

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu^{3+} , Gd^{3+} И Tb^{3+} С НЕКОТОРЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. А. В. Чернышова^а, А. А. Николаев^а, Ф. А. Колоколов^б, В. В. Доценко^{а,с,*},
Н. А. Аксенов^с, И. В. Аксенова^с

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

^б Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

^с Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2021 г.

После доработки 14 апреля 2021 г.

Принято к печати 22 апреля 2021 г.

Синтезирован ряд координационных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с N-замещенными фталамовыми кислотами. Состав и структура лигандов и полученных комплексных соединений подтверждены методами ЯМР и ИК спектроскопии, термогравиметрическим анализом. Установлено, что наиболее выраженной люминесценцией обладают координационные соединения тербия(III) и европия(III) с N-фенилфталамовой кислотой.

Ключевые слова: лантаниды, фталамовые кислоты, комплексные соединения, люминесценция

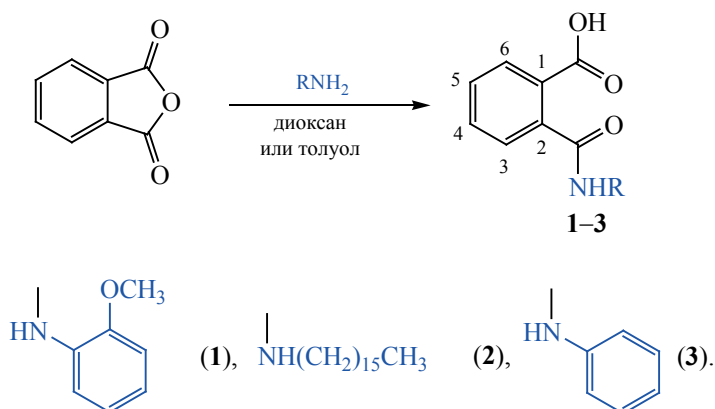
DOI: 10.31857/S0044460X21060123

Получение новых люминесцентных материалов, обладающих высокой окислительной и температурной стабильностью, высокими квантовыми выходами, являются одной из приоритетных задач для развития современных технологий молекулярной электроники. Наиболее привлекательным классом соединений для этих целей представляются комплексные соединения лантанидов вследствие высоких квантовых выходов люминесценции, узких полос эмиссии и продолжительного свечения. За последние 10–15 лет в этой области был достигнут существенный прогресс, который нашел отражение в ряде обзорных работ [1–14]. Как было показано ранее [15–17], координационные соединения Gd^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} с карбоксилатными лигандами, содержащими в своей структуре ароматическое кольцо, имеют высокий квантовый выход люминесценции и перспективны для получения новых функциональных материалов.

Благодаря наличию нескольких донорных центров N-замещенные фталамовые кислоты (моноамиды фталевой кислоты) представляют собой перспективные би-/полидентатные лиганды. В литературе описаны методы получения и свойства ряда комплексов фталамовых кислот с катионами Cu^{2+} [18], Sn^{4+} [19, 20], Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} [21], Co^{2+} [22], Ru^{3+} [23], Ru^{2+} [24], Ni^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} [25], Co^{3+} [26]. Также нам удалось обнаружить лишь две работы, посвященные комплексам фталамовых кислот с лантаноидами [27, 27]; отмечается, что полученные комплексы тербия и европия обладают эффективной люминесценцией.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения комплексов тербия(III), гадолиния(III) и европия(III) с новыми лигандами ряда фталамовых кислот: N-(2-метоксифенил)фталамовой (1), N-гексадецилфталамовой (2), N-фенилфталамовой (3), а также изучение люминесцент-

Схема 1.



ных свойств новых комплексных соединений. Помимо этого, комплексные соединения на основе N-гексадецилфталомовой кислоты могут представлять интерес для получения молекулярных пленок методом Ленгмюра–Блоджетт [29–32].

Исходные лиганды **1–3** были получены взаимодействием фталевого ангидрида с 1 экв. со-

ответствующего амина в инертном растворителе (1,4-диоксане либо толуоле) при охлаждении (схема 1).

