

Электрохимический анодный синтез люминесцирующих координационных соединений Tb³⁺ с некоторыми фторфенилуксусными кислотами.

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: lantan-100@yandex.ru

Аннотация: Приведены результаты электрохимического анодного синтеза координационных соединений тербия(III) с пентафторфенилуксусной и 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусной кислотами. Строение и свойства синтезированных координационных соединений тербия(III) осуществлялось методами ИК- и люминесцентной спектроскопии. По данным ИК-спектров тип связи карбоксилатного атома лиганда с ионом лантанида преимущественно ионный. Установлено, что комплексные соединения тербия(III) люминесцируют в видимой области (зеленое свечение) при комнатной температуре и имеют полосы испускания, соответствующие энергетическим переходам иона Tb³⁺.

Ключевые слова: электрохимический анодный синтез, координационные соединения, фторфенилуксусные кислоты, люминесценция.

В последнее время [1-4] большое внимание привлекает разработка электролюминесцентных материалов (ЭЛ) на основе соединений лантанидов, что связано с возможностями их широкого практического использования в различных областях науки и техники. Основой ЭЛ-устройств являются органические светоизлучающие диоды (OLEDs), технология изготовления которых заключается в использовании полимерных, органических или металлокомплексных соединений, излучающих свет под действием электрического тока.

Существенное влияние на полезные свойства ЭЛ-комплексов оказывает природа металла, его координационное окружение и стереохимия металлоцентра. В комплексах лантанидов это сильно проявляется из-за особенностей электронного строения ионов лантанидов и возбуждением их через органическую часть комплексного соединения, где вероятность конверсии энергии лиганда из синглетного в триплетное состояние ($S_1 \rightarrow T_1$ переход) весьма высока [4].

Однако классическими химическими методами синтеза координационных соединений (основанных на реакциях ионного обмена) не всегда удаётся получить вещества, полностью удовлетворяющие предъявляемым к ним требованиям, из-за возможных процессов гидролиза, гидратации, загрязнения целевого вещества побочными продуктами реакции. Так присутствие координированной воды в составе комплексного соединения может приводить к уменьшению квантового выхода люминесценции. Данным недостатком лишен метод электрохимического анодного синтеза, который позволяет проводить синтез в одну стадию, получать безводные соединения, не содержащие посторонних ионов, а также варьировать состав целевого продукта и направление синтеза.

Анодный синтез относится к прямым методам синтеза, суть которых заключается в образовании координационной сферы за счет окисления металлов в нулевой степени окисления и лигандов. Основным его преимуществом является синтез тех координационных соединений, которые невозможно получить другими классическими методами, а также проведение синтеза в мягких условиях с относительно высокими выходами целевого продукта [5].

Целью данной работы является электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с некоторыми фторфенилуксусными кислотами, изучение их строения и люминесцентных свойств.

Электрохимический синтез. При использовании методов электрохимического анодного синтеза для достижения максимальной эффективности процессов необходимо определить их оптимальные условия и параметры, что и было сделано.

Выбор растворителя (ацетонитрила) обусловлен тем, что данный растворитель

удовлетворяет требованиям, предъявляемым при электрохимическом синтезе: электрохимическая устойчивость, слабая координирующая способность, растворимость в нем исходных фторфенилуксусных кислот и фонового электролита, доступность и легкость осушки.

Для увеличения электропроводности системы при синтезе в качестве фонового электролита применялся перхлорат лития, который хорошо растворим в ацетонитриле, и ионы которого имеют низкую координирующую способность.

Оптимальная сила тока в ходе синтезов комплексных соединений лантанидов с используемыми лигандами составляет 15 – 20 мА; для достижения этого на электрохимическую ячейку подавалось напряжение в пределах 8 – 10 В. Выбор диапазона силы тока обусловлен тем, что при более низких значениях силы тока процесс синтеза идет медленно, а при более высоких происходит нагревание раствора, что может приводить к протеканию побочных процессов. По этой причине синтез проводили при температуре, не превышающей 30°C. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 9-11 мА/см². При более высоких значениях плотности тока начинается интенсивная деструкция анода, что приводит к снижению эффективности синтеза и загрязнению конечного продукта металлсодержащими твердыми частицами.

