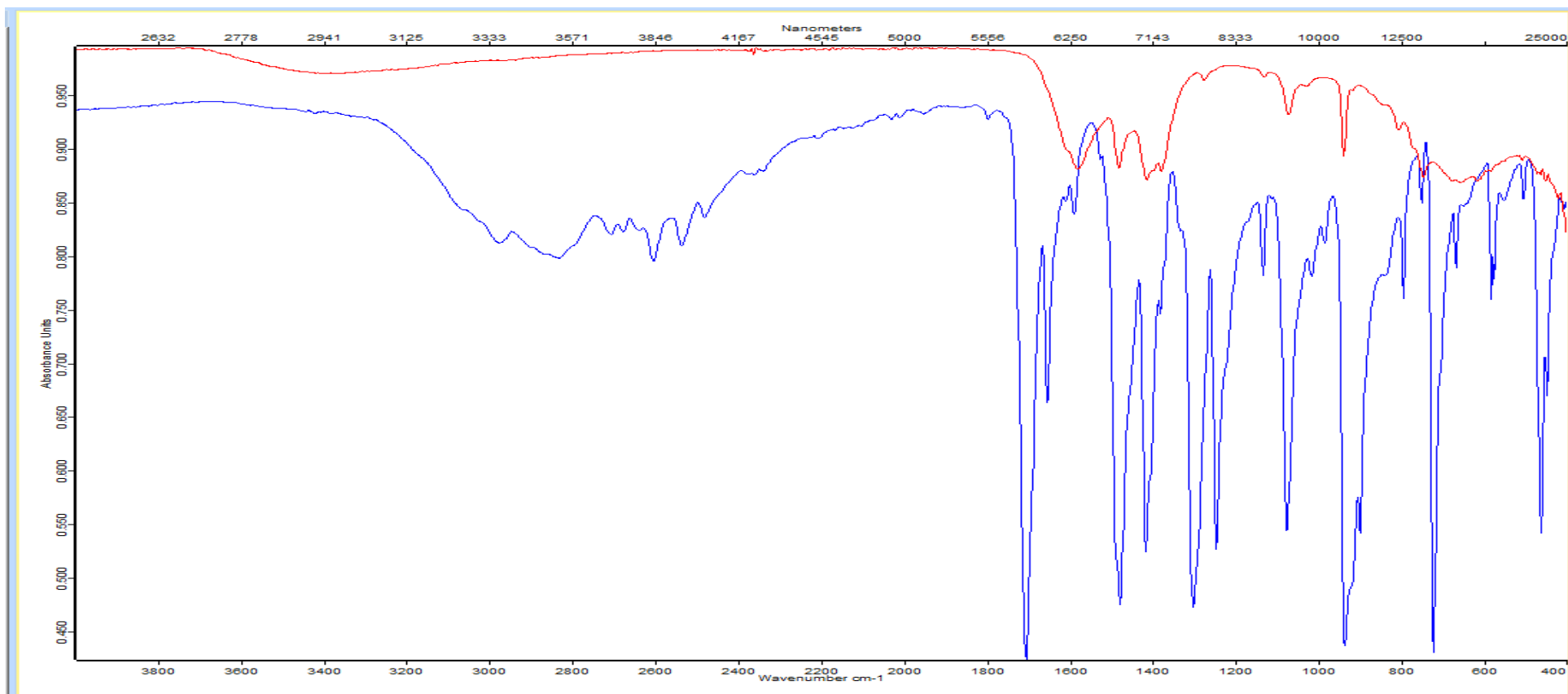


Рисунок А 3 – ИК–спектр 4– Метилтетрафтортетрафторбензойная кислоты  
и ИК – комплексного соединения Tb<sup>+3</sup> с – Метилтетрафтортетрафторбензойная кислоты

