

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} И Tb^{3+} С КУМАРИН-3-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. Н. А. Громак^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 29 декабря 2020 г.
После доработки 29 декабря 2020 г.
Принято к печати 30 января 2021 г.

На основе кумарин-3-карбонной кислоты и ее производных синтезированы новые комплексные соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Состав и структура лигандов и полученных комплексных соединений подтверждены методами ЯМР и ИК спектроскопии, термогравиметрии и комплексонометрического титрования. Координационные соединения европия(III) с кумарин-3-карбонной и 6-нитрокумарин-3-карбонной кислотами обладают эффективной люминесценцией.

Ключевые слова: кумарин-3-карбонные кислоты, кислота Мельдрума, лантаниды, люминесцентные свойства, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044460X2104017X

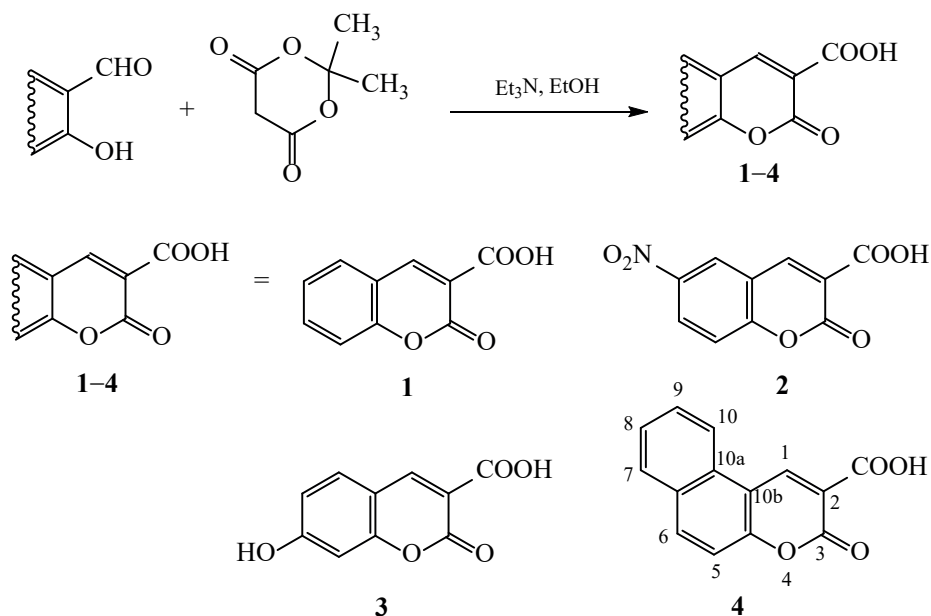
В настоящее время ведется активный поиск новых материалов для создания органических светоизлучающих диодов (OLED's), представляющих собой тонкопленочные многослойные устройства, способные эффективно преобразовывать электрическую энергию в фотонное излучение. К наиболее востребованным светоизлучающим материалам относятся комплексные соединения лантанидов(III) с органическими лигандами.

Способность производных кумарина, в частности, кумарин-3-карбонной кислоты, к образованию комплексных соединений с различными ионами металлов изучена и описана в ряде работ [1–4]. Кумарин-3-карбонная кислота **1** и ее производные ранее использовались в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с $\text{Cu}(\text{II})$ [4–6], $\text{Ag}(\text{I})$ [7], $\text{Sn}(\text{IV})$ [8, 9], $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ [10]. Комплексные соединения кислоты **1** с катионами лантанидов [11–19] изучены квантово-хими-

ческими методами [20]. Комплексные соединения производных кумарин-3-карбонной кислоты с металлами обладают рядом практически важных свойств. Например, серебряные комплексы [7, 21] проявляют антибактериальную и фунгицидную активность, комплексы с Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} [12], Ce^{3+} , La^{3+} и Nd^{3+} [22], Ho^{3+} и Pr^{3+} [23], La^{3+} [24], Er^{3+} [25], Ga^{3+} [26] обладают цитотоксичностью в отношении раковых клеток.

