

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-4*H*-ПИРАН- 2,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Н. Н. Буков, Л. И. Иващенко*, В. Т. Панюшкин

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

*e-mail: chemical000brains@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 февраля 2021 г.

После доработки 1 февраля 2021 г.

Принято к печати 16 февраля 2021 г.

Методом ионного обмена в водном растворе синтезированы комплексные соединения 3-гидрокси-4-оксо-4*H*-пиран-2,6-дикарбоновой (меконовой) кислоты (H_3Mec) с ионами европия(III), гадолиния(III), тербия(III), диспрозия(III), эрбия(III), тулия(III) и иттербия(III). Гидраты комплексных соединений $[Ln(HMec)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($n = 0-4$) представляют собой твердые аморфные вещества (комплексы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tm^{3+}) и мелкокристаллические вещества (комплексы Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}) с окраской, характерной для иона лантанида. Методами ТГ/ДТГ/ДСК установлена область термостабильности комплексов. Ионы Ln^{3+} координированы монодентатно с ионизированными карбоксильными группами и атомом кислорода O^1 пиранового кольца. Координация Ln^{3+} по группе C^3-OH и кетогруппе $C^4=O$ второй молекулы лиганда приводит к образованию полимерной цепи. По спектру фосфоресценции комплексного соединения Gd^{3+} (77 К) определен триплетный уровень лиганда ($^3T^*$). Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+} .

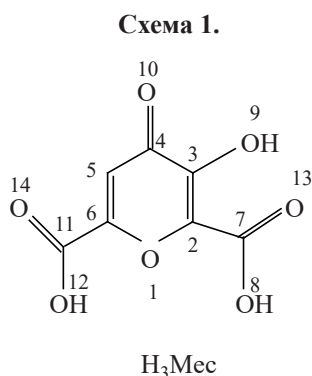
Ключевые слова: γ -пирон, меконовая кислота, хелатные комплексы, лантаниды, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X21040168

Координационные соединения лантанидов (Ln^{3+}) представляют собой альтернативу органическим люминесцентным меткам в биологии, биотехнологии и медицине [1]. Свойства комплексных соединений Ln^{3+} позволяют спектральными и кинетическими методами различать узкие характерные полосы излучения, соответствующие переходам во внутренней оболочке $4f-4f'$, охватывающие как видимый (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+}), так и ближний инфракрасный диапазон (Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}). Органические люминофоры обычно флуоресцируют, а не фосфоресцируют, обладают высокой эмиссией, но подвержены фотообесцвечиванию, и детектирование характерных полос

излучения затруднительно из-за больших скоростей излучения ($10^{-7}-10^{-9}$ с) и соответствующих времен жизни возбужденного состояния (от 100 до 1 нс) [2].

Для подавляющего большинства биологических исследований требуется специфическое сродство анализируемого вещества, и поэтому люминесцентные зонды на основе лантанидов должны быть оснащены соответствующими функциональными возможностями, позволяющими соединяться с биологическим материалом как *in vitro*, так и *in vivo* [1]. 3-Гидрокси-4-оксо-4*H*-пиран-2,6-дикарбонвая (меконовая, H_3Mec) кислота относится к О-донорным биолигандам [3] с несколькими ти-



пами реакционных центров в своей молекулярной структуре (схема 1).

Мекановая кислота выделяется в виде моно- или тригидрата и образует полимерную структуру с межмолекулярными водородными связями как между отдельными молекулами, так и с молекулами кристаллизационной воды [4]. По данным электронной и ИК спектроскопии, группа OH при атоме C³ образует внутримолекулярную водородную связь с C=O карбоксильной группы при атоме C².

К особенностям подобного класса биолигандов относится образование металлохелатов при координировании иона Mⁿ⁺ не только с участием групп COO⁻, но и групп OH при атоме C³ и C=O при атоме C⁴ [5]. Нами синтезированы координационные соединения некоторых лантанидов с мекановой кислотой с целью выяснения их строения и определения люминесцентных характеристик (максимумов полос испускания, интегральной интенсивности, времени затухания люминесценции и квантовый выход).