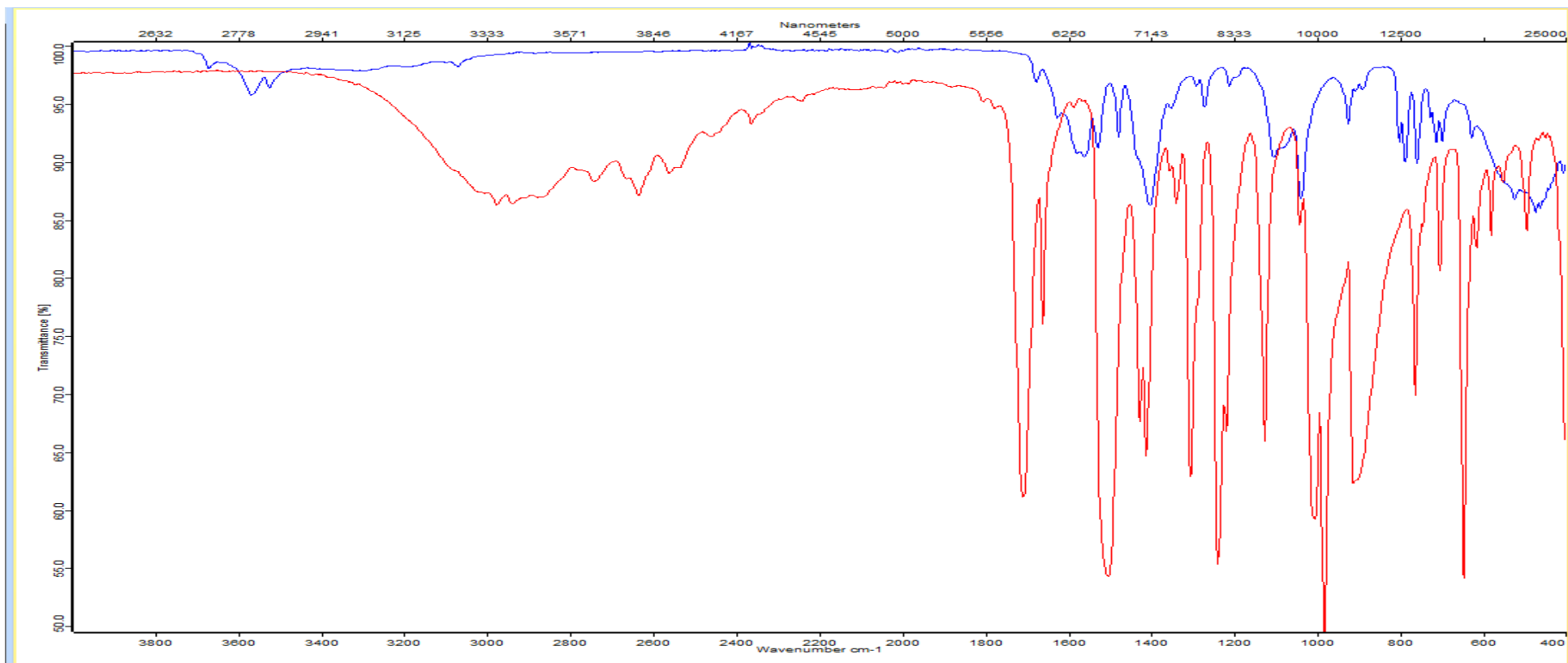


Рисунок А 4 – ИК–спектр Пентафторфенилуксусная кислота  
и ИК – комплексного соединения Tb<sup>+3</sup> с Пентафторфенилуксусная кислота

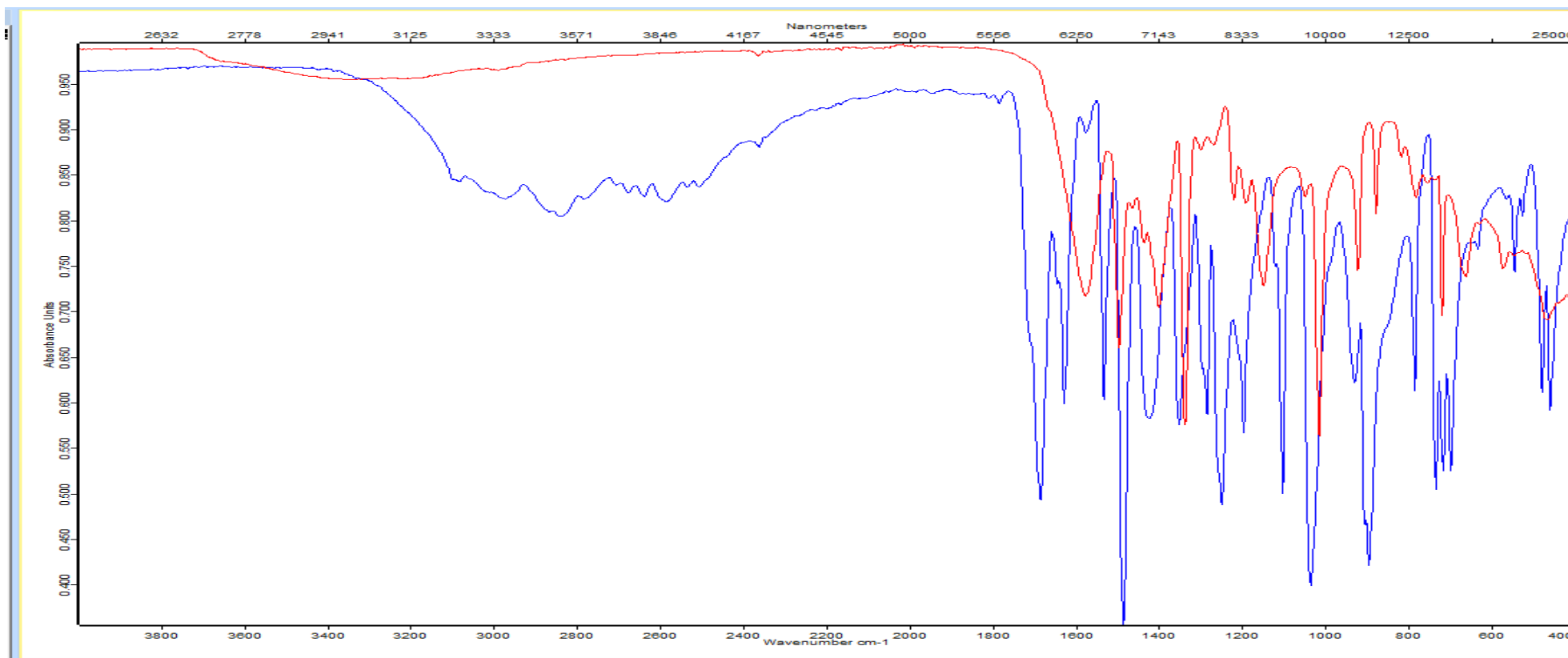


Рисунок А 5 – ИК–спектр 2,3,4,5-Тetraфторбензойная кислота  
и ИК – комплексного соединения  $Tb^{+3}$  с 2,3,4,5-Тetraфторбензойная кислота