

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ГИДРОКСОФЕНИЛАНТРАНИЛАТЫ ТЕРБИЯ(III)

© И. В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, д. 159
E-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 26 ноября 2024 г.

Синтезированы разнолигандные люминесцирующие гидроксофенилантранилаты тербия(III). Комплексы тербия(III) с фенилантраниловой кислотой состоят из порошков, частицы которых имеют размеры: длина 4–400 мкм, ширина 1–10 мкм. Соединения охарактеризованы методами химического элементного анализа, рентгенофазового и термического анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Показано, что при термолизе комплексов отрыв молекул нейтрального лиганда происходит в одну стадию с экзотермическими эффектами. Соединения являются термически устойчивыми до 180°C. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает гидроксофенилантранилат тербия(III) с гексаметилфосфортриамидом. Получены люминесцирующие полимерные материалы на основе гидроксофенилантранилатов тербия(III) и полиэтилена высокого давления.

Ключевые слова: комплексные соединения; люминесценция; фенилантраниловая кислота; тербий; гидроксофенилантранилаты тербия(III)

DOI: 10.31857/S0044461824060070; EDN: UGQFSF

Люминесцентные материалы, использующиеся в промышленности, могут быть получены на основе соединений РЗЭ [1–3]. Одними из перспективных объектов для подобных систем являются комплексные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами.

Фенилантраниловая кислота относится к ароматическим α -аминокислотам, имеющим два донорных центра — иминный азот и карбоксильную группу. Координационные соединения лантаноидов с антраниловой кислотой и ее производными — фенилантраниловой кислотой характеризуются высокой интенсивностью люминесценции (см., например, [4–6]).

Сведения об основных фенилантранилатах тербия(III) практически отсутствуют [6, 7]. Комплексо-

образование тербия с фенилантраниловой кислотой изучено преимущественно в растворах [7, 8]. Аддукты тербия(III) с фенилантраниловой кислотой и нейтральными лигандами резко повышают интенсивность люминесценции. Действительно, на примере комплексного соединения фенилантранилата тербия(III) с трифенилфосфиноксидом продемонстрирована возможность использования разнолигандных ароматических карбоксилатов в качестве эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных устройств [7].

Ранее были подробно описаны синтез, физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства антранилатов тербия(III) [9, 10]. Полученные комплексные соединения тербия(III) обладали интенсив-

ной люминесценцией. В связи с этим представляло значительный интерес получение комплексных соединений тербия(III) с производными антраниловой кислоты — фенилантраниловой кислотой.

Цель работы — синтез интенсивно люминесцирующих разнолигандных гидроксофенилантранилатов тербия(III) с нейтральными лигандами состава $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot D \cdot H_2O$, где PHA — фенилантраниловая кислота, D — H_2O , дигексилсульфоксид (DHSO), гексаметилфосфортриамид (HMFA), 2,2'-дипиридил (DIPY), и получение люминесцирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления с добавками гидроксофенилантранилатов тербия(III).

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реактивы: $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч., АО «Вектон»), фенилантраниловую кислоту (ч., АО «Вектон»), дигексилсульфоксид (97%, АО «Вектон»), 2,2'-дипиридил (99%, Acros Organics), гексаметилфосфортриамид (97%, АО «Вектон»), 25%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»), этанол (95%, ООО «Гиппократ»), пропанол (95%, ООО «Гиппократ»). Фенилантраниловую кислоту перекристаллизовывали из 90%-ного этанола. Аргон использовали газообразный, высокой чистоты (99.998%), кислород использовали технический газообразный, сорт 1, высокой чистоты (99.7%). Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор АДЭа-4-СЗМО, ОАО «Саранский завод медоборудования и инструментов»).

Для синтеза разнолигандных соединений тербия(III) с фенилантраниловой кислотой к водному раствору $Tb(NO_3)_3$ [0.22 г $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, растворенного в 5 мл дистиллированной воды] прибавляли 70%-ный этанольный раствор фенилантраниловой кислоты и дополнительного нейтрального лиганда (0.10 г дигексилсульфоксида, или 0.15 г гексаметилфосфортриамида, или 0.16 г 2,2'-дипиридила в 15 мл 96%-ного этанола) в мольном отношении $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : PHA : \text{нейтральный лиганд} (DHSO) : 1 : 1.5 : 1.0$. pH реакционной смеси доводили до 7 10%-ным раствором NH_3 . Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при $T = 30^\circ C$ в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Выход соединений составил 80–85%. Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета. Данные соединения малорастворимы

в спиртах, устойчивы при нормальных условиях. Согласно данным химического элементного, рентгенофазового, термического анализа и люминесцентной спектроскопии, после двух лет хранения при нормальных условиях полученные комплексные соединения имеют состав $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot D \cdot H_2O$, сохраняют термические характеристики. Для определения растворимости использовали метод гравиметрического определения растворимости. Растворимость соединений определяли в 100 г растворителя (этанола, пропанола). В 100 г растворителя растворяется менее 1 г вещества.