Для создания люминесцентных меток необходимо получение термодинамически устойчивых и кинетически стабильных комплексных соединений с насыщенной координационной сферой иона Ln³⁺. Образование устойчивых комплексов с ионами лантанидов, обладающими слабой комплексообразующей способностью, возможно для полидентатного хелатообразующего соединения H₃Mec благодаря выигрышу в энтропии при дегидратации Ln³⁺_(aq) и хелатному эффекту. Комплексообразование протекает с вытеснением протонов карбоксильных групп из молекулы кислоты ионами Ln³⁺ (1), и синтез в водной среде не требует

Таблица 1. Данные количественного физико-химического анализа комплексных соединений [Ln(HL)(H₂O)]·nH₂O 1–8

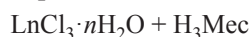
№	Соединение	Формула	Выход, %	Найдено Ln, %			Вычислено HL, %	Найдено H ₂ O, %		Найдено H ₂ O, %
				ТТ/ДТТ/ДСК	трилонометрия	весовой метод		ТТ/ДТТ/ДСК	спектрофотометрия	
1	[Sm(HMec)(H ₂ O)]·3H ₂ O	C ₇ H ₁₀ O ₁₁ Sm	80.7±0.1	— ^a	35.3±0.2	35.5±0.1	47.11	— ^a	56.90±0.05	— ^a
2	[Eu(HMec)(H ₂ O)]·2H ₂ O	C ₇ H ₈ O ₁₀ Eu	81.3±0.1	39.80	36.6±0.2	37.2±0.1	49.02	45.94	48.83±0.05	5.52/2.84
3	[Gd(HMec)(H ₂ O)]·4H ₂ O	C ₇ H ₁₂ O ₁₂ Gd	72.0±0.1	—	34.5±0.2	34.6±0.1	44.50	—	50.22±0.05	—
4	[Tb(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Tb	87.3±0.1	41.81	41.0±0.2	40.9±0.1	50.40	45.40	50.36±0.05	5.65/0.10
5	[Dy(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Dy	82.8±0.1	—	40.9±0.2	40.5±0.1	49.94	—	44.52±0.05	—
6	[Er(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Er	86.4±0.1	—	42.1±0.2	42.2±0.1	49.35	—	55.93±0.05	—
7	[Tm(HMec)(H ₂ O)]·3H ₂ O	C ₇ H ₁₀ O ₁₁ Tm	81.8±0.1	—	37.7±0.2	38.4±0.1	55.11	—	49.94±0.05	—
8	[Yb(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Yb	89.9±0.1	—	42.8±0.2	42.7±0.1	48.65	—	55.37±0.05	—

^a «—» означает отсутствие данных ТТ/ДТТ/ДСК.

Таблица 2. Отнесение характеристических полос (см^{-1}) в ИК спектрах H_3Mec и ее комплексных соединений с лантанидами методом групповых частот

Соединение	$\nu_{\text{O-H}}$ (H_3Mec)	$\nu_{\text{O-H}}$ (H_2O)	$\nu_{\text{C-H}}$ (γ -пирон)	$\nu_{\text{C=O}}$ ($>\text{C=O}$)	$\nu_{\text{C=O}}$ ($>\text{COOH}$)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu =$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) -$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (γ -пирон)	$\delta_{\text{O-H}}$ (не- плоск.)	$\delta_{\text{O-H}}$ (внеплоск.)	$\delta(\text{COO}^-)$	$\rho(\text{COO}^-)$
H_3Mec	3508	3362	3092	1757	1622	—	—	—	1269	906	783	546	449
NH_4^+ -соль H_3Mec	3441	3183	3063	—	—	1606	1405	201	1273	924	805	531	454
$[\text{Sm}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	3379	3105	—	—	1587	1350	237	1309	881	796	544	469
$[\text{Eu}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	3385	3095	—	—	1587	1352	235	1309	883	795	544	468
$[\text{Gd}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	3371	3095	—	—	1589	1350	239	1309	881	795	544	467
$[\text{Tb}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3277	3105	1730	—	1585	1344	241	1309	881	795	542	459
$[\text{Dy}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3275	3090	1732	—	1589	1344	245	1313	883	796	546	453
$[\text{Er}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3215	3064	—	—	1589	1354	235	1309	890	795	544	478
$[\text{Tm}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	3263	3074	—	—	1583	1350	233	1311	889	796	547	482
$[\text{Yb}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3172	3072	—	—	1581	1348	233	1311	891	798	547	484

