

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ И $\text{Tb}^{3+}$ С ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2019 г. И. А. Котлова<sup>a,\*</sup>, Ф. А. Колоколов<sup>a</sup>, В. В. Доценко<sup>a,b</sup>,  
Н. А. Аксенов<sup>b</sup>, И. В. Аксенова<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: kot-tlova@mail.ru

<sup>b</sup> Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

Поступило в Редакцию 17 мая 2019 г.

После доработки 17 мая 2019 г.

Принято к печати 25 мая 2019 г.

На основе полученных по реакции Пфитцингера производных хинолин-4-карбоновой кислоты и  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  синтезированы комплексные соединения общей формулы  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 5-10$ ). Состав и структура лигандов и полученных комплексных соединений подтверждены методами ЯМР, ИК спектроскопии, термогравиметрии и комплексонометрического титрования. Комплекс европия с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой обладает эффективной люминесценцией.

**Ключевые слова:** производные хинолин-4-карбоновой кислоты, реакция Пфитцингера, лантаниды, люминесцентные свойства, комплексообразование

**DOI:** 10.1134/S0044460X1912014X

В последнее время возрастает потребность в создании новых полифункциональных комплексных соединений, обладающих эффективной люминесценцией, в частности, комплексных соединений лантанидов с органическими лигандами, которые способствуют эффективному переносу энергии на излучающий уровень иона лантанида и повышению интенсивности люминесценции [1–8]. Опубликованы данные о синтезе и фотолюминесцентных свойствах комплексных соединений лантанидов с рядом производных 8-оксихинолина [9–13], а также с хинолин-2,3-дикарбоновой кислотой [14]. Систематических исследований комплексов лантанидов с замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами не проводилось.

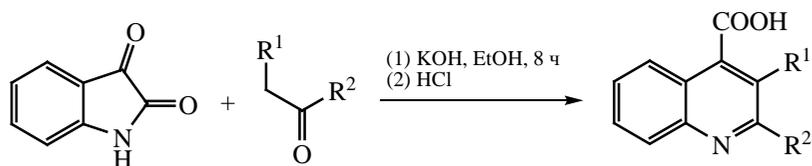
Комплексные соединения  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с ароматическими и гетероциклическими лигандами зарекомендовали себя как соединения, обладающие эффективной люминесценцией. В продолжение исследований в области химии гетероатомных лигандов с карбоксильными группами [15]

и люминесцентных карбоксилатов лантанидов [16–20] мы изучили возможность направленного синтеза и фотолюминесцентные свойства комплексов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами.

На первом этапе были синтезированы 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновая **1** (quin-OCH<sub>3</sub>), 2-(4-бромфенил)хинолин-4-карбоновая **2** (quin-Br) и 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая **3** [quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] кислоты. Синтез кислот **1–3** (схема 1) проводили по реакции Пфитцингера (обзорная работа [21]) согласно модифицированной процедуре [22].

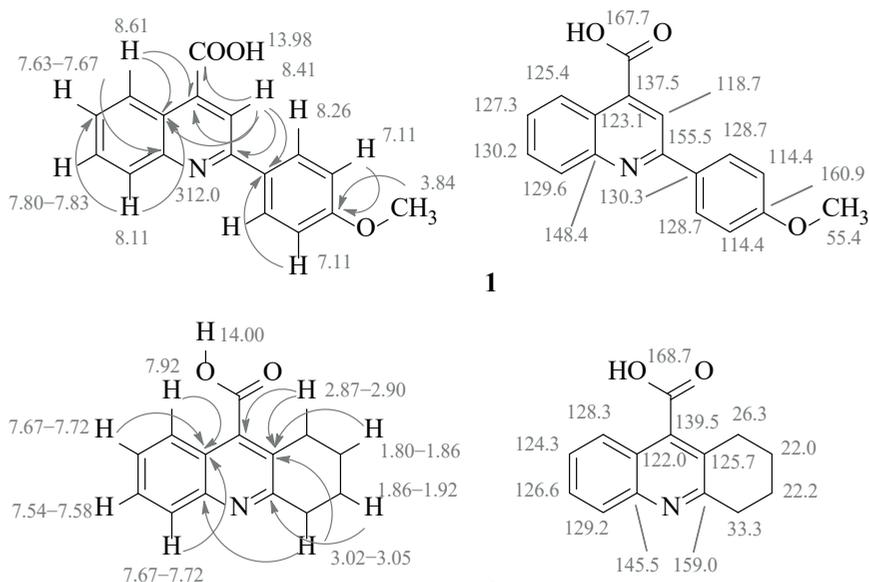
Для подтверждения чистоты и индивидуальности соединения **1–3** детально охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, а также экспериментами ЯМР (DEPTQ, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMQC). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H кислот **1–3** наблюдается сигнал в области 13.99–14.01 м. д., характерный для карбоксильной группы. Аналогичный характерный сигнал карбок-