В ходе синтеза образовывались малорастворимые координационные соединения, поэтому на аноде происходила адгезия образовавшегося комплекса, что приводило к пассивации электрода. Следствием пассивации являлось снижение плотности тока почти до нулевого значения, из-за чего процесс синтеза существенно замедлялся. Также из-за высокого электрического сопротивления снижалась общая электропроводность системы. Для решения данных проблем электрохимическая ячейка подвергалась в ходе синтезов ультразвуковой обработке, благодаря чему происходили значительное снижение пассивации анода и стабилизация процессов синтеза.

Выходы по металлу при синтезе комплексных соединений тербия(III) составляют ~85%, по току ~80% и являются высокими, что свидетельствует о

эффективности электрохимического анодного синтеза при получении данных веществ при выборе оптимальных условий [6].

ИК-спектроскопия. Сравнение ИК-спектров полученных координационных соединений и исходных фторфенилуксусных 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 см^{-1} и 1440-1370 см^{-1} соответственно и исчезают полосы поглощения в области 1665-1700 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи C=O неионизированной карбоксильной группы. Разница между ассиметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы $\text{Dv}(\text{COO}^-)$ меньше 220 см^{-1} , что позволяет предположить [7] ее бидентатную координацию с ионом Tb^{3+} в полученных комплексных соединениях. По этой же причине можно сделать вывод о том, что тип связи карбоксилатного атома кислорода лиганда с ионом Tb^{3+} носит преимущественно ионный характер.

Люминесценция. Исследуемые комплексные соединения тербия(III) с пентафторфенилуксусной и 2,3,5,6- тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусной кислотами люминесцируют в видимой области (зеленое свечение) при комнатной температуре и имеют полосы испускания, соответствующие энергетическим переходам иона Tb^{3+} : ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (490 нм, 20500 см^{-1}), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (543 нм, 18400 см^{-1}), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (585 нм, 17000 см^{-1}), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (620 нм, 16000 см^{-1}). При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+} . Это связано с оптимальным расположением возбуждённых триплетных уровней лигандов и испускающим уровнем иона тербия(III) для полученных соединений.

Наибольшей квантовой эффективностью люминесценции обладает соединение Tb^{3+} с пентафторфенилуксусной кислотой (рисунок 1).