смещения рН раствора в щелочную область при добавлении посторонних компонентов.



Хелатообразование приводит к смещению равновесия в сторону депротонированной формы лиганда, но группа C^3OH при данных значениях рН в реакции не участвует (K_a 7.94×10^{-11}) [6].

Выделенные с выходом 80–90% комплексные соединения нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей, слабо растворимы в диметилсульфоксиде, поэтому определение констант устойчивости в водных и водно-органических средах затруднено. По данным количественного физико-химического анализа (табл. 1), полученные комплексные соединения **1–8** имеют состав $[\text{Ln}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0-4$, $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$ (**1**), Eu^{3+} (**2**), Gd^{3+} (**3**), Tb^{3+} (**4**), Dy^{3+} (**5**), Er^{3+} (**6**), Tm^{3+} (**7**), Yb^{3+} (**8**).

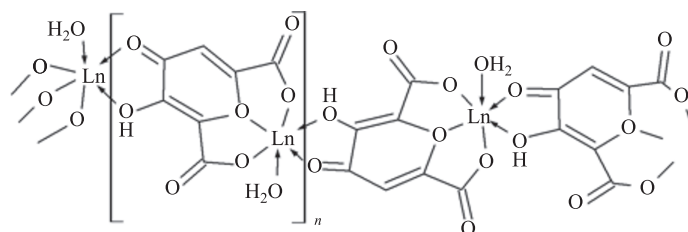
Термогравиметрия. На рис. S1 в Дополнительных материалах представлены кривые ТГ/ДТГ/ДСК комплексного соединения $[\text{Tb}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})]$ **4**. Термическая эволюция комплекса **4** протекает ступенчато. До 134.0°C испаряются абсорбированные молекулы воды, потеря массы составляет $\Delta m = 0.10\%$. Из-за незначительного количества абсорбированной воды комплексное соединение можно считать не гигроскопичным. В интервале температур $134.0-290.0^\circ\text{C}$ отмечается выражен-

ный эндоэффект на кривой ДСК, который по потере массы соответствует дегидратации комплекса.

При изотермическом нагреве при 250°C происходит дегидратация внутрисферно-координированной молекулы воды, что подтверждено методом ИК спектроскопии. При 269.6°C комплексное соединение разлагается. При $290.0-559.0^\circ\text{C}$ наблюдаются сильно выраженные экзоэффекты с почти изометрическими максимумами пиков при 427.8 и 483.6°C с суммарной потерей массы по кривой ТГ 43.69% , в интервалах $559.0-905.0$ и $905.0-999.1^\circ\text{C}$ суммарная потеря массы по кривой ТГ ($\Delta m = 1.71\%$) соответствует разложению органической части комплекса (чистая кислота H_3Mec разлагается полностью при 550.0°C). Твердый остаток с массой, составляющей 49.18% , соответствует Tb_4O_7 , в пересчете на Tb – 41.81% .

ИК спектроскопия. В ИК спектрах (рис. S2, Дополнительные материалы) полученных комплексных соединений лантанидов закономерно расщепляется полоса поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы лиганда при 1622 см^{-1} на асимметричные ($1581-1587 \text{ см}^{-1}$) и симметричные ($1344-1352 \text{ см}^{-1}$) колебания ионизированной карбоксильной группы. Это свидетельствует о полном вытеснении протонов карбоксильных групп ионами металлов. При этом рН в ходе синтеза уменьшается от 2.30 до $2.05-2.07$ в зависимости от катиона лантанида. Для

Схема 2.