Элементный анализ комплексных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector Instruments). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание тербия устанавливали весовым методом: прокаливая навеску комплексного вещества до постоянной массы Tb_2O_3 . По данным элементного химического анализа, состав синтезированных комплексных соединений тербия(III) с фенилантраниловой кислотой отвечает формулам $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DHSO \cdot H_2O$, $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot HMFA \cdot H_2O$ и $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DIPY \cdot H_2O$.

Регистрация термограмм проводилась на приборе STA 449C (Netzsch) в потоке смеси аргона ($20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) и кислорода ($20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) в платиновом тигле при скорости нагревания $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таким образом, термоустойчивые разнолигандные комплексные фенилантранилаты тербия(III) можно успешно использовать для внедрения в полиэтилен высокого давления (белый порошок, размер частиц 500 мкм, Alfa Aesar № A10239).

Рентгенографическое исследование соединений проводили порошковым методом. Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») в SuK_α -излучении при комнатной температуре.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на приборе Shimadzu IRTracer-100 (область $4000\text{--}350 \text{ см}^{-1}$) при комнатной температуре.

Полиэтиленовые пленки, активированные люминесцирующими комплексными соединениями тербия(III), получали методом прессования. Для этого полученные разнолигандные фенилантранилаты тербия(III) и порошок полиэтилена высокого давления тщательно перемешивали в ступке и прессовали на гидравлическом прессе при $140^\circ C$. Общее содержание люминофора в пленках составляло 0.3–0.5 мас%, толщина пленки 100 мкм.

Для изучения люминесцентных свойств комплексных соединений и полимерных материалов использовали спектрофлуориметр Shimadzu

RF-5000 ($T = 293$ K) и флуоресцентный микроскоп AXIOPLANE-2 Imaging (Carl Zeiss).

Для определения размеров частиц соединений и их морфологического строения использовали электронный сканирующий микроскоп Hitachi S5500 и приставку для локальной энергодисперсионной спектроскопии — Thermo Scientific NORAN System 7.

Обсуждение результатов

Дифрактометрическим порошковым методом определены кристаллографические параметры (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рентгенографических рефлексов) гидроксофенилантранилатов тербия(III) и исходных веществ (фенилантраниловой кислоты и нейтральных лигандов). Рентгенофазовый анализ показал отсутствие рентгенографических рефлексов исходных веществ на рентгенограммах, что свидетельствует о чистоте комплексных соединений (табл. 1). Согласно данным рентгенографического исследования, разнолигандные гидроксофенилантранилаты тербия(III) с гексаметилфосфортриамидом и дифенилгуанидином являются рентгеноаморфными.

Полученные соединения имеют однотипное строение. Мелкокристаллические координационные соединения тербия(III) с фенилантраниловой кислотой состоят из стержнеобразных поликристаллических частиц (рис. 1). Средние размеры частиц комплексных соединений: длина 4–400 мкм, ширина 1–0 мкм.

Комплексообразование приводит к изменению положения полос поглощения, соответствующих π – π^* -переходу фенилантраниловой кислоты ($\lambda_{\text{max}} = 280$ и 350 нм) (рис. 2). Для полученных разнолигандных фенилантранилатов тербия(III) характерен более сложный вид спектров поглощения, чем для фенилантраниловой кислоты. В электронных спектрах поглощения гидроксофенилантранилатов наблюдаются дополнительные полосы поглощения, характерные для координированных нейтральных молекул лигандов. Так, в электронных спектрах поглощения $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляется полоса поглощения DIPY с $\lambda_{\text{max}} = 267$ – 270 нм.