Схема 1.



$R^1 = H, R^2 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (quin-OCH<sub>3</sub>) (**1**),  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$  (quin-Br) (**2**);  
 $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4$  [quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (**3**).

Схема 2.



сильной группы наблюдается в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C DEPTQ кислот **1–3** в области 167.5–168.7 м. д. В спектре ЯМР <sup>15</sup>N соединения **1** обнаруживается сигнал хинолинового азота в области 312.0 м. д., который в спектре НМВС <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N дает кросс-пики с протонами Н<sup>3</sup> (8.41 м. д.) и Н<sup>8</sup> (8.11 м. д.). Основные химические сдвиги и гетероядерные корреляции в молекулах соединений **1** и **3** представлены на схеме 2; полный набор наблюдаемых корреляций приведен в табл. 1, 2.

Комплексные соединения Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> с кислотами **1–3** синтезировали из спиртовых растворов, содержащих ион лантанида(III) и лиганд (HL) в мольном соотношении Ln<sup>3+</sup>: HL = 1:3 (схема 3). Состав полученных комплексов соответствует формуле LnL<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 5–10). Выход комплексов составил 41–84%.

Комплексные соединения **4–12** – порошки бледно-желтого цвета. Состав и структура ком-

плексных соединений Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> с карбоновыми кислотами **1–3** подтверждали методами ИК спектроскопии, содержание металла определяли комплексонометрическим титрованием. В соответствии с полученными данными, комплексные соединения **4–12** имеют следующий состав: Gd(quin-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (**4**), Tb(quin-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (**5**), Eu(quin-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (**6**), Gd(quin-Br)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (**7**), Tb(quin-Br)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (**8**), Eu(quin-Br)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (**9**), Gd[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (**10**), Tb[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (**11**), Eu[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (**12**).

Состав комплексов подтверждали методами термогравиметрии. Согласно данным термогравиметрического анализа, для комплекса Eu[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (**12**) (рис. 1) в интервалах 20–226 и 227–331 °С присутствуют два экзоэффекта, соответствующие в первом случае отщеплению 4 молекул внешнесферной воды, во втором случае –

**Таблица 1.** Наблюдаемые корреляции в спектрах НМВС  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC и  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой кислоты **1**<sup>a</sup>