определения дентатности лиганда часто используют разность $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [7]. В комплексах **1–8** она составляет 233–245 cm^{-1} (табл. 2), что свидетельствует о монодентатной координации карбоксильной группы. Для сравнения, в спектре двузамещенной аммонийной соли мекеновой кислоты $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 271 \text{ cm}^{-1}$. Монодентатное связывание атомов кислорода карбоксильной группы с ионом NH_4^+ относится преимущественно к ионному типу.

Сдвиг полосы $\nu_{\text{C-O-C}}(\gamma\text{-пирон})$ при 1270 cm^{-1} в область 1309–1313 cm^{-1} подтверждает координацию металла через атом кислорода O^1 γ -пиронового кольца. Характерная полоса $\nu_{\text{C=O}}$ кетогруппы при 1757 cm^{-1} исчезает, за исключением комплексов тербия(III) и диспрозия(III), в спектрах которых ее интенсивность уменьшается. Полоса $\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_3\text{L})$ при 3500 cm^{-1} исчезает, интенсивность полос $\delta_{\text{O-H}}(\text{неплоск.})$ и $\delta_{\text{O-H}}(\text{внеплоск.})$ при 955–890 и 750–650 cm^{-1} уменьшается. Оба вышеупомянутых факта свидетельствуют о том, что в хелатировании принимают участие группы OH при атоме C^3 и C=O при атоме C^4 второй молекулы лиганда и, таким образом, образуется полимерная цепь (схема 2).

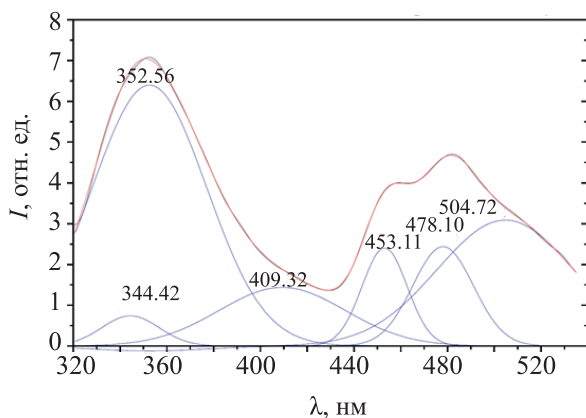


Рис. 1. Спектр фосфоресценции комплексного соединения гадолиния(III) при 77 К.

Данные ИК спектров согласуются с данными термогравиметрии. При изотермическом нагреве при 250°C в течение нескольких часов происходит дегидратация комплексов с потерей внутрисферно-координированной молекулы воды; по данным ИК спектроскопии, исчезает уширенная полоса, соответствующая $\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_2\text{O})$ в области 3600–2800 cm^{-1} и обнаруживаются полосы поглощения $\nu_{\text{C-H}}(\gamma\text{-пирон})$, а также $\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_3\text{L})$. Кроме того, происходит эволюция формы линий из-за разрушения межмолекулярных водородных связей с молекулами воды (рис. S3, Дополнительные материалы).

Фотолюминесценция. Эффективность интенсивности люминесценции зависит от энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда $E(^3\text{T}^*)$ и резонансным уровнем иона лантанида(III) (эмпирическое правило Латва) [8]. Для иона гадолиния(III) ближайший (самый низкоэнергетический) излучательный уровень (терм $^6\text{P}_{7/2}$ при 32 000 cm^{-1}) значительно выше, чем у иона европия(III) и триплетных уровней большинства лигандов. Поэтому спектры люминесценции комплексов Gd^{3+} обычно не наблюдаются, и перенос энергии с органической части комплексного соединения на ион металла невозможен. Полосы испускания энергии в спектре фосфоресценции относятся к переходу молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня ($^3\text{T}^*$) на основной синглетный уровень (S_0).