Комплексы производных кумарин-3-карбонной кислоты с $\text{Cu}(\text{II})$ были предложены к использованию в качестве эффективных флуоресцентных индикаторов присутствия следов воды в органических растворителях [6]. Комплексные соединения лантанидов(III) с кумарин-3-карбонной кислотой **1** в растворе обладают люминесцентными свойствами [13, 14, 18, 27]. Эффект тушения люминесценции комплексов кислоты **1** с Eu^{3+} и Tb^{3+} в присутствии соединений фосфора был использо-

Схема 1.



ван для анализа фосфорорганических пестицидов [17]. Комплексы производных кумарин-3-карбоновой кислоты с Ce³⁺, Er³⁺, Eu³⁺, Nd³⁺ в растворе обладают флуоресценцией [28], интенсивность которой зависит от концентрации лантанид-иона. На примере ингибирования реакции Фентона показано, что комплексы соединения **1** с Nd³⁺, Sm³⁺ и Gd³⁺ обладают антиоксидантным эффектом [29].

Важно отметить, что нет единого мнения о строении комплексных соединений. Вероятно, способ связывания депротонированного лиганда L⁻ и стехиометрия комплекса зависят от природы иона металла и от условий проведения синтеза [17–20, 30]. Продукты взаимодействия солей лантанидов с кумарин-3-карбоновой кислотой LH различаются по составу и стехиометрии: LnL₂Cl(NO₃)·2H₂O [11, 18, 24, 27, 29], LnL₂(NO₃)·H₂O [12, 15–17, 22, 23, 29], LnL₃·3H₂O [13, 14, 19], LnL₂(NO₃) [23, 25] или LnL₃ [28].

Сведения о получении комплексов лантанидов с производными кумарин-3-карбоновой кислоты практически отсутствуют. В продолжение наших исследований в области химии гетероатомных лигандов с карбоксильными группами [31] и люминесцирующих карбоксилатов лантанидов [32–35] изучена возможность направленного синтеза,

строение и фотолуминесцентные свойства комплексов Eu³⁺ и Tb³⁺ с кумарин-3-карбоновой кислотой **1**, 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотой **2**, 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислотой **3** и бензо[fl]кумарин-3-карбоновой кислотой **4**.

Кумарин-3-карбоновая кислота **1** и ее производные **2–4** были синтезированы по реакции конденсации Кнёвенагеля по модифицированной процедуре [36] (схема 1) при взаимодействии соответствующих 2-гидроксибензальдегидов с кислотой Мельдрума [37] в присутствии триэтиламина в качестве основного катализатора. Соединения **1–4** идентифицированы и детально охарактеризованы методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Полное отнесение сигналов в ЯМР спектрах лиганда **1** сделано на основании комплексного анализа с привлечением методов двумерной спектроскопии ЯМР (¹H–¹H COSY, ¹³C DEPTQ, HSQC ¹H–¹³C, HMBSC ¹H–¹³C). Основные химические сдвиги и гетероядерные корреляции в молекуле соединения **1** представлены на рис. 1, полный набор наблюдаемых корреляций – в табл. 1.

В спектрах ЯМР ¹H полученных карбоновых кислот **1–4** наблюдается уширенный пик в области 13.10–13.49 м. д., характерный для протона карбоксильной группы. Характерный сигнал кар-

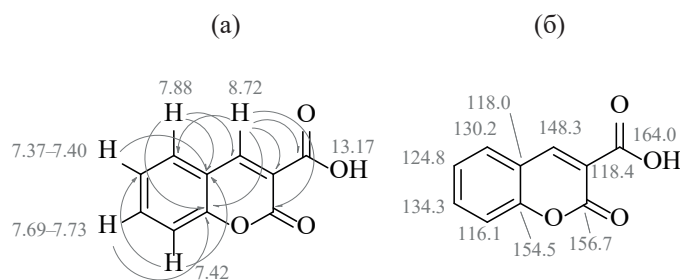


Рис. 1. Основные химические сдвиги и корреляции в спектрах ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) кумарин-3-карбоновой кислоты 1.

