

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2020 г. М. А. Назаренко^а, А. И. Офлиди^{а,*}, А. А. Николаев^а,
В. Т. Панюшкин^а, М. А. Магомадова^б

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

^б Чеченский государственный университет, Грозный, 364024 Россия

*e-mail: oflidi@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2020 г.

После доработки 26 июня 2020 г.

Принято к печати 6 июля 2020 г.

Методом электрохимического синтеза получены новые координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с алкоксибензойными кислотами и 1,10-фенантролином. Строение и свойства полученных соединений исследованы методами ИК и люминесцентной спектроскопии, а также термогравиметрии. Разнолигандные комплексы тербия(III) термостабильны до 250–300°C, что позволяет их использовать при термическом вакуумном напылении для изготовления электролюминесцентных устройств. Определены триплетные уровни лигандов и установлено влияние нейтрального лиганда на люминесцентные свойства комплексов тербия(III).

Ключевые слова: лантаниды, алкоксибензойные кислоты, 1,10-фенантролин, комплексные соединения, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X20110153

В последнее время разрабатываются люминесцентные материалы на основе координационных соединений лантаноидов, что связано с возможностями их широкого практического использования в различных областях науки и техники [1–4]. Варьируя структуру и состав лигандов, можно добиться оптимальных практических свойств комплексных соединений [3, 4]. Введение нейтральных лигандов (1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридина [5, 6]) позволяет заполнить координационную сферу металла-комплексообразователя и придать координационному соединению полезные свойства.

Классическими химическими методами синтеза координационных соединений, основанными на реакциях ионного обмена, не всегда удается получить вещества, полностью соответствующие предъявляемым к ним требованиям из-за возможных процессов гидролиза, гидратации и загрязнения побочными продуктами реакции. Метод

электрохимического синтеза лишен данных недостатков и позволяет проводить синтез в одну стадию, получать соединения, не содержащие посторонних ионов, а также варьировать состав получаемого вещества и направление синтеза [7–9]. Метод электрохимического синтеза относится к прямому синтезу, суть которого состоит в образовании координационной сферы за счет окисления металлов и лигандов [10, 11].

Нами получены и охарактеризованы различными физико-химическими методами координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой **1**, 3,4-дизетоксибензойной кислотой **2** и 1,10-фенантролином **3**. Изучена люминесценция новых комплексов и влияние на нее нейтрального лиганда.

Сравнение ИК спектров полученных координационных соединений и ароматических карбоновых кислот **1**, **2** (табл. 1) показало, что кислоты в коор-

Таблица 1. Отнесение характеристичных полос поглощения функциональных групп в ИК спектрах (см^{-1}) 2,5-диметокси- (**1**) и 3,4-диэтоксibenзойной (**2**) кислот и их соединений с Tb^{3+} (Gd^{3+})

Отнесение	1 (2,5-dmbzH)	$\text{Ln}(2,5\text{-dmbz})_3$	2 (3,4-debzH)	$\text{Ln}(3,4\text{-debz})_3$
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1730.0	–	1679.9	–
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	–	1525.6	–	1519.8
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	–	1423.4	–	1427.3
$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	–	102.2	–	91.7
$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ar}}^n\text{-O-C}_{\text{alk}})$	1010.6 (1080.1) ($n = 2$), 1041.5 ($n = 5$)	1020.3 пл (1095.5) ($n = 2$), 1307.7 ($n = 5$)	1037.7 ($n = 3, 4$)	1033.8 ($n = 3, 4$)
$\Delta\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ar}}^2\text{-O-C}_{\text{alk}})$		9.7 (15.4)		–
$\delta(\text{COO}^-)$	–	813.9, 740.6	–	796.6, 777.3