Положение триплетного уровня лиганда в комплексах лантанидов может быть определено экспериментально путем регистрации спектра фосфоресценции комплекса Gd^{3+} с тем же лигандом. Ион Gd^{3+} , обладающий сильными парамагнитными свойствами, усиливает переход $\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{T}^*$ из-за смешивания триплетного и синглетного состояний, что объясняет нарушение правил отбора [9].

Для экспериментального определения положения терма $^6\text{P}_{7/2}$ был записан спектр фосфоресценции

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов лантанидов с мекеновой кислотой

Ион лантанида	$\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{рег}}, \text{нм}$	$I_{\text{интг.}}, \text{отн. ед.}$	$\Delta = {}^3\text{T}^* - E(\text{рез.терма})$	$\tau, \text{мкс}$	$Q_x, \%$	Стандарты $\text{Cs}_3[\text{Ln}(\text{dpa})_3]$		
							$\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\Delta = {}^3\text{T}^* - E(\text{рез.терма})$	$\tau, \text{мкс}$
Sm^{3+}	326	649	39.31	1889	2.99	—	—	—	—
Eu^{3+}	310	615	114.30 ^a /106.13 ^b	2420	2.72	2.85	271	9657	1650
Tb^{3+}	273	544	68.50	$E(\text{рез.терма})$ выше ${}^3\text{T}^*$	2.48	—	275	6580	2250
Dy^{3+}	287	575	65.17	—/—	2.53	—	—	—	—
Tm^{3+}	239	482	45.84	—/—	2.45	—	—	—	—

^a Твердый образец.

^b 7.5×10^{-5} М. раствор комплексного соединения в 0.1 М. буферном растворе TRIS-HCl (с добавлением ДМСО) (pH 7.45).

ции (рис. 1) комплексного соединения Gd^{3+} с мекеновой кислотой при 77 К (триплетное состояние может быть деактивировано безызлучательными процессами). Для уточнения длины волны возбуждения комплексного соединения Gd^{3+} был записан спектр возбуждения фосфоресценции, длина волны возбуждения составила 304 нм. Эта длина волны использовалась при записи спектра люминесценции меконата гадолиния(III). ${}^3\text{T}^*$ -Уровень, вычисленный по максимуму пика с максимальной энергией при деконволюции полосы фосфоресценции (λ_{max} 504.72 нм), составляет 19813 см^{-1} . ${}^1\text{S}^*$ -Уровень вычислен по положению коротковолнового края полосы фосфоресценции (λ_{max} 352.56 нм), которое принимается за значение, соответствующее 0–0 переходу. Следовательно, величина $E({}^1\text{S}^*)$ составляет 28364 см^{-1} .

Эмиссионные спектры комплексов и кинетика люминесценции. Согласно распределению резонансных уровней ионов лантанидов (рис. 2 [10]), только для меконатов самария(III) и европия(III) возможен процесс интеркомбинационной конверсии с переносом энергии с триплетного уровня мекеновой кислоты на самый низкоэнергетический излучающий уровень указанных ионов Ln^{3+} .

Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантанидов необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда лежал выше излучающего уровня лантанида на $1800\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ [9]. Этому условию удовлетворяют только комплексные соединения самария(III) и европия(III), что подтверждено экспериментальными данными (рис. S4, Дополнительные материалы).

Для сравнения фотолуминесцентных свойств синтезированных комплексов Ln^{3+} были исполь-

зованы данные по комплексным соединениям $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$ и $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dpa})_3]$ [8]; данные по стандартным образцам люминесцирующих трисдипиколлинатов (dpa) самария(III), диспрозия(III) и тулия(III) отсутствуют. По кинетическим кривым затухания вычислено время высвечивания меконатов Ln^{3+} . В табл. 3 представлены спектрально-люминесцентные характеристики полученных меконатов лантанидов.