бонильного углерода группы COOH наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C DEPTQ карбоновых кислот 1–4 в области 163.5–164.3 м. д., в то время как сигнал карбонильного атома углерода кумаринового фрагмента проявляется при 156.7–158.0 м. д.

Хлориды лантанидов, используемые для синтеза комплексных соединений, получали растворением соответствующих оксидов (Tb_2O_3 , Eu_2O_3) в конц. HCl с последующим удалением избытка

кислоты. Комплексные соединения Tb^{3+} , Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой и ее производными (НЛ) синтезировали в водно-спиртовых растворах гексагидрата хлорида лантанида и кислоты НЛ в мольном соотношении $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{HL}$ 1:3. Полученные соединения представляют собой устойчивые на воздухе вещества, состав которых соответствует общей формуле $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2, схема 2).

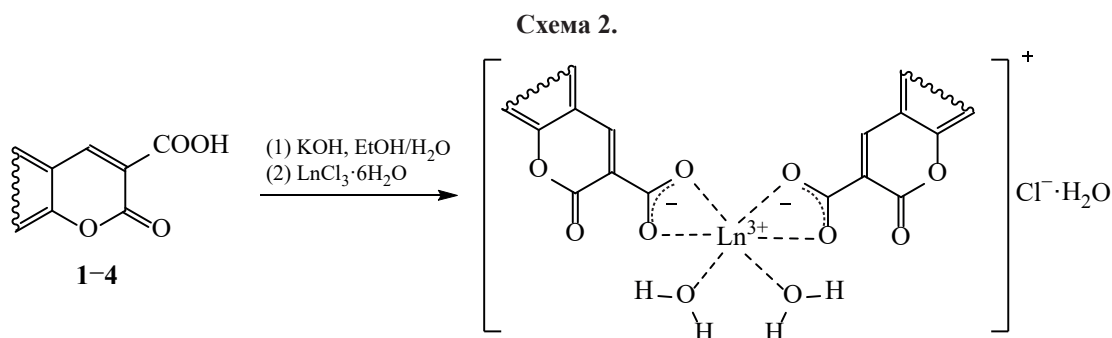


Таблица 1. Наблюдаемые корреляции в спектрах $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC и $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY кумарин-3-карбоновой кислоты 1^а

δ_{H} , м. д.	δ , м. д.		
	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC	$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY
7.37–7.40 м (1H, H ⁶)	124.8* (C ⁶)	116.1* (C ⁸), 118.0 (C ^{4a}), 130.2* (C ⁵), 134.3* (C ⁷)	7.69–7.73 м (1H, H ⁷), 7.88 д. д (1H, H ⁵)
7.42 д. д (1H, H ⁸)	116.1* (C ⁸)	118.0 (C ^{4a}), 124.8* (C ⁶), 154.5 (C ^{8a})	7.69–7.73 м (1H, H ⁷)
7.69–7.73 м (1H, H ⁷)	134.3* (C ⁷)	116.1* (C ⁸), 124.8* (C ⁶), 130.2* (C ⁵), 154.5 (C ^{8a})	7.37–7.40 м (1H, H ⁶), 7.42 д. д (1H, H ⁸)
7.88 д. д (1H, H ⁵)	130.2* (C ⁵)	118.0 (C ^{4a}), 134.3* (C ⁷), 148.3* (C ⁴), 154.5 (C ^{8a})	7.37–7.40 м (1H, H ⁶)
8.72 с (1H, H ⁴)	148.3* (C ⁴)	118.0 (C ^{4a}), 118.4 (C ³), 130.2* (C ⁵), 154.5 (C ^{8a}), 156.7 (C ²), 164.0 (CO ₂ H)	–
13.17 уш. с (1H, COOH)	–	–	–

^а Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы в противофазе.