Лиганды **1–3** были охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР лигандов обнаруживаются сигналы COOH -группы (очень уширенный синглет при δ_{H} 12.86–13.03 м. д.,

Таблица 1. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах лигандов **1–3** и комплексных соединений

Соединение	ν, cm^{-1}									
	N–H	C=O	C=O (амид I)	$\delta(\text{N–H})$ (амид II)	$\delta(\text{C–N})$ (амид III)	$\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C–O–C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
2-Метоксифенилфталомовая кислота (1)	3406	1715	1643	1523	1292	1249	1026	–	–	–
Метоксифенилфталамат Tb^{3+}	3446, 3394	–	1656	1545	1292	1249	1025	1523	1400	123
Метоксифенилфталамат Eu^{3+}	3450, 3396	–	1658	1545	1292	1257	1025	1523	1402	121
Метоксифенилфталамат Gd^{3+}	3446, 3394	1659	1656	1545	1292	1249	1025	1523	1400	123
Гексадецилфталомовая к-та (2)	3306	1709	1610	1562	1298	–	–	–	–	–
Гексадецилфталамат Tb^{3+}	–	1716	1614	1577	–	–	–	1562	1400	162
Гексадецилфталамат Eu^{3+}	–	1718	1643	1577	1295	–	–	1538	1394	144
Гексадецилфталамат Gd^{3+}	–	1718	1641	1577	1296	–	–	1539	1396	143
Фенилфталомовая кислота (3)	3315	1709	1649	1542	1298	–	–	–	–	–
Фенилфталамат Tb^{3+}	–	–	1653, 1641	1610–1593	1296	–	–	1533	1414	119
Фенилфталамат Eu^{3+}	–	–	1656, 1641	1610–1591	1296	–	–	1539	1404	135
Фенилфталамат Gd^{3+}	–	–	1656, 1641	1612–1591	1296	–	–	1539	1404	135

Таблица 2. Результаты анализа данных ТГ для фталаматов тербия

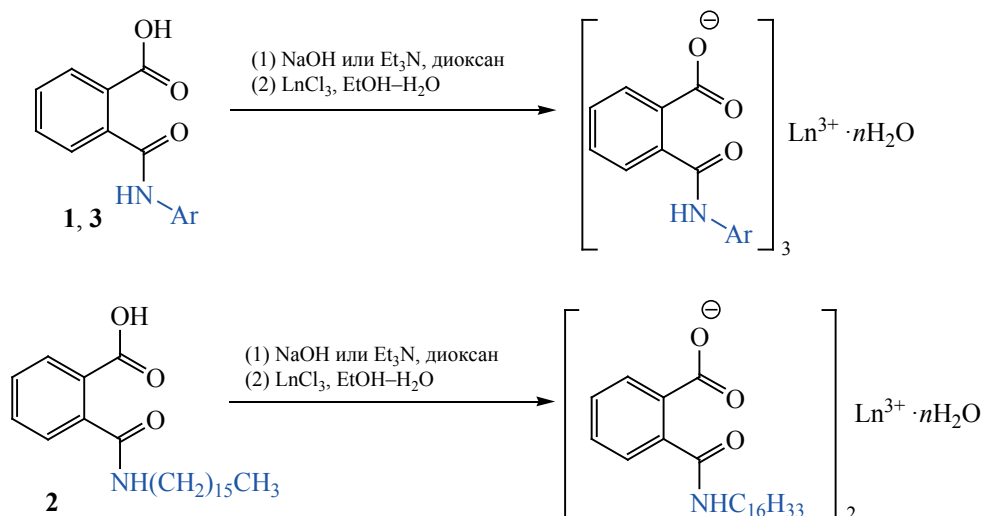
Гексадецилфталамат тербия (2-C ₁₆ H ₃₃ NHC(O)C ₆ H ₄ COO) ₂ Tb·4H ₂ O			Метоксифенилфталамат тербия [2-(2-MeOC ₆ H ₄)NHC(O)C ₆ H ₄ COO] ₃ Tb·5H ₂ O		
T, °C	Δm, %	соответствие	T, °C	Δm, %	соответствие
77.6–102.2	1.55	0.94 H ₂ O (внешнесферная) ^a	161	7.05	4.66 H ₂ O (внутрисферная)
178.9	5.22	3.15 H ₂ O (внутрисферная) ^a	220–520	75.49	Разложение комплекса и сгорание лиганда
220–570	73.05	Разложение комплекса и сгорание лиганда	—	—	—
Остаток тербия – 14.63%			Остаток тербия – 13.36%		
Соотношение Tb:L = 1:2			Соотношение Tb:L = 1:3.3		

^a Предположительно, происходит внутримолекулярная гетероциклизация свободного лиганда с выделением воды (при температуре 77.6–102.2°C) и образованием соответствующего фталимида; сгорание свободного лиганда при 178.9°C с изменением массы в 5.22%.