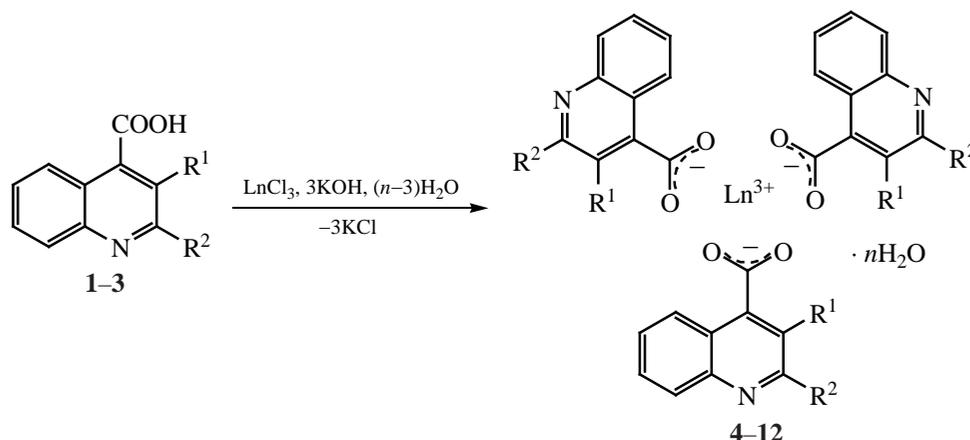
$\delta_{\text{H}}$ , м. д.	$\delta_{\text{C}}$ , м. д.	
	HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$	НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$
3.84 с (3H, MeO)	55.4* (MeO)	160.9 (C-OMe)
7.11 д (2H, H <sup>3</sup> , H <sup>5</sup> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J = 8.7 Гц)	114.4* (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	114.4* (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 160.9 (C-OMe), 128.7* (C <sup>2</sup> , C <sup>6</sup> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 130.3 (C <sup>1</sup> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
7.63–7.67 м (1H, H <sup>6</sup> )	127.4* (C <sup>6</sup> )	123.1 (C <sup>4a</sup> ), 130.2* (C <sup>7</sup> )
7.80–7.83 м (1H, H <sup>7</sup> )	130.2 (C <sup>7</sup> )	125.4* (C <sup>5</sup> ), 148.4 (C <sup>8a</sup> )
8.11 д (1H, H <sup>8</sup> , <sup>3</sup> J = 8.6 Гц)	129.6* (C <sup>8</sup> )	123.1 (C <sup>4a</sup> ), 127.4* (C <sup>6</sup> )
8.26 д (2H, H <sup>2</sup> , H <sup>6</sup> , 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J = 8.7 Гц)	128.7* (C <sup>2</sup> , C <sup>6</sup> 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	114.4* (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 128.7* (C <sup>2</sup> , C <sup>6</sup> , 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 155.5 (C <sup>2</sup> ), 160.9 (C-OMe)
8.41 с (1H, H <sup>3</sup> )	118.7* (C <sup>3</sup> )	123.1 (C <sup>4a</sup> ), 130.3 (C <sup>1</sup> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 137.5 (C <sup>4</sup> ), 155.5 (C <sup>2</sup> ), 167.7 (COOH)
8.61 д (1H, H <sup>5</sup> , J = 8.6 Гц)	125.4* (C <sup>5</sup> )	123.1 (C <sup>4a</sup> ), 130.2* (C <sup>7</sup> ), 137.5 (C <sup>4a</sup> ), 148.4 (C <sup>8a</sup> )
13.99 уш. с (1H, COOH)	–	–

<sup>a</sup> Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы, находящиеся в противофазе.

отщеплению 2 молекул внутрисферной воды. В интервале 332–575°C наблюдается сильный экзо-эффект, соответствующий термической деструкции комплекса и последовательной потере трех молекул лиганда. Остаточная масса соответствует оксиду лантаноида.

В ИК спектрах комплексов, в отличие от спектров соединений **1–3**, отсутствует группа полос в области 2800–2400 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют димерам карбоновых кислот, что косвенно свидетельствует об образовании комплекса. Полоса валентного колебания связи C=O неионизированной

Схема 3.



**Таблица 2.** Наблюдаемые корреляции в спектрах HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  и HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты **3**