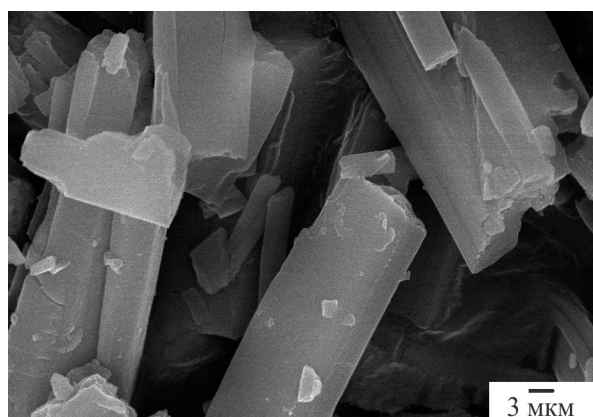


Рис. 1. Изображение частиц $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$. PHA — фенилантраниловая кислота, DIPY — 2,2'-дипиридил.

Таблица 1

Рентгенометрические данные комплексных соединений тербия(III)

Межплоскостное расстояние, Å	Относительная интенсивность рентгенографических рефлексов, %	Межплоскостное расстояние, Å	Относительная интенсивность рентгенографических рефлексов, %
$\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
12.11	100.0	10.44	44.80
8.56	41.80	10.19	100.0
7.55	32.43	7.87	31.90
6.02	42.0	6.24	16.36
5.05	32.38	6.40	34.55
4.94	25.23	5.72	37.27
4.41	22.00	4.55	20.91
4.02	23.81	3.60	13.64
3.37	44.29	3.48	32.73
3.31	22.38	3.40	22.73
3.14	21.90	3.27	23.64
2.73	46.67	2.90	21.64

Примечание. PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DIPY — 2,2'-дипиридил, DHSO — дигексилсульфоксид.

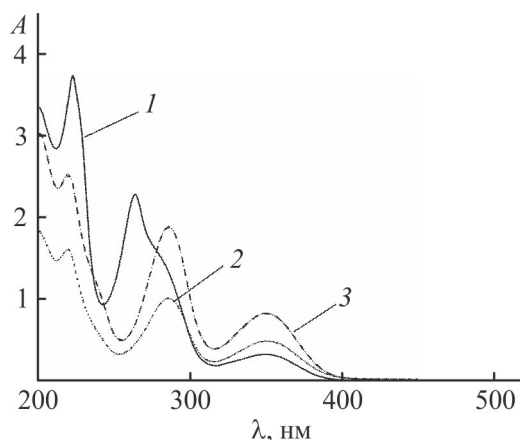


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в этаноле (10^{-4} М).

1 — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{HMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DIPY — 2,2'-дипиридил, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид.

В $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ полоса поглощения PHA с $\lambda_{\text{макс}} = 289$ нм сдвинута в более длинноволновую область по сравнению с ее положением в спектре несвязанной фенилантраниловой кислоты. Значение этой полосы соответствует синглетному ($S\pi-\pi^*$)-переходу [9].

Термическая деструкция полученных комплексных соединений является многоступенчатым процес-

сом (рис. 3). При термолитзе гидроксофенилантранилатов в интервале температур $85-165^\circ\text{C}$ наблюдается разрыв связи тербия с молекулами воды и гидроксо-группами. Процесс дегидратации полученных комплексных соединений тербия(III) протекает в одну стадию с небольшим экзотермическим эффектом. Разрыв связи между фенилантраниловой кислотой и ионом тербия наблюдается в диапазоне температур