δ_C 167.5–168.3 м. д.) и C(O)NH-фрагмента (δ_{NH} 8.27–10.32 м. д., δ_C 167.3–168.0 м. д.). В ИК спектрах фталамовых кислот **1–3** (табл. 1) наблюдаются полосы валентных (3305–3406 см⁻¹) и деформационных (1523–1565 см⁻¹) колебаний NH-группы. Сильная полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям амидной группы C=O наблюдается при 1610–1649 см⁻¹ (амид I). В области 1709–1715 см⁻¹ наблюдается полоса валентных поглощений COOH-группы.

Полученные лиганды далее переводили в триэтиламмониевые или натриевые соли, которые далее вводили в реакцию с хлоридами лантанидов в стехиометрическом соотношении лиганд:лантанид = 3:1 в системе диоксан–вода–этанол. Вы-

деленные в виде аморфных белых порошков продукты были детально охарактеризованы методами ИК спектроскопии, ключевые соединения охарактеризованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Содержание металла определяли методом комплексонометрического титрования. Данные ТГ и ДСК для 2-метоксифенилфталамата и гексадецилфталамата тербия (табл. 2) свидетельствуют о неоднозначном протекании реакции. Так, для 2-метоксифенилфталамата тербия подтверждается ожидаемое соотношение лиганд:лантанид = 3:1, тогда как в случае N-гексадецилфталамата тербия лиганд и лантанид образуют комплекс состава 2:1 (схема 2). По нашему мнению, это может быть

Схема 2.

связано с пространственными затруднениями, вызванными большим объемом гексадецильного заместителя. Во всех комплексных соединениях содержится переменное число сольватных молекул воды (от 4 до 8).

Отнесение полос поглощения в ИК спектрах лиганда и комплексов представлено в табл. 1. В ИК спектрах координационных соединений исчезает характеристическая полоса в области 1715–1709 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбоксильной группы. При депротонировании образуется резонансно-стабилизированный карбоксилат-ион, обнаруживаемый в ИК спектрах по двум полосам поглощения при 1560–1517 (асимметричные колебания) и 1424–1396 см^{-1} (симметричные колебания). Для определения способа координации используют значение разности частот между валентными асимметричным и симметричным колебаниями депротонированной карбоксильной группы $\Delta = [\nu_{\text{ас}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{с}}(\text{CO}_2^-)]$ [33–35]. В исследуемых комплексах эта разница составляет 119–162 см^{-1} ($\Delta \ll 220 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует в пользу бидентатной координации лиганда. В ИК спектрах комплексных соединений, полученных на основе N-(2-метоксифенил)фталамовой кислоты **1** наблюдается смещение полосы C=O амидной группы на 13–15 см^{-1} относительно спектра лиганда, в связи с чем предполагается участие амидного атома кислорода в координации. По литературным данным (например, [36]), при участии амидной группы в координации ион лантанида, как жесткая кислота Льюиса, предпочтительно координируется по атому кислорода, а не азота. В то же время, смещения полос ассиметричных и симметричных колебаний C–O–C не наблюдается, что говорит о неучастии кислорода MeO-группы в координации.

В ИК спектрах комплексных соединений европия и гадолиния, полученных на основе N-(гексадецил)фталамовой кислоты **2**, наблюдается смещение полосы C=O амидной группы на 33 и 31 см^{-1} соответственно, что указывает на вероятное участие амидного кислорода в координации. В то же время, для комплекса Tb^{3+} наблюдается лишь незначительное смещение полосы на 4 см^{-1} . В ИК спектрах комплексов имеется смещение полос, соответствующих колебаниям $\delta(\text{N-H})$ (амид II), на 22 см^{-1} . В комплексе Tb^{3+} отсутствует поло-

са «амид III». Исходя из вышесказанного, можно предположить участие амидной группы N-(гексадецил)фталамовой кислоты **2** в координации с ионами европия(III), гадолиния(III) и тербия(III).