динационных соединениях с металлом находятся в ионизированной форме, так как появляются полосы поглощения асимметричных и симметричных колебаний карбоксилата в области 1525–1520 и 1424 см^{-1} соответственно и исчезают полосы поглощения при 1680 и 1730 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ неионизированной карбоксильной группы. Косвенным доказательством координации кислоты **1** может служить небольшое изменение волновых чисел полос в области 1100–975 см^{-1} , соответствующих валентным асимметричным колебаниям связей $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{alk}}$ в положении 2. В свободной кислоте **1** кислород эфирной связи образует водородную связь с протоном гидроксильной группы, что приводит к расщеплению полосы поглощения, соответствующей колебаниям связей C-O-C . Подобных эффектов не наблюдается в спектре 3,4-диэтоксibenзойной кислоты **2**, что объясняется удаленностью эфирных групп от карбоксильной. Образование водородной связи подтверждается значительным смещением валентных колебаний $\nu\text{C}=\text{O}$ в область больших значений в спектре 2,5-диметоксибензойной кислоты **1** по сравнению с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой **2**.

Еще одно доказательство координации кислот – исчезновение полосы валентных колебаний группы OH в области 3275–3100 см^{-1} . Наблюдаемая широкая полоса в спектре координационного соединения в области 3650–3250 см^{-1} , вероятнее всего, соответствует валентным колебаниям координированной или сорбированной воды. В области 400–425 см^{-1} ИК спектров всех координационных соединений присутствует полоса связи Ln-O .

По ИК спектрам можно определить тип координации карбоновых кислот [12, 13]. Первый

критерий – разница волновых чисел валентных симметричных и асимметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы. Эта разница составляет 102 см^{-1} для координационных соединений с 2,5-диметоксибензойной кислотой **1** и 92 см^{-1} для соединений с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой **2**, что свидетельствует о бидентатном хелатном типе координации [$\Delta\nu(\text{COO}^-) < 105 \text{ см}^{-1}$]. Согласно второму критерию, число полос в области деформационных колебаний депротонированной карбоксильной группы (920–720 см^{-1}) в ИК спектрах исследуемых координационных соединений меньше трех, а также отсутствует интенсивная полоса $\pi(\text{COO}^-)$ при 540 см^{-1} , что подтверждает бидентатную координацию [10].

При переходе от диалкоксибензоатов лантанидов к разнолигандным комплексам в ИК спектрах можно наблюдать появление дополнительных полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ (серия полос в области 1660–1545 см^{-1}) и внеплоскостным деформационным колебаниям связей C-N в ароматических циклах (870–820 см^{-1} для атомов углеродного кольца и 740–700 см^{-1} для атомов гетероциклов) [14, 15]. Смещение этих полос в спектре комплекса по сравнению со спектром чистого 1,10-фенантролина (1675–1525, 890 – 800 и 785–715 см^{-1}) указывает на координацию фенантролина к иону лантанида. В пользу этого утверждения косвенно свидетельствует исчезновение широких полос валентных колебаний связей N-N в области 3600–3100 см^{-1} (вероятно, в чистом виде фенантролин находится в протонированной форме).

В спектрах разнолигандных комплексов отсутствует широкая полоса связи O-H , что указыва-

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа для соединений Tb³⁺ с алкоксибензойными кислотами

Соединение	Температурный диапазон, °С	Найденная потеря массы, %	Предполагаемая отщепляющаяся часть	Рассчитанная потеря массы, %
Tb ₂ (2,5-dmbz) ₆ Phen	250–327	32.29	3-2,5-dmbz	34.28
	327–403	9.18	Phen	11.43
	403–550	34.42	3-2,5-dmbz	34.28
Tb ₂ (3,4-debz) ₆ Phen ₄	293–428	49.84	2-3,4-debz	18.24
	428–607	30.34	4-Phen	31.42
			4-3,4-debz	36.48

ет на заполнение координационной сферы ионов лантаноидов и на отсутствие координации воды в качестве дополнительного лиганда.

Для разнолигандных комплексных соединений тербия были записаны термогравиметрические кривые их разложения. Комплексы устойчивы до 250–300 °С и начинают плавиться перед разложением. Это открывает возможность нанесения люминесцентных пленок методом вакуумной возгонки.