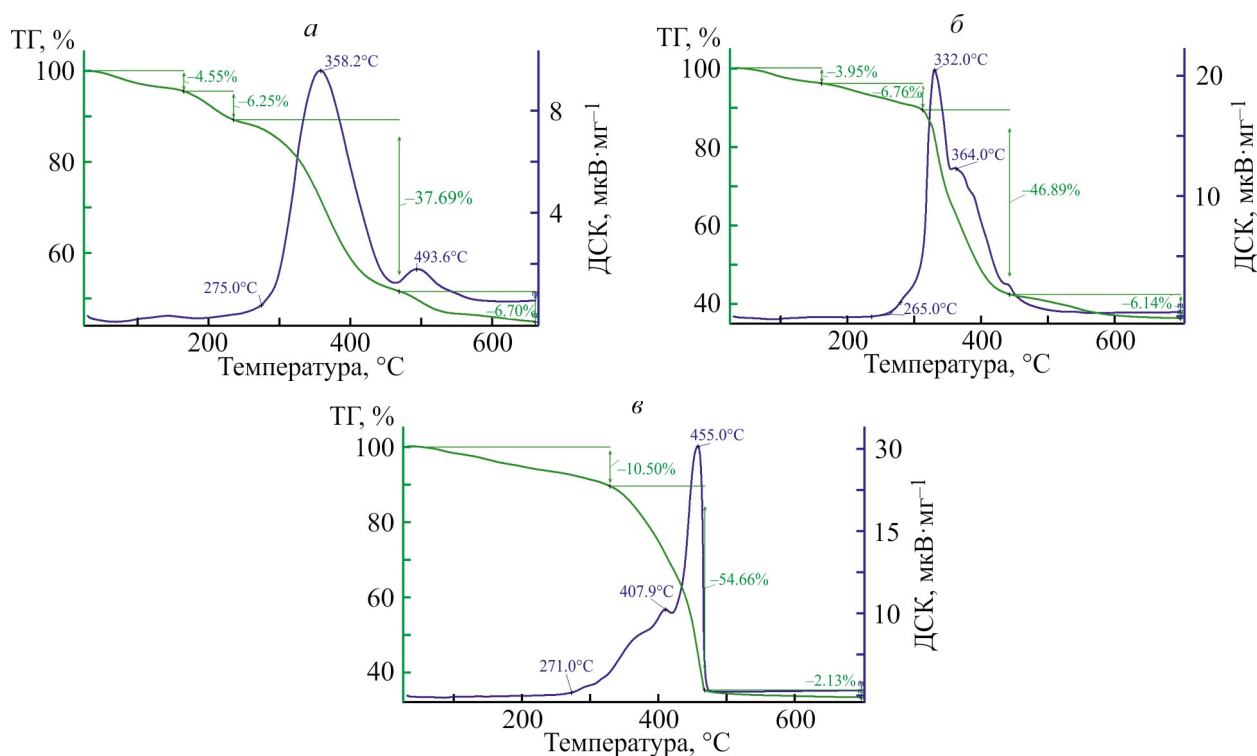


Рис. 3. Термограммы гидроксофенилантранилатов тербия(III).

а — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в — $\text{Tb}(\text{PHA})(\text{OH})_2 \cdot \text{HMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид, DIPY — 2,2'-дипиридил.

160–250°C. Процесс отщепления нейтральных лигандов протекает в интервале температур 250–400°C со значительными экзотермическими эффектами. Конечным продуктом термического разложения комплексных соединений является порошок черного цвета — Tb_2O_3 . Термическую устойчивость разнолигандных фенилантранилатов тербия(III) можно объяснить строением комплексов — наличием в структуре нескольких сопряженных связей.

Определение координации аниона фенилантраниловой кислоты и нейтральных лигандов к иону $Tb(III)$ осуществляли с использованием ИК-спектроскопических данных. Отнесение характеристических полос поглощения основных функциональных групп в их ИК-спектрах проведено в соответствии с данными для фенилантранилатов различных металлов и накопленными авторами сведениями в ходе систематического исследования координационных соединений редкоземельных элементов [11–13].

На наличие депротонированной карбоксильной группы фенилантраниловой кислоты в разнолигандных комплексных соединениях указывает исчезновение в ИК-спектрах полосы деформационного колебания OH -группы при 1000 см^{-1} и валентных колебаний $\nu_{as}(CO)$ неионизированной карбонильной группы фенилантраниловой кислоты (1660 см^{-1}).^{*} Также проявляются интенсивные полосы при $1580\text{--}1590$, $1380\text{--}1390\text{ см}^{-1}$, которые относятся к $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$ соответственно.^{**} Разность частот $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ составляет $190\text{--}210\text{ см}^{-1}$, что, согласно [11], свидетельствует о бидентатной координации карбоксильной группы к центральному атому тербия. Интенсивные полосы в области $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям связей $C=C$ бензольного кольца координированной фенилантраниловой кислоты. Наряду с ними присутствуют также ряд заметных полос [$\nu(Tb-O)$] $615\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Полосы средней интенсивности в области $540\text{--}560\text{ см}^{-1}$ характерны для связи $\nu(Tb-N)$, подтверждают координацию фенилантраниловой кислоты через атомы азота [12]. В ИК-спектрах комплексных соединений присутствуют полосы поглощения антисимметричных ($3450\text{--}3460\text{ см}^{-1}$) и симметричных ($3450\text{--}3460\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний NH -групп фенилантранилат-аниона.^{***} Следовательно, неза-

висимо от нейтрального лиганда координация фенилантраниловой кислоты в соединениях к атому тербия осуществляется бидентатными карбоксильными группами и атомами азота. В области $3590\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ проявляется узкая интенсивная полоса валентных колебаний $\nu(OH)$ [13].