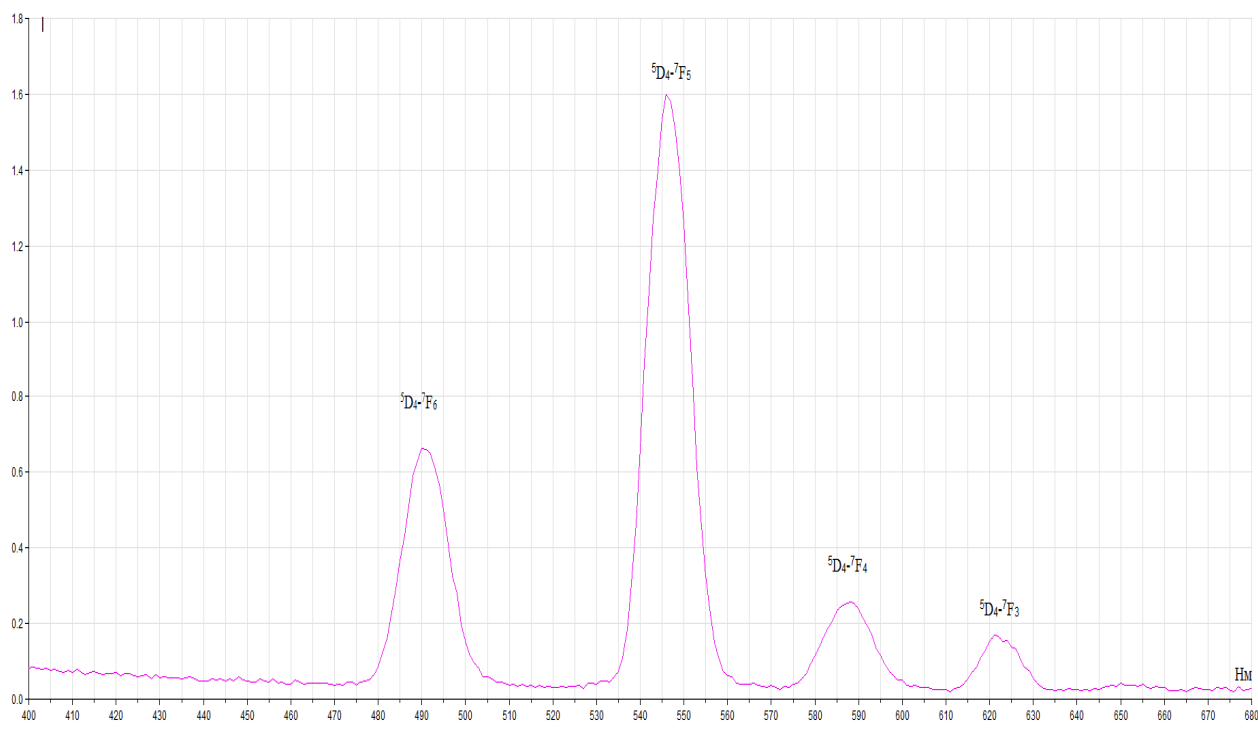


Рисунок 1 – Спектр люминесценции комплексного соединения Tb^{3+} с пентафторфенилуксусной кислотой

Экспериментальная часть

В работе использовались – тербий металлический в пластинах (чистота – 99,9%), фторфенилуксусные кислоты: пентафторфенилуксусная кислота х.ч. и 2,3,5,6- тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусная кислота х.ч.

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

Ячейка 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.

В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовался обезвоженный ацетонитрил. Время синтеза определяли, исходя из

начальной концентрации лигандов по закону Фарадея, оно составляло 2,5 часа. Процессы осуществляли в инертной атмосфере в герметичной системе.

После окончания электрохимического синтеза выпавшие в осадок малорастворимые комплексы белого цвета отфильтровывали на фильтре Шотта, 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 TbL₃.

ИК-спектры комплексов и лигандов записывали на ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70 (Bruker) в области 4000-400 см⁻¹ 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. Впервые методом электрохимического анодного синтеза получены безводные комплексных соединений тербия(III) с фторфенилуксусными кислотами состава TbL₃.

2. Методом ИК спектроскопии анализа установлен бидентатный способ координации фторфенилуксусных кислот с ионами Tb³⁺.

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

Литература

- [1] V.F. Zoliv, L.N. Puntus et al. *Z. Alloys and Compounds*, 380, 279 (2004).
- [2] Z.-M. Wang, G.R. Choppin. *Inorganica Chimica Acta*. 293, 167 (1999).
- [3] V.F Zolin, *Z. Alloys and Compounds*, 380, 101 (2004).
- [4] *Katkova M.A., Vitukhnovsky A. G., Bochkarev M. N. // Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. DOI: 10.1070/RC2005v074n12ABEH002481.
- [5] *Frolov V.Yu., Oflidi A.I., Bolotin S.N., Shestavin A.I., Panyushkin V.T. // Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. N 4. P. 639. DOI: 10.1134/S1070427208040137.
- [6] Накамото, К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* / К. Накамото. – М. – 1991. – 536 с.
- [7] Hilder M., Junk P. C., Kynast U.H., Lezhnina M.M.// *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2009. – V.202. – P. 10-20.