

## **Электрохимический синтез безводных люминесцирующих комплексных соединений Tb<sup>3+</sup> с некоторыми фторсодержащими ароматическими карбоновыми кислотами**

*А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, С.Л. Кузнецова*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»,  
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: [oflidi@mail.ru](mailto:oflidi@mail.ru)*

**Аннотация:** Осуществлён электрохимический синтез безводных комплексных соединений тербия(III) с фторсодержащими ароматическими карбоновыми кислотами состава TbL<sub>3</sub>. Методом ИК спектроскопии изучена структура координационного узла полученных комплексных соединений, установлено, что используемые лиганды координируются с ионами Tb<sup>3+</sup> бидентатно. Изучены люминесцентные свойства полученных соединений, показано, что наибольшей эффективностью люминесценции обладает комплексное соединение тербия(III) с пентафторбензойной кислотой.

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, комплексные соединения, фторсодержащие ароматические карбоновые кислоты, люминесценция.

Ранее [1] нами было показано, что анодное растворение d-металлов в растворах различных органических веществ в ряде случаев сопровождается образованием координационных соединений. Метод анодного синтеза является перспективным методом, позволяющим получать вещества, иногда отличные по составу и свойствам от химически синтезированных. В особенности интересно, что электрохимическим синтезом удаётся получить безводные координационные соединения, что представляет большой практический

интерес, например, при изучении координационных соединений 4f-элементов (лантаноидов) – перспективных люминофоров [2]. Известно [2], что присутствие молекул воды в координационной сфере лантаноидов существенно гасит люминесценцию и снижает термостабильность люминофоров.

Целью настоящей работы является электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) с фторсодержащими ароматическими карбоновыми кислотами, изучение их строения и люминесцентных свойств.

**Электрохимический синтез.** Для достижения максимальной эффективности процесса синтеза необходимо было определить оптимальные условия и параметры синтеза: состав электролитной системы, подаваемое напряжение, силу тока, плотность тока, температуру, выход по току. В работе детально не исследовались вольтамперные характеристики и процессы, происходящие на электродах, так как в работах [3,4] показано, что в неводных растворителях учёт детальной электрохимии не мешает синтезировать индивидуальные комплексы.

Оптимальная плотность тока в ходе синтезов координационных соединений тербия(III) с используемыми лигандами составляла 0,007-0,013 А/см<sup>2</sup>. Для достижения оптимальных значений плотности тока на электрохимическую ячейку подавалось напряжение 5 – 9 В. Выбор данного диапазона рабочей плотности тока связан с тем, что при более низких его значениях существенно падает скорость синтеза, а при высоких значениях плотности тока возможен перегрев раствора, что в свою очередь может привести к протеканию побочных процессов, в результате которых целевой продукт либо разрушается, либо значительным образом загрязняется (например возможна сильная эрозия анода). По этой причине процесс синтеза проводили при комнатной температуре. Для достижения высокой электропроводности раствора, в случае необходимости добавлялся фоновый электролит в соотношении 1/10 от количества используемого лиганда. В качестве фонового электролита использовали перхлорат лития (LiClO<sub>4</sub>), являющийся инертным в выбранных нами условиях.

В ходе синтеза комплексов на аноде происходила адгезия образовавшегося малорастворимого комплексного соединения, что приводило к пассивации анода. Происходило повышение электрического сопротивления системы, приводящее к снижению общей электропроводности. Следствием этого являлось снижение плотности тока почти до нулевого значения, из-за чего процесс синтеза существенно замедлялся. Для решения данных проблем электрохимическая ячейка подвергалась в ходе синтеза ультразвуковой обработке, благодаря чему происходило значительное снижение пассивации анода и стабилизация процессов синтеза.

**ИК-спектроскопия.** Сравнение ИК-спектров полученных координационных соединений и исходных ароматических карбоновых кислот, показало, что последние в комплексах находятся в ионизированной форме, так как появляются полосы поглощения ассиметричных и симметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы в области  $1650-1510\text{ см}^{-1}$  и  $1440-1370\text{ см}^{-1}$  соответственно и исчезают полосы поглощения в области  $1665-1700\text{ см}^{-1}$  относящиеся к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы.

Результаты сравнения значений  $\nu(\text{COO}^-)$  для комплексных соединений  $\text{Tb}^{3+}$  показали, что разница между ассиметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы  $\nu(\text{COO}^-)$  меньше  $220\text{ см}^{-1}$  что говорит о её бидентатной координации в большинстве полученных комплексных соединений.