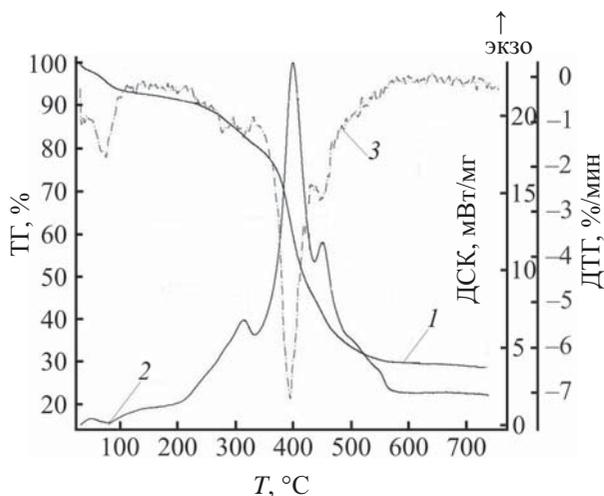
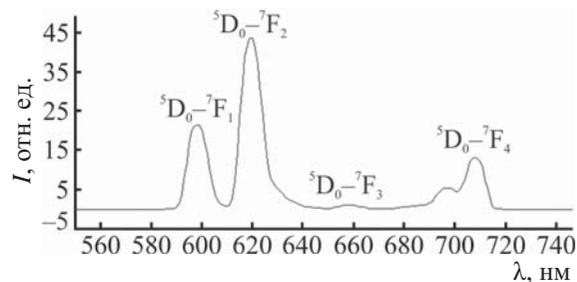
$\delta_{\text{H}}$ , м. д.	$\delta_{\text{C}}$ , м. д.	
	HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$	HMBC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$
1.80–1.86 м (2H, H <sup>2</sup> )	22.0 (C <sup>2</sup> )	22.2 (C <sup>3</sup> ), 26.3 (C <sup>1</sup> ), 33.3 (C <sup>4</sup> ), 125.7 (C <sup>9a</sup> )
1.86–1.92 м (2H, H <sup>3</sup> )	22.2 (C <sup>3</sup> )	22.0 (C <sup>2</sup> ), 26.3 (C <sup>1</sup> ), 33.3 (C <sup>4</sup> ), 159.0 (C <sup>4a</sup> )
2.87–2.90 м (2H, H <sup>1</sup> )	26.3 (C <sup>1</sup> )	22.0 (C <sup>2</sup> ), 22.2 (C <sup>3</sup> ), 125.7 (C <sup>9a</sup> ), 139.5 (C <sup>9</sup> ), 159.0 (C <sup>4a</sup> )
3.02–3.05 м (2H, H <sup>4</sup> )	33.3 (C <sup>4</sup> )	22.0 (C <sup>2</sup> ), 22.2 (C <sup>3</sup> ), 125.7 (C <sup>9a</sup> ), 145.5 (C <sup>10a</sup> ), 159.0 (C <sup>4a</sup> )
7.54–7.58 м (1H, H <sup>6</sup> )	126.6* (C <sup>6</sup> )	124.3* (C <sup>7</sup> ), 128.3* (C <sup>8</sup> ), 129.2* (C <sup>5</sup> ), 145.5 (C <sup>10a</sup> )
7.67–7.72 м (2H, H <sup>5</sup> , H <sup>7</sup> наложение)	124.3* (C <sup>7</sup> ), 129.2* (C <sup>5</sup> )	122.0 (C <sup>8a</sup> ), 124.3* (C <sup>7</sup> ), 126.6* (C <sup>6</sup> ), 128.3* (C <sup>8</sup> ), 129.2* (C <sup>5</sup> ), 139.5 (C <sup>9</sup> ), 145.5 (C <sup>10a</sup> )
7.92 д (1H, H <sup>8</sup> , $^3J = 8.3$ Гц)	128.3* (C <sup>8</sup> )	122.0 (C <sup>8a</sup> ), 124.3* (C <sup>7</sup> ), 126.6* (C <sup>6</sup> )
14.00 уш. с (1H, COOH)	–	–

карбонильной группы в области 1650–1715  $\text{см}^{-1}$  смещается в сторону меньших длин волн, соответствующих валентным колебаниям ионизированной карбоксильной группы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Поскольку разница частот асимметричного и симметричного валентных колебаний  $\Delta\nu$  в спектрах всех полученных комплексных соединений не превышает 220  $\text{см}^{-1}$ , можно считать, что все лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентантно координированы двумя атома-

ми кислорода депротонированной карбоксильной группы к ионам лантанидов(III) [23].

Для выяснения возможности применения полученных комплексных соединений в качестве люминофоров были записаны их спектры люминесценции. Для эффективной люминесценции необходимо, чтобы соблюдалось условие близости расположения по энергии триплетного уровня лиганда и излучающего уровня иона лантанида, при этом триплетный уровень лиганда должен лежать выше излучающего уровня иона лантанида на 1800–3500  $\text{см}^{-1}$  [24].

Триплетные уровни кислот **1–3** определены по спектрам фосфоресценции их комплексов с  $\text{Gd}^{3+}$ . За энергию  $T_1$  принимали значение длинноволно-

**Рис. 1.** Термограмма комплекса  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{quin}(\text{CH}_2)_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**12**). 1 – ТГ, 2 – ДСК, 3 – ДТГ.**Рис. 2.** Спектр люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{quin}(\text{CH}_2)_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**12**).