Для комплексного соединения европия(III) по методике [11] вычислен относительный квантовый выход (стандартный образец сравнения – $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$). 7.5×10^{-5} М. раствор меконата Eu^{3+} готовили из расчета 50 нл ДМСО на 25 мл ($V_{\text{общ}}$) 0.1 М. буферного раствора TRIS-HCl (pH = 7.45). Происходило полное растворение исследуемого образца.

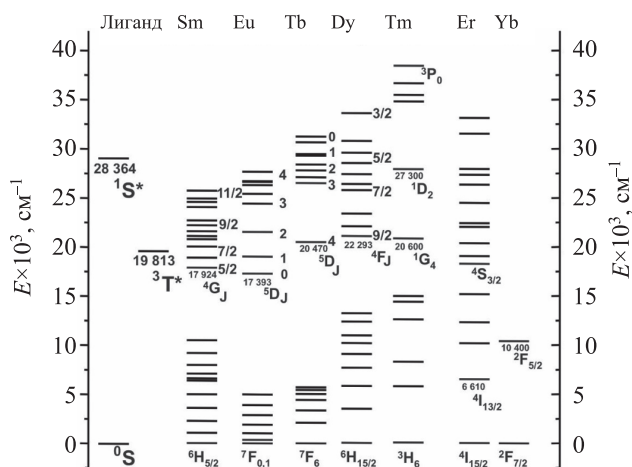


Рис. 2. Фрагмент диаграммы Дике [10] и соотнесение с положением ${}^3\text{T}^*$ (H_3Mec).

$$Q^{\text{Eu,L}} = \frac{Q_x}{Q_{\text{ст}}} = \frac{E_x A_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}} I_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}} n_x^2}{E_{\text{ст}} A_x^{\lambda_x} I_x^{\lambda_x} n_{\text{ст}}^2}.$$

Для $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dra})_3]$ $Q_{\text{ст}} = 0.135 \pm 0.015$, $E_{\text{ст}} = 519.70$, $A_{\text{ст}}(\lambda_{310 \text{ нм}}) = 0.2000$. Для $[\text{Eu}(\text{HMeс})(\text{H}_2\text{O})] E_x = 106.13$, $A_x(\lambda_{310 \text{ нм}}) = 0.2069$.

Относительный квантовый выход рассчитывали по формуле:

$$Q^{\text{Eu,L}} = \frac{Q_x}{Q_{\text{ст}}} = \frac{E_x A_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}}}{E_{\text{ст}} A_x^{\lambda_x}} \rightarrow Q_x = \frac{Q_{\text{ст}} E_x A_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}}}{E_{\text{ст}} A_x^{\lambda_x}},$$

$$Q_x = \frac{0.135 \cdot 106.13 \cdot 0.2069}{519.7 \cdot 0.20} \times 100\% = 0.0285 \times 100\% (2.85\%).$$

В соответствии с вычисленным значением $Q^{\text{Eu,L}}$ и сравнительно низкой интегральной интенсивностью излучения люминесценции, меконат европия(III) не имеет перспективы для использования в качестве материала при изготовлении органических светоизлучающих диодов (OLED's), однако может использоваться как люминесцентный маркер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 Bruker в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Отнесение частот в ИК спектрах проводили на основании литературных данных [8]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Agilent-NMR 400 модификации MR, DD, VNMRs, MRI. Спектры ЯМР ^1H получены в диапазоне $0\text{--}14$ м. д., спектры ЯМР ^{13}C – в диапазоне $0\text{--}220$ м. д. Электронные спектры фиксировали на двухлучевом спектрофотометре HITACHI U-2900 в кварцевых кюветках ($l = 1 \text{ см}$) в спектральном диапазоне $190\text{--}1100 \text{ нм}$. Эмпирические спектры сглаживали при помощи быстрого Фурье-преобразования (FFT) с использованием программного комплекса OriginLab 2019. Спектры люминесценции, кинетические кривые люминесценции и спектры возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометре Флюорат-02-Панорама при комнатной температуре и температуре жидкого азота с регистрацией в видимом диапазоне спектра.