Менее однозначная картина представлена в ИК спектрах комплексных соединений, полученных с участием N-(фенил)фталамовой кислоты **3**: наблюдаемое раздвоение полосы колебаний $\nu(\text{C=O})$ (амид I) можно объяснить реализацией в комплексах различного способа координации амидной группы. Также в спектрах с лигандом **3** наблюдается смещение полосы $\delta(\text{N-H})$ (амид II), однако определить величину смещения затруднительно из-за наложения с полосами C–C ароматических колец.

Идентифицировать в комплексах полосы колебаний связей Ln–O или Ln–N представляется трудноразрешимой задачей, так как эти колебания довольно слабы и находятся в интервале 300–500 см^{-1} , где возможны наложения различных скелетных колебаний [18].

Для полученных комплексных соединений Gd^{3+} были записаны спектры фосфоресценции в твердом виде при температуре 77 К. Посредством дальнейшей обработки полученных спектров (деконволюция) были определены триплетные уровни используемых лигандов. Исходя из эмпирически выведенной закономерности, для эффективной люминесценции разница между триплетными уровнями лигандов и резонансными уровнями ионов лантанидов должна быть 2500–3500 см^{-1} для иона Eu^{3+} , 2500–4000 см^{-1} для иона Tb^{3+} [37]. Исходя из полученных значений триплетных уровней, можно ожидать, что люминесценция исследуемых комплексных соединений европия(III) и тербия(III) будет эффективной, что и подтверждается экспериментальными спектрами люминесценции (рис. 1, 2). Полученные значения триплетных уровней лигандов T_1 и резонансных уровней ионов лантанидов приведены в табл. 3.

По имеющимся данным можно сделать заключение, что комплексные соединения с N-фенилфталамовой кислотой обладают наиболее выраженной люминесценцией, тогда как наименьшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы на основе N-гексадецилфталамовой кислоты. Возможным объяснением данного факта

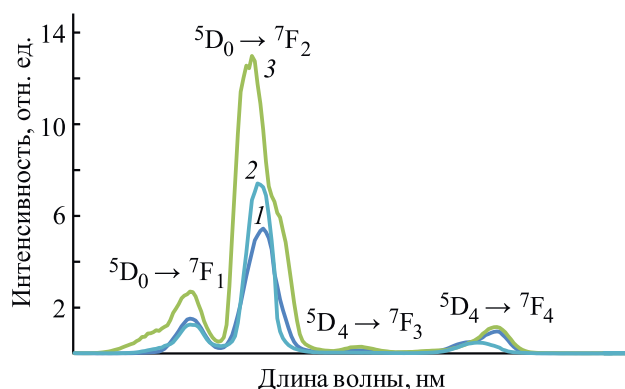


Рис. 1. Спектры люминесценции комплексных соединений европия(III). 1 – N-(Гексадецил)фталамат, 2 – N-(2-метоксифенил)фталамат, 3 – N-(фенил)фталамат.

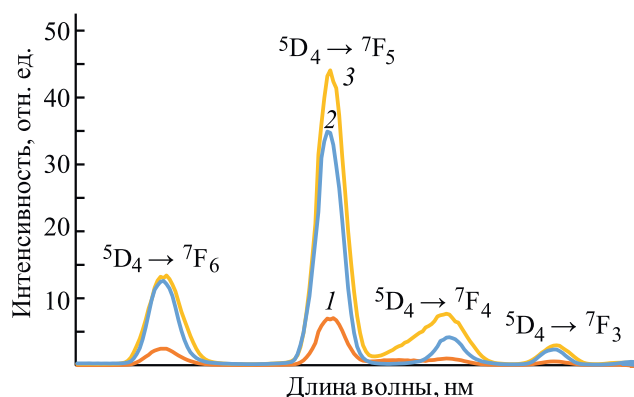


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексных соединений тербия(III). 1 – N-(Фенил)фталамат, 2 – N-(2-метоксифенил)фталамат, 3 – N-(гексадецил)фталамат.