вой полосы испускания в спектре фосфоресценции комплексов  $Gd^{3+}$ . По данным спектров люминесценции комплексов  $Gd^{3+}$  определены триплетные уровни соединений **1–3**:  $T_1$  (**1**) 17241,  $T_1$  (**2**) 17094,  $T_1$  (**3**) 19920  $cm^{-1}$ . Энергия триплетных уровней кислот **1–3** меньше резонансного уровня иона  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$  20500  $cm^{-1}$ ), и эффективный внутримолекулярный перенос энергии с органического лиганда на ион  $Tb^{3+}$  невозможен, что подтверждается экспериментальными данными.

Энергия триплетных уровней  $T_1$  кислот **1** и **2** меньше резонансного уровня иона  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0$  17250  $cm^{-1}$ ), и у комплексных соединений **6, 9**  $Eu^{3+}$  с этими лигандами люминесценция отсутствует. Энергия триплетного уровня  $T_1$  кислоты **3** оптимальна для иона  $Eu^{3+}$ , и для комплекса  $Eu^{3+}$  с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой **3** наблюдается эффективная люминесценция. Спектр люминесценции комплекса **12**  $Eu(H_2O)_2[quin(CH_2)_4]_3 \cdot 4H_2O$  приведен на рис. 2. На рисунке видно характерное излучение иона  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0-^7F_1$ ,  $^5D_0-^7F_2$ ,  $^5D_0-^7F_3$ ,  $^5D_0-^7F_4$ ). Эффективность люминесценции определяют сравнением интегральной интенсивности по отношению к бензоату соответствующего лантаноида [16–20], в нашем случае – по отношению к бензоату европия. Интегральная интенсивность люминесценции комплекса  $Eu(H_2O)_2[quin(CH_2)_4]_3 \cdot 4H_2O$  в 3.36 раза превышает интегральную интенсивность бензоата европия.

Таким образом, получены комплексные соединения  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  с 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой, 2-(4-бромфенил)хинолин-4-карбоновой и 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотами. Установлено, что комплекс европия с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой обладает люминесцентными свойствами, в 3.36 раза превышающими интегральную интенсивность люминесценции бензоата европия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$  DEPTQ, HSQC  $^1H-^{13}C$ , HMBC  $^1H-^{13}C$ , HMBC  $^1H-^{15}N$ ) записаны на спектрометре Bruker Avance III HD NanoBay (400 МГц) в  $DMCO-d_6$ , рабочие частоты для ядер  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{15}N$  – 400, 101 и 40.55 МГц соответственно. Внутренний стандарт – ТМС или остаточные

сигналы растворителя, для спектра  $^{15}N$  – внешний стандарт (жидкий нитрометан, 380.23 м. д.). ИК спектры сняты на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне волновых чисел 4000–350  $cm^{-1}$  с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза. Спектры возбуждения и люминесценции записаны на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама с использованием оптоволоконной приставки Лягушка для твердых образцов. При температуре жидкого азота (77 К) спектры записывали с использованием криостата.

Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Сорбфил-А, элюент – ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор. Термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе NETSCH STA 409 PC/PG при динамическом нагревании от 25 до 750°C в атмосфере воздуха со скоростью 10 град/мин. Элементный С, Н, N анализ выполняли на CHNS анализаторе Vario MICRO cube. Комплексометрическое определение металла проводили титрованием слабокислого раствора соединения лантаноида 0.05 М. раствором ЭДТА в присутствии 0.1% спиртового раствора кислого оранжевого.

**Кислоты 1–3** получали по модифицированной методике [22]. К суспензии 5.0 г (0.034 моль) изатина в 30 мл 96%-ного этанола прибавляли 0.034 моль соответствующего кетона и 30 мл 33%-ного водного раствора гидроксида калия ( $d = 1.32$  г/ $cm^3$ , 0.23 моль). Смесь кипятили 8 ч, затем охлаждали и подкисляли HCl до pH = 2. Осадок через 24 ч отфильтровывали, промывали холодным EtOH. Для очистки соединения 10 мин кипятили в щелочном спиртовом растворе с активированным углем, раствор фильтровали через бумажный фильтр, охлаждали, подкисляли HCl до pH = 2 и оставляли на ночь в холодильнике. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали EtOH и сушили.