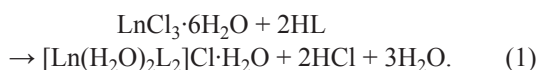
Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа комплексов Eu^{3+} с кислотами **1–4** ($\text{L}^1\text{–L}^4$)

Комплекс	Найдено, %			Вычислено, %		
	Ln	L + Cl	H_2O	Ln	L + Cl	H_2O
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	24.3	67.1	8.6	24.5	66.7	8.7
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.2	71.1	7.7	21.4	71.0	7.6
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	23.6	68.1	8.3	23.3	68.3	8.3
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.3	71.1	7.6	21.2	71.3	7.5

Таблица 3. Доля металла в комплексных соединениях с кислотами **1–4** ($\text{L}^1\text{–L}^4$) по данным комплексонометрии

Соединение	Ln, %	
	найдено	вычислено
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	25.4	25.4
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	24.4	24.5
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	22.2	22.2
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.5	21.4
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	24.1	24.1
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	23.2	23.3
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.9	21.9
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.2	21.2

Присутствие хлорид-ионов в составе комплекса подтверждается тестом с нитратом серебра. Стехиометрия взаимодействия соответствует уравнению (1).



По данным термогравиметрического анализа комплексного соединения Eu^{3+} с 7-гидроксикума-

рин-3-карбоновой кислотой **3** (L^3) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), наблюдаются эндоэффекты в области 80–220°C. Потеря массы связана с отщеплением внешнесферной (до 140°C) и внутрисферной (до 220°C) воды. Серия экзотермических эффектов обусловлена разложением лиганда. Остаточная масса соответствует оксиду европия(III). Область термостабильности отсутствует.

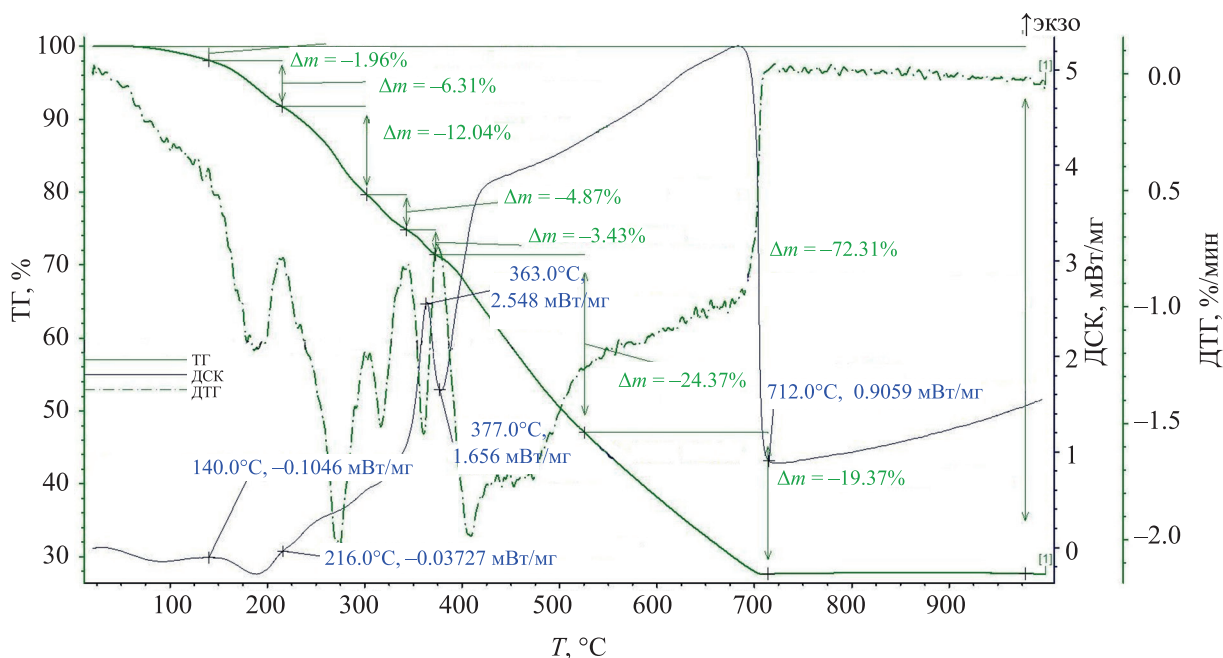
**Рис. 2.** Термограмма комплексного соединения Eu^{3+} с 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислотой **3** (L^3) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4. Отнесение полос поглощения (нм) в ИК спектрах кислот **1–4** и комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с соответствующими лигандами $\text{L}^1\text{–L}^4$