может служить рассеивание энергии возбуждения за счет тепловых/механических колебаний гексадецильного остатка.

Таким образом, на основе N-(гексадецил)фталамовой, N-(фенил)фталамовой и N-(2-метоксифенил)фталамовой кислот получены новые комплексные соединения европия(III), тербия(III) и гадолиния(III). По данным ИК спектроскопии установлен бидентатный характер координации лиганда с ионами лантанидов, при этом амидная группа дополнительно участвует в координации за счет атома кислорода. По данным ТГА/ДСК, полученные комплексы имеют различную стехиометрию лиганд–лантанид: комплексным соединениям N-арилфталамовых кислот соответствует стехиометрия 3:1 и состав $[2\text{-ArNHC(O)C}_6\text{H}_4\text{COO}]_3\text{Ln}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4\text{--}8$), тогда как для N-(гексадецил)фталамовой кислоты получено соотношение 2:1, что соответствует формуле $(2\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NHC(O)C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ln}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Предположительно, данный факт связан с объемом гексадецильного заместителя, препятствующего

вхождению третьей молекулы лиганда в координационную сферу. Установлено, что комплексы европия(III) и тербия(III) с N-фенилфталамовой кислотой обладают наиболее выраженной люминесценцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (^1H , ^{13}C DEPTQ) фталамовых кислот **1–3** записаны на спектрометре Bruker Avance III HD NanoBay (400 МГц) в ДМСО- d_6 , рабочая частота для ядер ^1H и ^{13}C – 400.17 и 100.62 МГц, соответственно. Внутренний стандарт – ТМС или остаточные сигналы растворителя. ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза. Термогравиметрические исследования комплексных соединений проведены на термовесах Netzsch TG 209F1 Iris и калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix при динамическом нагревании 10 град/мин до 800°C в атмосфере воздуха с использованием алундовых тиглей. Спектры воз-

Таблица 3. Значения энергий триплетных уровней анионов лигандов

Анион лиганда	Энергия T_1 , см^{-1}	Разница между T_1 и резонансным уровнем, см^{-1}	
		$\text{Eu}^{3+} T_1\text{--}^5\text{D}_0$	$\text{Tb}^{3+} T_1\text{--}^5\text{D}_4$
N-(2-Метоксифенил)фталамат	23100	5800	2600
N-(Гексадецил)фталамат	23750	6450	3250
N-(Фенил)фталамат	25450	8150	4950

буждения и регистрации люминесценции записаны на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама (Люмэкс) с использованием оптоволоконной приставки для измерения спектров твердых образцов при следующих параметрах: задержка – 20 мкс, длительность – 200 мкс. Для измерения спектров фосфоресценции при температуре 77 К образец с оптоволоконном помещали в жидкий азот. Тoluол, триэтиламин и 1,4-диоксан абсолютировали кипячением с натрием с последующей перегонкой. Контроль за чистотой полученных лигандов **1–3** осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А (ООО «Имид», Краснодар), элюент ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор.

Получение фталамовых кислот 1–3. Фталевый ангидрид (1.48 г, 10 ммоль) растворяли в 15–20 мл соответствующего растворителя (для кислоты **1** – толуол, для кислот **2, 3** – 1,4-диоксан), затем при перемешивании прибавляли 10 ммоль соответствующего первичного амина, при этом реакционную смесь охлаждали на бане с холодной водой. Смесь перемешивали 3–4 ч и выдерживали 20 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над силикагелем при 25°C.