Для синтеза комплексных соединений лантанидов с меконовой кислотой в водном растворе использовали хлориды лантанидов, предварительно полученные растворением соответствующих оксидов (ЧДА) в конц. HCl (ХЧ) и перекиси водорода

(ХЧ) с последующим удалением избытка кислоты и растворителя. $\text{TmCl}_3(\text{aq})$ получен при растворении карбоната тулия(III) в конц. HCl .

3-Гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2,6-дикарбоновая кислота (H_3Mec). Методами ТСХ, ЯМР и по данным термогравиметрического анализа (ТГ/ДТГ/ДСК) установлено, что используемая для синтеза комплексов меконовая кислота ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), перекристаллизованная из водного этанола по стандартной методике [4], – химически чистое индивидуальное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3508 (O-H), 3362 ($\text{O-H}_{\text{связ}}$), 3092 ($\text{C-H}_{\gamma\text{-пирон}}$), 1752 ($\text{C}^4=\text{O}$), 1676 ($\text{C}=\text{C}_{\gamma\text{-пирон}}$), 1622 ($\text{C}=\text{O}_{\text{COOH}}$), 1269 $\nu(\text{C-O-C})$, 1232 $\nu(\text{C-O})$, 1196 $\nu(\text{C-OH})$, 1053 $\delta(\text{CON})$, 906 $\delta(\text{O-H})_{\text{неплоск.}}$, 783 $\delta(\text{O-H})_{\text{связ}}$, 667 [$\delta(\text{O-H})_{\text{внеплоск.}}$]. УФ спектр (вода), λ , нм (ϵ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 210 (14820), 234 (13610), 303 (8670). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$, 298 K), δ , м. д. (J , Гц): 6.96 с (1H , H^5 , $^1J_{\text{HC}}$ 167.9). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$, 298 K), δ_{C} , м. д.: 115.60 (C^5), 136.32 (C^2), 150.99 (C^6), 152.27 (C^3), 161.09 ($\text{C}^6\text{-COOH}$), 163.90 ($\text{C}^2\text{-COOH}$), 175.20 ($\text{C}^4=\text{O}$).

Комплексы лантанидов с меконовой кислотой.¹ Навеску тригидрата меконовой кислоты массой 0.2500 г (0.98 ммоль) растворяли в 10 мл бидистиллированной воды при перемешивании и нагревании до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ на водяной бане в течение 10 мин . К полученному светло-желтому раствору по каплям при перемешивании добавляли рассчитанный объем $\sim 0.1 \text{ М}$ водного раствора хлорида редкоземельного элемента (0.98 ммоль). Комплекс мгновенно выпадал в виде аморфного осадка. Перемешивали $10\text{--}20 \text{ мин}$ и оставляли раствор на 1 сут для протекания процесса остальдовского созревания и формирования мелкокристаллического осадка. Осадок отфильтровывали при пониженном давлении, промывали горячей водой, водным раствором этанола, сушили сначала $1.5\text{--}2 \text{ ч}$ при 80°C в сушильном шкафу, а затем 0.5 сут в вакуумной печи при 50°C . Полученные комплексные соединения представляли собой негигроскопичные твердые аморфные вещества (комплексы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+}) и мелкокристаллические веще-

¹ Описаны методики синтеза меконатов редкоземельных элементов [12] (в спиртовой среде при молярном соотношении хлоридов лантанидов и меконовой кислоты $1:3$); получены соединения $[\text{Ln}(\text{Mec})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} и Y^{3+} .

ства (комплексы Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ и Yb³⁺), стабильные на воздухе, с окраской, характерной для иона лантанида.