**2-(4-Метоксифенил)хинолин-4-карбоновая кислота (1)**. Выход 5.03 г (53%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1599 (C=C, C=N), 1651 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.84 с (3H, 4- $\underline{CH}_3OC_6H_4$ ), 7.11 д (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>, 4- $\underline{CH}_3OC_6H_4$ ,  $^3J = 8.7$  Гц), 7.63–7.67 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.80–7.83 м (1H, H<sup>7</sup>), 8.11 д (1H, H<sup>8</sup>,  $^3J = 8.6$  Гц),

8.26 д (2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц), 8.41 с (1H, H<sup>3</sup>), 8.61 д (1H, H<sup>5</sup>, J = 8.6 Гц), 13.99 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C DEPTQ, δ<sub>C</sub>, м. д.: 55.4\* (MeO), 114.4\* (C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.7\* (C<sup>3</sup>), 123.1 (C<sup>4a</sup>), 125.4\* (C<sup>5</sup>), 127.4\* (C<sup>6</sup>), 128.7\* (C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.6\* (C<sup>8</sup>), 130.2\* (C<sup>7</sup>), 130.3 (C<sup>1</sup>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.5 (C<sup>4</sup>), 148.4 (C<sup>8a</sup>), 155.5 (C<sup>2</sup>), 160.9 (COMe), 167.7 (COOH). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N: δ<sub>N</sub> 312.0 м. д. Найдено, %: С 73.13; Н 4.75; N 4.98. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 73.11; Н 4.69; N 5.02.

**2-(4-Бромфенил)хинолин-4-карбоновая кислота (2).** Выход 10.60 г (95%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1586 (C=C, C=N), 1713 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7.69–7.73 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.75 д (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 8.5 Гц), 7.83–7.87 м (1H, H<sup>7</sup>), 8.16 д (1H, H<sup>8</sup>, J = 8.3 Гц), 8.25 д (2H, H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 8.5 Гц), 8.46 с (1H, H<sup>3</sup>), 8.64 д (1H, H<sup>5</sup>, J = 8.6 Гц), 14.01 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 119.0 (C<sup>3</sup>), 123.6 (CBr), 123.9 (C<sup>4a</sup>), 125.5 (C<sup>8</sup>), 128.1 (C<sup>6</sup>), 129.3 (C<sup>5</sup>), 129.7 (C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.5 (C<sup>7</sup>), 132.0 (C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.9 (C<sup>4</sup>), 137.9 (C<sup>1</sup>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 148.2 (C<sup>8a</sup>), 154.7 (C<sup>2</sup>), 167.5 (COOH). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N: δ<sub>N</sub> 311.7 м. д. Найдено, %: С 58.54; Н 3.13; N 4.28. C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 58.56; Н 3.07; N 4.27.

**1,2,3,4-Тетрагидроакридин-9-карбоновая кислота (3).** Выход 5.02 г (65%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1595 (C=C, C=N), 1653 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.80–1.86 м (2H, H<sup>2</sup>), 1.86–1.92 м (2H, H<sup>3</sup>), 2.87–2.90 м (2H, H<sup>1</sup>), 3.02–3.05 м (2H, H<sup>4</sup>), 7.54–7.58 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.67–7.72 м (2H, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>, наложение сигналов), 7.92 д (1H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц), 14.00 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C DEPTQ, δ<sub>C</sub>, м. д.: 22.0 (C<sup>2</sup>), 22.2 (C<sup>3</sup>), 26.3 (C<sup>1</sup>), 33.3 (C<sup>4</sup>), 122.0 (C<sup>8a</sup>), 124.3\* (C<sup>7</sup>), 125.7 (C<sup>9a</sup>), 126.6\* (C<sup>6</sup>), 128.3\* (C<sup>8</sup>), 129.2\* (C<sup>5</sup>), 139.5 (C<sup>9</sup>), 145.5 (C<sup>10a</sup>), 159.0 (C<sup>4a</sup>), 168.7 (COOH). Найдено, %: С 74.02; Н 5.80; N 6.18. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 73.99; Н 5.77; N 6.16.