N-(2-Метоксифенил)фталамовая кислота (1). Выход 70%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.78 с (3H, MeO), 6.93–6.96 м (1H, H⁵, 2-MeOC₆H₄), 7.04 д (1H, H³, 2-MeOC₆H₄, ^3J 7.8 Гц), 7.10–7.13 м (1H, H⁴, 2-MeOC₆H₄), 7.52–7.56 м (2H, наложение сигналов H², 2-MeOC₆H₄ и H⁵, C₆H₄), 7.60–7.64 м (1H, H⁴, C₆H₄), 7.83 д (1H, H³, C₆H₄, ^3J 7.3 Гц), 7.97 д (1H, H⁶, C₆H₄, ^3J 7.6 Гц), 9.35 уш. с [1H, C(O)NH], 12.98 уш. с (1H, CO₂H). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ), δ_{C} , м. д.: 55.7 (OCH₃), 111.3 (C³, 2-MeOC₆H₄), 120.2 (C⁵, 2-MeOC₆H₄), 122.7 (C⁶, 2-MeOC₆H₄), 124.9 (C⁴, 2-MeOC₆H₄), 127.4* (C¹, 2-MeOC₆H₄), 127.7 (C³, C₆H₄), 129.3 (C⁵, C₆H₄), 129.4 (C⁶, C₆H₄), 130.3* (C¹, C₆H₄), 131.5 (C⁴, C₆H₄), 138.6* (C², C₆H₄), 150.3* (C², 2-MeOC₆H₄), 167.3* (CONH), 167.6* (CO₂H). Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы в противофазе.

N-(Гексадецил)фталамовая кислота (2). Выход 70%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.84 т (3H, CH₃), 1.20–1.31 м (26H, CH₂), 1.43–1.48 м (2H, CH₂), 3.12–3.17 м (2H, NCH₂), 7.37 д. д (1H, H³, C₆H₄, ^3J 7.5, ^4J 1.0 Гц), 7.45–7.49 м (1H, H⁵,

C₆H₄), 7.51–7.55 м (1H, H⁴, C₆H₄), 7.72 д. д (1H, H⁶, C₆H₄, ^3J 7.6, ^4J 1.2 Гц), 8.27 т (1H, CONH, ^3J 5.3 Гц), 12.86 уш. с (1H, CO₂H). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ), δ_{C} , м. д.: 13.9* (CH₃), 22.1 (CH₂), 26.5 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.8 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (наложение сигналов 8CH₂), 31.3 (CH₂), 39.0 (NCH₂), 127.6* (C³H, Ar), 128.9* (C⁵H, Ar), 129.1* (C⁶H, Ar), 130.9 (C¹, Ar), 131.0* (C⁴H, Ar), 138.7 (C², Ar), 168.0 (CONH), 168.3 (CO₂H).

N-(Фенил)фталамовая кислота (3). Выход 80%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.04–7.08 м (1H, H⁴, Ph), 7.30–7.34 м (2H, H³, H⁵, Ph), 7.52–7.58 м (2H, Ar), 7.63–7.69 м (3H, Ar), 7.87 д (1H, H⁶, C₆H₄, ^3J 7.8 Гц), 10.32 уш. с [1H, C(O)NH], 13.03 уш. с (1H, CO₂H). Спектр ЯМР ^{13}C (DEPTQ), δ_{C} , м. д.: 119.5 (C², C⁶, Ph), 123.3 (C⁴, Ph), 127.8 (C³, C₆H₄), 128.6 (C³, C⁵, Ph), 129.4 (C⁵, C₆H₄), 129.5 (C⁶, C₆H₄), 129.9* (C¹, C₆H₄), 131.7 (C⁴, C₆H₄), 138.9* (C², C₆H₄), 139.6* (C¹, Ph), 167.4* (CONH), 167.5* (CO₂H).

Общая методика синтеза комплексных соединений. Соответствующую фталамовую кислоту **1–3** (3 ммоль) растворяли при перемешивании в 15 мл 1,4-диоксана, затем прибавляли рассчитанное количество основания (3 ммоль Et₃N, или водный 10%-ный NaOH при получении комплексов лиганда **1** с Tb³⁺, **2** с Eu³⁺ и Gd³⁺). К полученному раствору натриевой или триэтиламмониевой соли лиганда прибавляли раствор хлорида лантанида (1 ммоль) в водно-спиртовой смеси (1:1) объемом не более 10 мл. Реакционную массу перемешивали 4 ч с последующим выдерживанием в течение 20 ч. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выходы комплексных соединений составили 20–25%. Данные ИК спектроскопии полученных комплексов представлены в табл. 1.