**Люминесценция координационных соединений.** Полученные комплексные соединения тербия (III) обладают люминесцентными свойствами (рисунок 1), характерными для иона  $\text{Tb}^{3+}$  (зеленое свечение). При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем переходе энергии возбужденного состояния с органического лиганда на ион  $\text{Tb}^{3+}$ . В спектрах фотолюминесценции наблюдаются характерные для

иона  $Tb^{3+}$  полосы испускания:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (490 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (545 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (585 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (650 нм).

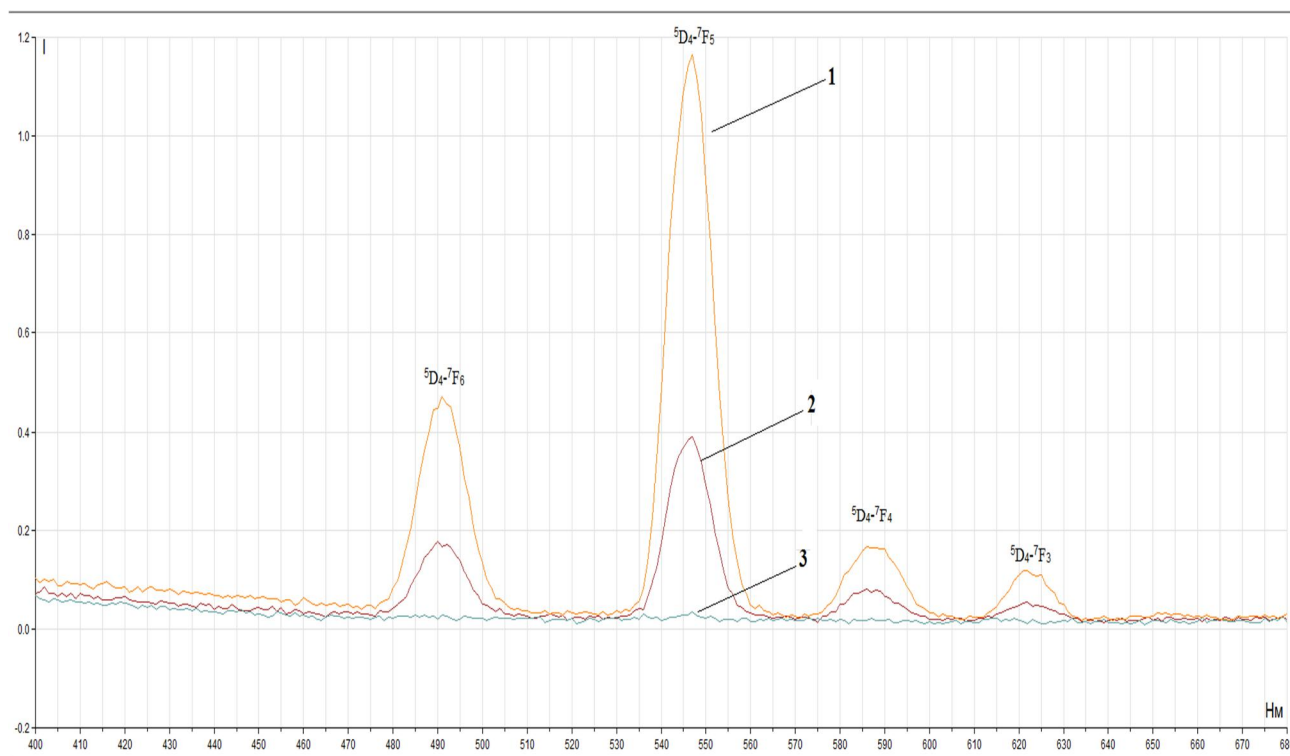


Рисунок 1 – Спектры люминесценции комплексных соединений (1 – комплекс  $Tb^{3+}$  с пентафторбензойной кислотой, 2 – комплекс  $Tb^{3+}$  с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой, 3 – комплекс  $Tb^{3+}$  с 4-метилтетрафторбензойной кислотой).

Обнаружено, что наибольшей эффективностью люминесценции обладает комплексное соединение с тербия(III) с пентафторбензойной кислотой, что делает его перспективным люминесцентным материалом. При этом преимущественно происходит перенос энергии с возбуждённого триплетного уровня лиганда на резонансный уровень иона тербия(III) без фосфоресценции органической части комплексного соединения.

## Экспериментальная часть

В работе использовались – тербий металлический в пластинах (чистота – 99,9%), ароматические бензойные кислоты: пентафторбензойная кислота х.ч., 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота х.ч., 4-метилтетрафторбензойная кислота х.ч.

*Прямой электрохимический синтез* комплексных соединений осуществлялся методом растворимого анода с использованием источника постоянного тока в двухэлектродной ячейке.