**Синтез комплексных соединений 4–12.** К 10 мл спиртового раствора 3 ммоль кислоты 1–3 добавляли 10 мл спиртового раствора эквивалентного количества гидроксида калия. К полученному раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли 10 мл спиртового раствора 1 ммоль TbCl<sub>3</sub>, Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> или EuCl<sub>3</sub>. Осадок от-

фильтровывали, промывали холодным спиртом, после чего сушили на воздухе.

**Gd(quin-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (4).** Выход 0.5084 г (47%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1609 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1397 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 56.48; Н 4.63; Gd 14.51; N 3.84. GdC<sub>51</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub>. Вычислено, %: С 56.45; Н 4.55; Gd 14.49; N 3.87.

**Tb(quin-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (5).** Выход 0.7584 г (68%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1608 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1390 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 54.51; Н 4.78; N 3.76; Tb 14.17. TbC<sub>51</sub>H<sub>53</sub>N<sub>3</sub>O<sub>16</sub>. Вычислено, %: С 54.55; Н 4.76; N 3.74; Tb 14.15.

**Eu(quin-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (6).** Выход 0.7268 г (67%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1601 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1402 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 56.74; Н 4.65; Eu 14.09; N 3.85. EuC<sub>51</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub>. Вычислено, %: С 56.72; Н 4.57; Eu 14.07; N 3.89.

**Gd(quin-Br)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (7).** Выход 0.7039 г (56%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1603 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1420 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 45.50; Н 3.55; Gd 12.43; N 3.29. GdC<sub>48</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>13</sub>. Вычислено, %: С 45.48; Н 3.50; Gd 12.40; N 3.31.

**Tb(quin-Br)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (8).** Выход 0.9342 г (75%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1615 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1402 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 46.05; Н 3.44; N 3.38; Tb 12.68. TbC<sub>48</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: С 46.07; Н 3.38; N 3.36; Tb 12.70.

**Eu(quin-Br)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (9).** Выход 1.0646 г (84%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1585 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1404 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 45.65; Н 3.58; Eu 12.07; N 3.35. EuC<sub>48</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>13</sub>. Вычислено, %: С 45.67; Н 3.51; Eu 12.04; N 3.33.

**Gd[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (10).** Выход 0.3845 г (41%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1593 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1396 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 54.26; Н 5.37; Gd 16.94; N 4.53. GdC<sub>42</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. Вычислено, %: С 54.30; Н 5.32; Gd 16.93; N 4.52.

**Tb[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (11).** Выход 0.7477 г (73%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1594 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1399 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 49.43; Н 5.86; N 5.80; Tb 15.57. TbC<sub>42</sub>H<sub>59</sub>N<sub>3</sub>O<sub>16</sub>. Вычислено, %: С 49.42; Н 5.83; N 4.12; Tb 15.57.

**Eu[quin(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (12).** Выход 0.7051 г (76%). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1587 [ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)], 1404 [ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)]. Найдено, %: С 53.55; Н 5.49; Eu 16.13;