Содержание иона лантанида(III) в комплексе определяли комплексонометрическим титрованием следующим образом: навеску комплексного соединения (50–300 мг) предварительно разрушали медленным нагреванием в воздушной среде до 800°C, полученные оксиды металлов растворяли в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты и доводили дистиллированной водой до метки в колбе на 25 мл. Далее к аликвоте (5 мл) добавляли 2–3 капли 0.1%-ного раствора ксиленолового оранжевого в спирте, а затем по каплям 25%-ный раствор уротропина до перехода

окраски в красно-фиолетовую. После этого к анализируемому раствору приливали еще 0.5–1 мл раствора уротропина, далее полученный раствор оттитровывали 0.05 М. раствором трилона Б до перехода окраски в желтую. Точность определения лантанида составила $\pm 0.4\%$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чернышова Анна Валерьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0543-8047>

Николаев Антон Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7573-6395>

Колоколов Федор Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3427-7759>

Доценко Виктор Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7163-0497>

Аксенов Николай Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7125-9066>

Аксенова Инна Валерьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8083-1407>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Р.Р. Хасбиуллину (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) за проведение термогравиметрических исследований. Исследования проведены с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 0795-2020-0031, Н.А. Аксенов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21060123 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193; Katkova M.A., Bochkarev M.N., Vitukhnovsky A.G. // Russ. Chem.

- Rev. 2005. Vol. 74. N 12. P. 1089. doi 10.1070/RC2005v074n12ABEH002481
2. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. N 6. P. 2357. doi 10.1021/cr010448y
3. Eliseeva S.V., Bünzli J.C.G. // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. N 1. P. 189. doi 10.1039/B905604C
4. Wang L., Zhao Z., Wei C., Wei H., Liu Z., Bian Z., Huang C. // Adv. Opt. Mat. 2019. Vol. 7. N 11. Paper N 1801256. doi 10.1002/adom.201801256
5. Bünzli J.C.G., Comby S., Chauvin A.S., Vandevyver C.D. // J. Rare Earths. 2007. Vol. 25. N 3. P. 257. doi 10.1016/S1002-0721(07)60420-7
6. Xu H., Sun Q., An Z., Wei Y., Liu X. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 293–294. P. 228. doi 10.1016/j.ccr.2015.02.018
7. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 1. С. 80; Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. N 1. P. 73. doi 10.1134/S0036023606010141
8. Katkova M.A., Bochkarev M.N. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. N 29. P. 6599. doi 10.1039/C001152E
9. de Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. 2007. Vol. 36. N 22. P. 2229. doi 10.1039/B702341C
10. Feng J., Zhang H. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. N 1. P. 387. doi 10.1039/C2CS35069F
11. Wei C., Ma L., Wei H., Liu Z., Bian Z., Huang C. // Sci. China Technol. Sci. 2018. Vol. 61. N 9. P. 1265. doi 10.1007/s11431-017-9212-7
12. Armelao L., Quici S., Barigelli F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. N 5–6. P. 487. doi 10.1016/j.ccr.2009.07.025
13. da Rosa P.P.F., Kitagawa Y., Hasegawa Y. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 406. Paper N 213153
14. Пушкарев А.П., Бочкарев М.Н. // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 12. С. 1338; Pushkarev A.P., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 12. P. 1338. doi 10.1070/RCR4665
15. Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 12. С. 1901. doi 10.1134/S0044460X1912014X; Kotlova I.A., Kolokolov F.A., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksanova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2413. doi 10.1134/S1070363219120144
16. Перетертов В.А., Колоколов Ф.А. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 5. С. 631; Peretertov V.A., Kolokolov F.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 5. P. 661. doi 10.1134/S0036023618050169
17. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Николаев А.А., Панюшкин В.Т., Магомадова М.А. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 11. С. 1743; Nazarenko M.A., Ofliidi A.I., Nikolaev A.A., Panyushkin V.T., Magomadova M.A. // Russ. J.

- Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 11. P. 2115. doi 10.1134/S1070363220110158
18. Ravindar V., Swamy S.J., Srihari S., Lingaiah P. // Polyhedron. 1985. Vol. 4. N 8. P. 1511. doi: 10.1016/S0277-5387(00)86991-0
19. Sirajuddin M., Ali S., Tahir M.N. // J. Mol. Struct. 2020. Paper N 129600. doi 10.1016/j.molstruc.2020.129600
20. Chauhan H.P.S., Chourasia S., Agrawal N., Rao R.J. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 1994. Vol. 24. N 2. P. 325. doi 10.1080/00945719408000113
21. Singh B.K., Mishra P., Garg B.S. // Spectrochim. Acta (A). 2008. Vol. 69. N 2. P. 361. doi 10.1016/j.saa.2007.04.007
22. Singh B.K., Mishra P., Garg B.S. // Spectrochim. Acta (A). 2008. Vol. 69. N 3. P. 880. doi 10.1016/j.saa.2007.05.045
23. Prasad A.V.S.S., Reddy P.M., Ravinder V. // Spectrochim. Acta (A). 2009. Vol. 72. N 1. P. 204. doi 10.1016/j.saa.2008.07.035
24. Ravindar V., Lingaiah P., Reddy K.V. // Inorg. Chim. Acta. 1984. Vol. 87. N 1. P. 35. doi 10.1016/S0020-1693(00)83617-8
25. Sharma C.L., Narvi S.S., Arya R.S. // Acta Chim. Hung. 1983. Vol. 114. N 3–4. P. 349.
26. Angus P.M., Jackson W.G. // Inorg. Chim. Acta. 1998. Vol. 268. N 1. P. 85. doi 10.1016/S0020-1693(97)05723-X
27. Singh B.K., Prakash A., Adhikari D. // Spectrochim. Acta (A). 2009. Vol. 74. N 3. P. 657. doi 10.1016/j.saa.2009.07.017
28. Chen G., Sarris J.L., Wardle N.J., Bligh S.A., Chatterton N.P. // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. N 72. P. 9026. doi 10.1039/C2CC34425D
29. Соколов М.Е., Архипова И.Н., Колоколов Ф.А., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 10. С. 1585; Sokolov M.E., Arkhipova I.N., Kolokolov F.A., Volynkin V.A., Panyushkin V.T. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 10. P. 1895. doi 10.1134/S1070363210100014
30. Соколов М.Е., Репина И.Н., Райтман О.А., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 5. С. 817; Sokolov M.E., Repina I.N., Raitman O.A., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T. // Russ. J. Phys. Chem. 2016. Vol. 90. N 5. P. 1097. doi 10.1134/S0036024416050320
31. Shul'gin V., Pevzner N., Gusev A., Sokolov M., Panyushkin V., Devterova J., Kirillov K., Martynenko I., Linert W. // J. Coord. Chem. 2018. Vol. 71. N 24. P. 4228. doi 10.1080/00958972.2018.1536783
32. Sokolov M.E., Repina I.N., Panyushkin V.T. // J. Phys. Chem. (C). 2012. Vol. 116. N 9. P. 5554. doi:10.1021/jp204574w
33. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, С. 258.
34. Deacon G.B., Phillips R.J. // Coord. Chem. Rev. 1980. Vol. 33. N 3. P. 227. doi 10.1016/S0010-8545(00)80455-5
35. Sutton C.C.R., da Silva G., Franks G.V. // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. N 18. P. 6801. doi 10.1002/chem.201406516
36. Yan X., Li Y., Wang Q., Huang X., Zhang Y., Gao C., Liu W., Tang Y., Zhang H., Shao Y. // Cryst. Growth Des. 2011. Vol. 11. N 9. P. 4205. doi 10.1021/cg200816f
37. Bünzli, J.-C.G. In: Springer Series in Materials Science. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Berlin: Springer, 2005. Vol. 83. P. 477. doi 10.1007/3-540-28209-2_9

Synthesis and Luminescent Properties of Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+} Complex Compounds with Some *N*-Substituted Phthalamic Acids

A. V. Chernyshova^a, A. A. Nikolaev^a, F. A. Kolokolov^b, V. V. Dotsenko^{a,c,*},
N. A. Aksenov^c, and I. V. Aksenova^c

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

^b *Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

^c *North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia*

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Received April 14, 2021; revised April 14, 2021; accepted April 22, 2021

A number of coordination compounds of europium(III), terbium(III), and gadolinium(III) with *N*-substituted phthalamic acids were synthesized. Composition and structure of the ligands and the obtained complex compounds were confirmed by NMR and IR spectroscopy, thermogravimetric analysis. It was found that the most pronounced luminescence is possessed by terbium(III) and europium(III) coordination compounds of with *N*-phenylphthalamic acid.

Keywords: lanthanides, phthalamic acids, complex compounds, luminescence