Количество лантанидов в полученных меконах определяли гравиметрическим методом (погрешность определения ± 0.1%), а также методом комплексонометрического титрования растворов по стандартной методике [13] (погрешность определения ± 0.2%). Долю лиганда определяли методом количественного абсорбционно-спектрофотометрического анализа. Методом Фаянса с адсорбционным индикатором (бромфеноловым синим) в кислой среде проб подтверждено отсутствие координированного хлора в составе комплексов. Методом термогравиметрии уточняли доли (мас%) лантанида, лиганда и воды (координированной, внутрисферной и адсорбированной) в синтезированных комплексных соединениях. Термогравиметрический анализ проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере воздуха в интервале температур 25–1000°C (масса навески 30 мг, скорость нагрева 10 град/мин).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21040168 для авторизованных пользователей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность за содействие в исследовании биологической активности меконовой кислоты отделу биологически активных веществ Кубанского государственного университета в лице С.В. Козина и А.А. Кравцова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bünzli J.-C. G. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 5. P. 2729. doi 10.1021/cr900362e
2. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials / Eds R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier. Amsterdam: Springer, 2005. Vol. 83. P. 462. doi 10.1007/3-540-28209-2_9
3. Рогачевский И.В., Плахова В.Б., Домнин И.Н., Подзорова С.А., Крылов Б.В. // Клиническая патофизиология. 2006. Т. 1. № 1. С. 15.
4. Lovell S., Subramony P., Kahr B. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. N 30. P. 7020. doi 10.1021/ja990402a
5. Kandioller W., Kurzwernhart A., Hanif M., Meier S.M., Henke H., Keppler B.K., Hartinger C.G. // J. Organomet. Chem. 2011. Vol. 696. N 5. P. 999. doi 10.1016/j.jorganchem.2010.11.010
6. Miyamoto S., Brochmann-Hanssen E. // J. Pharm. Sci. 1962. Vol. 51. N 6. P. 552. doi 10.1002/jps.2600510613
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
8. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. // J. Luminescence. 1997. Vol. 75. N 2. P. 149. doi 10.1016/s0022-2313(97)00113-0
9. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. // Коорд. хим. 2016. Т. 42. № 10. С. 679. doi 10.7868/S0132344X16090073; Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. Vol. 42. N 10. P. 679. doi 10.1134/s1070328416090074
10. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. N 10. P. 4412. doi 10.1063/1.1669892
11. Chauvin A., Gumy F., Imbert D., Bünzli J.G. // Spectrosc. Lett. 2004. Vol. 37. N 5. P. 517. doi 10.1081/sl-120039700
12. Koppikar D.K., Soundararajan S. // Monatsh. Chem. 1981. Bd 112. N 2. S. 167. doi 10.1007/bf00911083
13. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии: Теория и практика применения. М.: Мир. 1975. 531 с.

Coordination Compounds of Lanthanides with 3-Hydroxy-4-oxo-4*H*-pyran-2,6-dicarboxylic Acid: Synthesis, Structure and Photoluminescent Properties

N. N. Bukov, L. I. Ivaschenko*, and V. T. Panyushkin

Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

**e-mail: chemical000brains@gmail.com*

Received February 1, 2021; revised February 1, 2021; accepted February 16, 2021

Complex compounds of 3-hydroxy-4-oxo-4*H*-pyran-2,6-dicarboxylic (meconic) acid (H_3Mec) with europium(III), gadolinium(III), terbium(III), dysprosium(III), erbium(III), thulium(III) and ytterbium(III) were synthesized. Hydrates of complex compounds $[Ln(HMec)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($n = 0-4$) are colored solids. The TG/DTG/DSC methods were used to establish the range of thermal stability of the complexes. Ln^{3+} ions are coordinated monodentately with ionized carboxyl groups and the O^1 oxygen atom of the pyrone ring. The coordination of Ln at the C^3-OH group and the $C^4=O$ keto group of the second ligand molecule leads to the formation of a polymer chain. The triplet level of the ligand ($^3T^*$) was determined from the phosphorescence spectrum of the Gd^{3+} complex compound (77 K). The spectral-luminescent properties of the complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Tm^{3+} ions were studied.

Keywords: γ -pyrone, meconic acid, chelate complexes, lanthanides, photoluminescence