N 4.49.  $\text{EuC}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: С 53.56; Н 5.46; Eu 16.14; N 4.46.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.5547.2017/8.9, В.В. Доценко, И.В. Аксенова; проект № 4.1196.2017/4.6, Н.А. Аксенов) с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов – центр коллективного пользования» и Центра коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» (универсальный идентификатор RFMEFI59317X0008) Кубанского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kido J., Okamoto Y.* // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 2357. doi 10.1021/cr010448y
- Полужетов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
- Grosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 66. P. 2493. doi 10.1021/j100818a041
- Weissman S.A.* // J. Chem. Phys. 1942. Vol. 10. P. 214. doi 10.1063/1.1723709
- Панюшкин В.Т.* Спектрохимия координационных соединений РЗЭ. Ростов-на-Дону: Ростовск. унив., 1984. С. 128.
- De Bettencourt-Dias A.* // Dalton Trans. 2007. Vol. 22. P. 2229. doi 10.1039/B702341C
- Yan B., Zhang H., Wang S., Ni J.* // J. Photochem. Photobiol. (A). 1998. Vol. 116. P. 209. doi 10.1016/S1010-6030(98)00307-4
- Соколов М.Е., Репина И.Н., Райтман О.А., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. С. 817; *Sokolov M.E., Repina I.N., Raitman O.A., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2016. Vol. 90. P. 1097. doi 10.7868/S0044453716050320
- Devolb I., Bardeza E.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. Vol. 200. P. 241. doi 10.1006/jcis.1997.5356
- Кузьмина Л.Г., Кукина Г.А., Ашакс Я.В.* // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 11. С. 1817.
- Банковский Ю.А., Бельский В.К., Печ Л.Я., Ашакс Я.В.* // ЖНХ. 1993. Т. 38. № 12. С. 1988.
- Yu H., Liu Y., Zhao S., Guo X., Qu S.* // Thermochim. Acta. 2004. Vol. 409. P. 195. doi 10.1016/S0040-6031(03)00362-9
- Yu H., Liua Y., Tan Z., Donga J., Zoua T., Huang X., Qua S.* // Thermochim. Acta. 2003. Vol. 401. P. 217. doi 10.1016/S0040-6031(02)00566-X
- Zhang H., Fan R., Wang P., Wang X., Gao S., Dong Y., Wang Y., Yang Y.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 38254. doi 10.1039/C5RA01796C
- Колоколов Ф.А., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т.* // ЖОХ. 2003. Т. 73. С. 1942; *Kolokolov F.A., Bukov N.N., Panyushkin V.T.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. Vol. 73. P. 1942. doi 10.1023/B:RUGC.0000025158.46592.8a
- Пикула А.А., Селиверстов А.М., Колоколов Ф.А.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. С. 691; *Pikula A.A., Seliverstov A.M., Kolokolov F.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. P. 771. doi 10.1134/S1070363213040270
- Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Чернега А.Н., Литвинов В.П.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2002. № 8. С. 1432; *Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P.* // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol. 51. N. 8. P. 1556. doi 10.1023/A:1020939712830
- Перетерттов 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
- Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 833; *Nazarenko M.A., Ofliidi A.I., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 1022. doi 10.1134/S1070363217050218
- Колоколов Ф.А., Кулясов А.Н., Магамадова М.А., Шапиева Х.К., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Панюшкин В.Т.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 873; *Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A., Shapieva K.K., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Panyushkin V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 5. P. 1209. doi 10.1134/S1070363216050418
- Швехгеймер М.-Г.А.* // ХГС. 2004. № 3. С. 323; *Shvehkheimer M.-G.A.* // Chem. Heterocycl. Compds. 2004. Vol. 40. N 3. P. 257. doi 10.1023/B:COHC.0000028623.41308.e5
- Lindwalaln H. G., Macleannan J. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. Vol. 54. P. 4739. doi 10.1021/ja01351a034
- Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 484.
- Latva M., Takalo H., Mikkala V., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J.* // J. Lumin. 1997. Vol. 75. N 2. P. 149. doi 10.1016/S0022-2313(97)00113-0

# Synthesis and Luminescent Properties of $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , and $\text{Tb}^{3+}$ Complexes with Quinoline-4-carboxylic Acids

I. A. Kotlova<sup>a, \*</sup>, F. A. Kolokolov<sup>a</sup>, V. V. Dotsenko<sup>a, b</sup>, N. A. Aksenov<sup>b</sup>, and I. V. Aksenova<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Kuban State University, ul. Stavropol'skaya 149, Krasnodar, 350040 Russia*

*\*e-mail: kot-tlova@mail.ru*

<sup>b</sup> *North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

Received May 17, 2019; revised May 17, 2019; accepted May 25, 2019

New complex compounds  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 5-10$ ) were synthesized based on  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  salts and quinoline-4-carboxylic acid derivatives obtained by the Pfitzinger reaction. Composition and structure of the ligands and the resulting complex compounds were confirmed by NMR, IR spectroscopy, thermogravimetry, and complexometric titration. Europium complex with 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic acid shows effective luminescence.

**Keywords:** quinoline-4-carboxylic acid derivatives, Pfitzinger reaction, lanthanides, luminescent properties, complexation