ИК-спектры исследуемых комплексных соединений в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ имеют сложную структуру. Понижение частоты валентных колебаний иминогруппы при комплексообразовании на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ по сравнению с аналогичными значениями $\nu(NH)$ для фенилантраниловой кислоты (табл. 2) указывает на образование связи между азотом фенилантраниловой кислоты и центральным ионом тербия.

О координации нейтральных лигандов в гидроксофенилантранилатах тербия(III) свидетельствуют дополнительные полосы поглощения в ИК-спектрах. В спектре $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot DHSO \cdot H_2O$ обнаружены интенсивные полосы в области 1010 см^{-1} , отвечающие колебаниям координированного $DHSO$. При этом дигексилсульфоксид координирован через кислород, так как частота валентного колебания связи $S=O$ (1010 см^{-1}) ниже, чем в свободном дигексилсульфоксиде.

В разнолигандном комплексном соединении $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot NMFA \cdot H_2O$ на координацию гексаметилфосфортриамида указывает полоса поглощения $\nu(P=O)$ в области 1167 см^{-1} , отсутствующая в спектре гидрата комплекса тербия с фенилантраниловой кислотой. Полосы поглощения $\nu(P=O)$ в ИК-спектре смещены в сторону низких частот по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов на 20 см^{-1} , что свидетельствует о координации через кислород фосфорильной группы. В ИК-спектре комплексного соединения $Tb(PHA)(OH)_2 \cdot \times DIPY \cdot H_2O$ наблюдается поглощение при $1530\text{--}1540\text{ см}^{-1}$, вызванное колебаниями связи $C=N$. На координацию 2,2'-дипиридила ионом тербия указывает то, что полосы поглощения 2,2'-дипиридила — 1415 , 1560 , 1585 см^{-1} смещены в сторону больших частот по сравнению с их положением в ИК-спектрах «свободного» 2,2'-дипиридила.

Присутствие молекул воды в синтезированных разнолигандных комплексных соединениях обуславливает появление широкой полосы в ИК-спектрах в области $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

Полученные разнолигандные гидроксофенилантранилаты тербия(III) были внедрены в полиэтилен высокого давления. Методом флуоресцентной микроскопии проведен анализ дисперсности и распределения частиц люминесцирующих соединений в полученном комплексном полимере. Наблюдается

^{*} Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 256.

^{**} Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 2007. С. 397.

^{***} Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 252.

Таблица 2

Колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах разнолигандных соединений Tb(III) с фенилантраниловой кислотой и нейтральными лигандами

Отнесение	Tb(PHA)(OH) ₂ ·2H ₂ O	Tb(PHA)(OH) ₂ ·DHSO·H ₂ O	Tb(PHA)(OH) ₂ ·HMFA·H ₂ O	Tb(PHA)(OH)·DIPY·H ₂ O
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3100–3620	3100–3600	3200–3600	3100–3600
$\nu(\text{OH})$	3590	3580	3575	3580
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})_{\text{pha}}$	3450	3460	3460	3470
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})_{\text{pha}}$	3280	3290	3290	3300
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{pha}}$	1605	1600	1595	1590
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1592	1580	1585	1585
$\nu(\text{CH})_{\text{пирид. кольца}}$	1580	1560	1570	1580
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1385	1380	1385	1385
$\nu(\text{C}—\text{N})$	1367	1360	1356	
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1390	1390	1385	1385
$\delta(\text{CH})$ плоские	1245 1160	1250 1160	1160	1160
$\delta(\text{CH})$ неплоские	790 750 700	800 740 710	770 710	770 710
$\nu(\text{Ln}—\text{O})$	620	640	640	620
$\nu(\text{Ln}—\text{N})$	540	550	560	550

Примечание. PHA — анион фенилантраниловой кислоты, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид, DIPY — 2,2'-дипиридил.

неравномерное распределение частиц в полимерной матрице. В полимерном материале можно выделить очень мелкие частицы размером 1.5–2 мкм. Значительную часть объема материалов занимают как мелкие частицы округлой формы размерами 3–6 мкм, так и размытые агрегаты мелкодисперсных частиц размерами 20–40 мкм.