Расчетная массовая доля металла – 20.18% в комплексе тербия(III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой и 1,10-фенантролином и 13.96% в комплексе тербия(III) с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой и 1,10-фенантролином. Эти данные с учетом склонности карбоксилатов лантаноидов к образованию димерных структур [16, 17] позволяют предположить следующий состав комплексов: Tb₂(2,5-dmbz)₆Phen и Tb₂(3,4-debz)₆Phen₄.

Предполагаемый состав комплексов косвенно подтверждается формой термогравиметрических кривых. Кривая комплекса Tb₂(2,5-dmbz)₆Phen включает три этапа потери массы, каждый из которых с высокой точностью соответствует потере определенных структурных частей комплекса. На кривой ТГ комплекса Tb₂(3,4-debz)₆Phen₄ наблюдаются 2 этапа потери массы, однако анализ кривой ДСК показывает, что первый этап разделяется на два. Соотнесение наблюдаемых этапов потери массы и предполагаемых структурных элементов, отщепляемых на каждом этапе, представлено в табл. 2. Небольшие (2–3%) различия в рассчитанных и найденных значениях объясняются недостаточно точным определением границ этапов потери массы, а также увеличением массы остатка за счет соединения металла с кислородом воздуха.

Исследуемые соединения тербия(III) люминесцируют в видимой области (зеленое свечение) при

комнатной температуре и имеют полосы испускания, соответствующие энергетическим переходам иона Tb³⁺: ⁵D₄→⁷F₆ (490 нм, 20410 см⁻¹), ⁵D₄→⁷F₅ (545 нм, 18350 см⁻¹), ⁵D₄→⁷F₄ (585 нм, 17150 см⁻¹), ⁵D₄→⁷F₃ (620 нм, 16130 см⁻¹).

Для соединений Gd³⁺ с алкоксибензойными кислотами **1**, **2** были записаны спектры люминесценции при температуре жидкого азота (77 К) с целью максимального нивелирования теплового тушения фосфоресценции. По максимумам полос испускания были определены триплетные уровни алкоксибензойных кислот **1**, **2**. Экспериментальное определение триплетных уровней лигандов проводили с целью установления их фотофизических свойств и прогнозирования эффективности люминесценции комплексов с другими ионами лантанидов [18, 19]. Триплетные уровни для 2,5-диметоксибензойной кислоты **1** – 19646 см⁻¹, для 3,4-диэтоксibenзойной кислоты **2** – 22989 см⁻¹.

Для того чтобы в комплексных соединениях тербия(III) наблюдалась интенсивная люминесценция, необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда располагался на 1500–4000 см⁻¹ выше резонансного уровня иона Tb³⁺ (20500 см⁻¹) [20]. При более высоких значениях перенос энергии становится неэффективным из-за малой вероятности перехода электронов, а при более низких значениях вследствие теплового колебания молекул будет возрастать обратный перенос части энергии на молекулу лиганда. Триплетный уровень 2,5-диметоксибензойной кислоты **1** расположен ниже резонансного уровня тербия(III), однако у соответствующего координационного соединения наблюдается люминесценция иона металла, что, вероятнее всего, объясняется переносом энергии непосредственно с синглетного уровня лиганда [21].

Введение 1,10-фенантролина в диалкоксибензоаты лантанидов в качестве нейтрального лиган-

Таблица 3. Некоторые характеристики люминесценции координационных соединений Tb³⁺ с диалкоксибензойными кислотами **1**, **2** и фенантролином

Координационное соединение	$\tau_{\text{люм}}$, мкс	$I_{\text{отн}}^a$
Tb(2,5-dmbz) ₃	740	0.80
Tb ₂ (2,5-dmbz) ₆ Phen	860	0.99
Tb(3,4-debz) ₃	860	1.04
Tb ₂ (3,4-debz) ₆ Phen ₄	260	0.69

^a Интегральные интенсивности приведены относительно бензоата тербия(III).

да оказывает различное влияние на интенсивность люминесценции соединений: интенсивность люминесценции 2,5-диметоксибензоата тербия повышается, а 3,4-диэтоксибензоата тербия, напротив, заметно снижается.