Ячейка (рисунок 2) состоит из стеклянного реактора с плотно пришлифованной крышкой, в которой располагаются электроды – тербиевый анод и платиновый катод, на дно ячейки помещен якорь магнитной мешалки для постоянного перемешивания раствора.

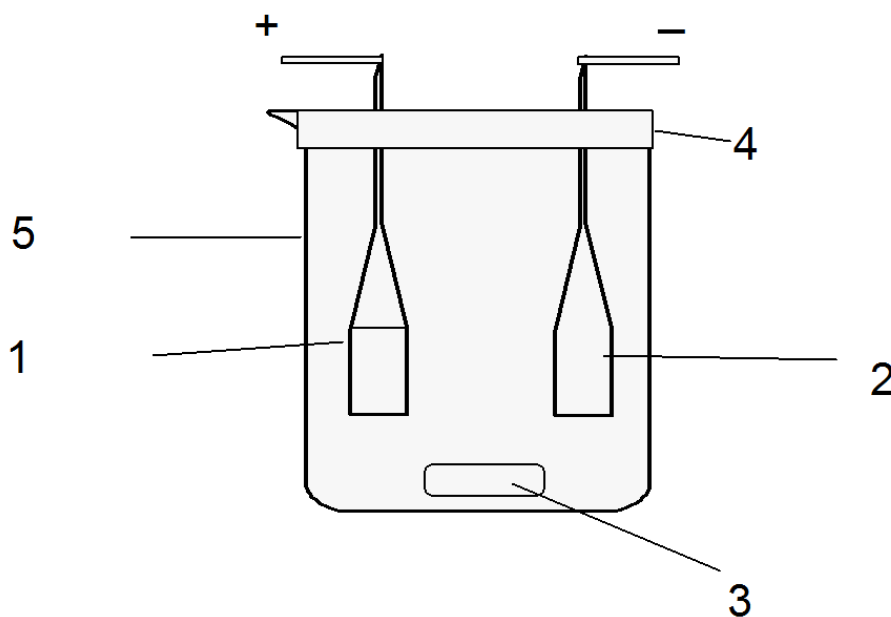


Рисунок 2 - Принципиальная схема электролитической ячейки: 1. Анод – рабочий электрод; 2. Катод – вспомогательный электрод; 3. Якорь магнитной мешалки; 4. Герметичная крышка; 5. Стеклянная ёмкость.

В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовался обезвоженный ацетонитрил. Время синтеза определяли, исходя из начальной концентрации лигандов по закону Фарадея, оно составляло от 2

до 3 часов. Процессы осуществляли в инертной атмосфере в герметичной системе.

После окончания электрохимического синтеза выпавшие в осадок малорастворимые комплексы белого цвета отфильтровывали на фильтре Шота, промывались ацетонитрилом и сушились в вакуумной печи при температуре 30-50°C.

*Содержание тербия (III)* в полученных комплексных соединениях определяли методом комплексонометрического титрования.

*Содержание углерода и водорода* определяли методом элементного микроанализа на C,H,N,S-анализаторе VARIO MICRO CUBE в токе кислорода при температуре печи 1200°C.

Данные анализа комплексных соединений показывают, что состав комплексов отвечает общей формуле TbL<sub>3</sub>.

*ИК-спектры* комплексов и лигандов записывали на ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70 (Bruker) в области 4000-400 см<sup>-1</sup>. В твёрдом виде с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

*Спектры возбуждения и регистрации люминесценции* регистрировали на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (Люмэкс). Для записи использовали твердые образцы полученных комплексных соединений, регистрацию вели при комнатной температуре.

## Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения безводных комплексных соединений тербия(III) с фторсодержащими ароматическими карбоновыми кислотами методами электрохимического синтеза.

2. Методом ИК спектроскопии анализа установлен бидентатный способ координации фторсодержащих карбоновых кислот с ионами Tb<sup>3+</sup>.

3. Установлено, что наилучшей люминесценцией обладает комплексное соединение тербия(III) с пентафторбензойной кислотой.

### Литература

- [1] *Фролов В. Ю., Офлиди А. И., Болотин С. Н., Шеставин А.И., Панюшкин В.Т* // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 4. С. 602; *Frolov V.Yu., Ofliidi A.I., Bolotin S.N., Shestavin A.I., Panyushkin V.T.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81. N 4. P. 639. DOI: 10.1134/S1070427208040137.
- [2] *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193; *Katkova M.A., Vitukhnovsky A. G., Bochkarev M. N.* // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. DOI: 10.1070/RC2005v074n12ABEH002481.
- [3] *Конев В.А., Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н.* // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 9. С. 1466.
- [4] *Said F.F., Tuck D.G.* // Canad. J. Chem. 1981. Vol. 59. P. 62.