Полимерные материалы, содержащие разнолигандные фенилантранилаты тербия(III), прозрачны и люминесцируют при облучении ультрафиолетовым светом как при комнатной температуре, так и при 77 К. Интенсивность люминесценции фенилантранилатов ниже изученных ранее разнолигандных антранилатов тербия(III) [9, 10]. Это можно объяснить близостью расположения триплетного уровня фенилантраниловой кислоты и резонансного уровня Tb(III).

Спектры люминесценции полученных материалов идентичны спектрам индивидуальных комплексных соединений, что свидетельствует о сохранении структуры диспергированных в полимерной матрице люминесцирующих частиц комплексных соединений тербия(III). Спектры люминесценции состоят из трех

групп линий, лежащих в диапазоне 21000–15000 см^{-1} , соответствующих переходам $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_j$ ($j = 4\text{--}6$) (рис. 3). Основная доля излучения приходится на переход $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$. Переход $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ в спектрах флуоресценции состоит из 1–3 компонент. Полосы переходов $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_6$ и $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$ имеют меньшую интенсивность и лежат соответственно в области 20 600–20 300 и 17 200–16 800 см^{-1} . Присоединение нейтрального лиганда (H_2O , дигексилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид, 2,2'-дипиридил) приводит к изменению характера расщепления и интенсивности отдельных линий $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_j$ ($j = 4\text{--}6$)-переходов в спектрах люминесценции, что связано с вхождением нейтрального лиганда во внутреннюю координационную сферу комплексов состава Tb(PHA)(OH)₂·D.

При замене нейтрального лиганда (H_2O , дигексилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид, 2,2'-дипиридил) изменяется кристаллическое поле вокруг люминесцирующего центра, что в соответствии с теорией Джадда–Оффельта ведет к изменению спектра люминесценции [18]. Полимерные материалы, активированные комплексом Tb(PHA)(OH)₂·HMFA·H₂O, являются наиболее интенсивно люминесцирующими.

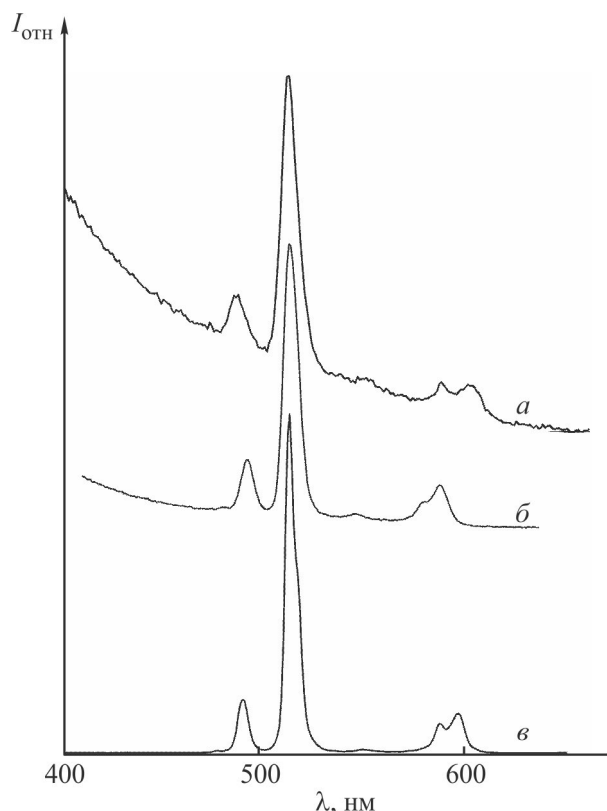


Рис. 4. Спектры люминесценции полиэтилена высокого давления с добавками соединений: *a* — $\text{Tb(PHA)(OH)}_2 \times \text{DHSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; *б* — $\text{Tb(PHA)(OH)}_2 \cdot \text{HMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *в* — $\text{Tb(PHA)(OH)}_2 \cdot \text{DIPY} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где РНА — анион фенилантраниловой кислоты, DHSO — дигексилсульфоксид, HMFA — гексаметилфосфортриамид, DIPY — 2,2'-ди-пиридил.

Введение нейтрального лиганда с алкильными заместителями (дигексилсульфоксид) в комплекс приводит к заметному гипсохромному сдвигу в спектрах поглощения, увеличению стоксова сдвига и ослаблению люминесценции.