Данные о кинетике люминесценции позволяют объяснить наблюдаемые эффекты. При переходе от 2,5-диметоксибензоата тербия(III) к его комплексу с фенантролином форма кривой практически не изменяется, а время люминесценции (время снижения интенсивности свечения в *e* раз) увеличивается (~120 мкс). Следовательно, механизм люминесценции комплекса с появлением дополнительного лиганда мало изменяется, лишь появляется дополнительная антенна в виде молекулы 1,10-фенантролина.

В кинетике люминесценции 3,4-диэтоксибензоата тербия(III) и его комплекса с 1,10-фенантролином гораздо больше различий. Кардинально изменяются как время люминесценции (снижается примерно в 3 раза), так и форма кривой. Вероятнее всего, фенантролин поглощает большую часть энергии возбуждения, не передавая ее на ион металла, который получает энергию только от короткоживущих состояний. В табл. 3 приведены значения интегральных интенсивностей и времени люминесценции комплексов тербия(III).

В координационных соединениях тербия(III) и гадолиния(III) с 2,5-диметокси- и 3,4-диэтоксибензойными кислотами по данным ИК спектров установлен бидентатный способ координации группы COO⁻ с ионом металла. По данным термогравиметрии разнолигандных комплексов тербия(III) с 2,5-диметокси- и 3,4-диэтоксибензойными кислотами и 1,10-фенантролином установлены их состав Tb₂(2,5-dmbz)₆Phen и Tb₂(3,4-debz)₆Phen₄ и термическая устойчивость. Полученные ком-

плексы можно рекомендовать для термического вакуумного напыления с целью применения в тонкопленочных материалах. Спектры регистрации и кинетики люминесценции позволили установить триплетные уровни лигандов и предположить механизм переноса энергии с лиганда на ион тербия(III), а также роль 1,10-фенантролина в этих процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимический синтез координационных соединений лантанидов проводили методом растворимого анода [22]. Схема установки для проведения синтеза координационных соединений включает электрохимическую ячейку [7], источник постоянного тока, кулонометр, амперметр, вольтметр. В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовали обезвоженный ацетонитрил (ЧДА). Продолжительность синтеза определяли, исходя из начальной концентрации лигандов (0.05–0.015 моль/л), по закону Фарадея оно составляла от 2 до 3 ч. Синтез проводили в инертной атмосфере в герметичной системе. Выпавший после окончания электрохимического синтеза белый осадок разнолигандного комплекса отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили в вакуумной печи при 30–50°C.

Растворимые диалкоксибензоаты лантанидов выделяли высаливанием смесью толуола и хлороформа. Белый осадок диалкоксибензоата лантанида отфильтровывали и сушили до постоянной массы.

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

Оценку интенсивности люминесценции координационных соединений тербия(III) проводили относительно стандарта – безводного бензоата тербия, полученного ранее, интегральная интенсивность которого была принята за 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-43-233003р_мол_а) и Администрации Краснодарского края.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zolin V.F., Puntus L.N., Tsaryuk V.I., Kudryashova V.A., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Szostak R. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 380. N 1–2. P. 279. doi 10.1016/j.jallcom.2004.03.055
2. Wang Z.-M., Van de Burgt L.J., Choppin G.R. // *Inorg. Chim. Acta.* 1999. Vol. 293. N 2. P. 167. doi 10.1016/S0020-1693(99)00234-0
3. Zolin V.F. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 380. N 1–2. P. 101. doi 10.1016/j.jallcom.2004.03.006
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // *Усп. хим.* 2005. Т. 74. С. 1193; Каткова М.А., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. doi 10.1070/RC2005v074n12ABEH002481
5. Tsaryuk V., Zhuravlev K., Zolin V., Gawryszewska P., Legendziewicz J., Kudryashova V., Pekareva I. // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 2006. Vol. 177. N 2–3. P. 314. doi 10.1016/j.jphotochem.2005.06.011
6. Tsaryuk V., Zolin V., Zhuravlev K., Kudryashova V., Legendziewicz J., Szostak R. // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 451. N 1–2. P. 153. doi 10.1016/j.jallcom.2007.04.126
7. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 833; Nazarenko M.A., Ofliidi A.I., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 5. P. 1022. doi 10.1134/S1070363217050218
8. Panyushkin V.T., Kolokolov F.A., Ofliidi A.I., Nazarenko M.A. // *Handbook of Ecomaterials.* 2019. Vol. 3. P. 1615. doi 10.1007/978-3-319-68255-6_42
9. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 3. С. 405; Nazarenko M.A., Ofliidi A.I., Panyushkin V.T. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 3. P. 434. doi 10.1134/S1070363219030113
10. Rodriguez A., Garcia-Vázquez J.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 303. P. 42. doi 10.1016/j.ccr.2015.05.006
11. *Direct Synthesis of Metal Complexes* / Ed. B. Kharisov. Mexico: Elsevier, 2018. 468 p.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* Hoboken: Wiley, 2009. P. 64.
13. Deacon G.B., Phillips R.J. // *Coord. Chem. Rev.* 1980. Vol. 33. N 3. P. 227. doi 10.1016/S0010-8545(00)80455-5
14. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Задорожная А.Н., Лифар Л.И. // *Коорд. хим.* 2001. Т. 27. № 7. С. 551; Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Zadorozhnaya A.N., Lifar L.I. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2001 Vol. 27. P. 516. doi 10.1023/A:1011349918468
15. Беллами Л.Дж. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: ИЛ, 1963. С. 398.
16. Costes J.-P., Clemente-Juan J.M., Dahan F., Nicodeme F., Verelst M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. N 2. P. 323. doi /1521-3773(20020118)41:2<323:AID-ANIE323>3.0.CO;2-9
17. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 187. doi 10.1039/B905604C
18. Meshkova S.B. // *J. Fluorescence.* 2000. Vol. 10. N 4. P. 333. doi 10.1023/A:1009418227641
19. Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H., Lezhnina M.M. // *Z. Photochem. Photobiol. (A).* 2009. Vol. 202. P. 10. doi 10.1016/j.jphotochem.2008.10.026
20. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubiz J.C., Kankare J. // *J. Luminescence.* 1997. Vol. 75. N 149. P. 149. doi 10.1016/S0022-2313(97)00113-0
21. Kleinerman M. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51. N 6. P. 2370. doi 10.1063/1.1672355
22. Фролов В.Ю., Офлиди А.И., Шестакин А.Н., Панюшкин В.Т., Болотин С.И. // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 602; Frolov V.Yu., Ofliidi A.I., Bolotin S.N., Shestavin A.I., Panyushkin V.T. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. N 4. P. 639. doi 10.1134/S1070427208040137

Synthesis and Physico-Chemical Properties of Terbium(III) and Gadolinium(III) Coordination Compounds with Some Alkyloxybenzoic Acids

M. A. Nazarenko^a, A. I. Oflidi^{a,*}, A. A. Nikolaev^a, V. T. Panyushkin^a, and M. A. Magomadova^b

^a *Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

^b *Chechen State University, Grozny, 364024 Russia*

**e-mail: oflidi@mail.ru*

Received June 26, 2020; revised June 26, 2020; accepted July 6, 2020

New coordination compounds of terbium(III) and gadolinium(III) with alkoxybenzoic acids and 1,10-phenanthroline were obtained by the electrochemical synthesis method. Structure and some properties of the compounds obtained were studied by IR and luminescence spectroscopy, as well as thermogravimetry. Mixed-ligand complexes of terbium(III) are thermally stable up to 250–300°C, which allows them to be used in thermal vacuum deposition for production of electroluminescent devices. The triplet levels of the ligands were determined and the effect of the neutral ligand on the luminescent properties of terbium(III) coordination compounds was established.

Keywords: lanthanides, alkoxybenzoic acids, 1,10-phenanthroline, complex compounds, luminescence