Выводы

Синтезированы люминесцирующие, термоустойчивые разнOLIгандные гидроксофенилантранилаты тербия(III) с нейтральными лигандами островного строения. Показано, что в полученных комплексных соединениях координация фенилантраниловой кислоты к Tb^{3+} осуществляется посредством как COO^- , так и NH -групп. Данные соединения могут быть использованы в качестве добавок для получения светотрансформирующих полимерных материалов, характеризующихся интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 475–650 нм.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWF N(0205)-2023-0003.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Калиновская Ирина Васильевна, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6858-6595>

Список литературы

- [1] Bunzli J.-C. G., Eliseeva S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. P. 1939–1949. <https://doi.org/10.1039/C3SC22126A>
- [2] Hasegawa Y., Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications // *RSC. Adv.* 2015. V. 5. P. 338–353. <https://doi.org/10.1039/C4RA09255D>
- [3] Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. Photo- and thermostable luminescent beads composed of Eu(III) complexes and PMMA for enhancement of silicon solar cell efficiency // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 601. P. 293–297. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.165>
- [4] Zapala L., Kalembkiewicz J. Studies on the distribution of N-phenylanthranilic acid in two-phase system: Aromatic solvent water // *Talanta.* 2006. V. 69. N 3. P. 601–610. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.30>
- [5] Кормаиш Ж. А., Матвийчук О. Ю., Антал И. П., Базель Я. Р. Сенсоры на основе одно- и двухслойных пластифицированных мембран для потенциометрического определения метафенаминовой и фенилантраниловой кислот // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 6. С. 553–562. <https://doi.org/10.1134/S1061934820060131>
[Kormmash J. A., Matviichuk O. Yu., Antal I. P., Basel Ya. R. Sensors based on single- and double-layer plasticized membranes for potentiometric determination of metafenamic and phenylanthranilic acids // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. N 6. P. 820–828. <https://doi.org/10.1134/S1061934820060131>].
- [6] Калиновская И. В., Карасев В. Е., Непрокина Е. В. Гидроксофенилантранилаты тербия // *Журн. неорг. химии.* 2000. Т. 45. № 7. С. 1142–1145.
- [7] Елисеева С. В., Мирзое О. В., Иванов Р. А., Ничипорук Р. В., Иванов С. А., Вестлинг М.,

- Кузьмина Н. П. Синтез и характеристика разнолигандных комплексов на основе фенилантраанилата тербия(III) ($Tb(PhA)_3$) с трифенилфосфиноксидом (TPPO). Электролюминесцентное устройство на основе $Tb(PhA)_3(TPPO)_2$ // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50. С. 596–603 [Eliseeva S. V., Ivanov R. A., Kuz'mina N. P., Mirzov O. V., Nichiporuk R. V., Ivanov S. A., Vestling M. Heteroleptic complexes of terbium(III) phenylanthranilate ($Tb(PhA)_3$) with triphenylphosphine oxide (TPPO): a $Tb(PhA)_3(TPPO)_2$ -based electroluminescent device // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 534–540. <https://www.elibrary.ru/ljlrhj>].
- [8] Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 187–227. <https://doi.org/10.1039/B905604C>
- [9] Карасев В. Е., Стеблевская Н. И., Щелоков Р. Н., Щукина И. В. Соединения тербия с антралиновой кислотой и нейтральными лигандами // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 350–356.
- [10] Карасев В. Е., Стеблевская Н. И. Спектроскопическое исследование гидроксоантралилатов европия и тербия // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2252–2256.
- [11] Pimentel P. M., Oliveira V. S., Silva Z. R., Melo D. M. A., Zinner L. B., Vicentini G., Bombieri G. Synthesis, properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone and X-ray crystal structure of $[Sm(CF_3COO)_3(AZA)_2(H_2O)]_2 \cdot 2AZA$ // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 2651–2657. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00868-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00868-3)
- [12] Гасанова С. С., Гасанова У. М., Мамедова Л. Н., Мовсумов Е. Синтез и исследование комплексов металлов Cu(II), Zn(II), Ni(II) с пиразин-2-карбоновой кислотой // EurasianUnionScientists. 2020. Т. 81. № 12. С. 24–27. <https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.81.1155>
- [13] Zolin V. F. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. N 1–2. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.006>
-