Соединение	$\nu(\text{O–H})$, димеры карбоновых кислот	$\nu(\text{C=O})$, карбоксил	$\nu(\text{C=O})$, карбонил	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1	2800–2400	1671	1736	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_1^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1705	1609	1391
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_1^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1704	1608	1390
2	2800–2400	1678	1722	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1694	1615	1402
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1695	1618	1404
3	2800–2400	1680	1732	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_3^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1701	1598	1386
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_3^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1703	1601	1386
4	2800–2400	1683	1725	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_4^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1703	1607	1388
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_4^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1702	1608	1389

Состав и структура комплексных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой и ее производными подтверждены данными ИК спектроскопии и комплексонометрического титрования. Выходы, данные элементного анализа и спектральные характеристики комплексов представлены в табл. 3 и 4.

С целью определения способа координации кислот с ионами лантанидов были сопоставлены ИК спектры кислот **1–4** и полученных на их основе комплексов (табл. 4). В спектрах комплексов, в отличие от ИК спектров кислот, отсутствуют полосы в области 2800–2400 cm^{-1} , которые соответствуют димерам карбоновых кислот, а также полоса валентного колебания связи C=O карбоксильной группы в области 1670 cm^{-1} , что может свидетельствовать о ее участии в образовании комплекса. Полоса валентного колебания карбонильной группы кумаринового фрагмента при 1735 cm^{-1} смещается в сторону меньших длин волн, что предполагает ее участие в комплексообразовании. Поскольку разница частот ($\Delta\nu$) асимметричного и симметричного валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы составляет меньше 220 cm^{-1} , можно заключить, что карбоксильные группы кумарин-3-карбоновой кислоты и ее производных координированы с ионами лантанида(III) бидентатно [38].

Для эффективной люминесценции необходимо, чтобы соблюдалось условие близости расположе-

ния по энергии триплетного уровня лиганда T_1 и излучающего уровня иона лантанида (оптимальная разница $\Delta = 2500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$) [39]. Триплетные уровни кислот **1–4** определены по спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{3+} . За энергию T_1 принимали значение длинноволновой полосы испускания в спектре фосфоресценции комплексов Gd^{3+} . Получены следующие значения триплетных уровней T_1 : 21186 (**1**), 19569 (**2**), 19252 (**3**), 18050 cm^{-1} (**4**).

В комплексе Tb^{3+} (5D_4 20500 cm^{-1}) с кумарин-3-карбоновой кислотой **1** $\Delta = 686 \text{ cm}^{-1}$, поэтому эффективный внутримолекулярный перенос энергии с органического лиганда на ион Tb^{3+} невозможен. Триплетные уровни остальных кислот находятся по энергии еще ниже, чем излучающий терм иона Tb^{3+} . По этой причине люминесценция комплексов Tb^{3+} с кислотами **2–4** невозможна, что подтверждается экспериментальными данными.

Для комплексов Eu^{3+} оптимальное значение разности между энергиями T_1 и 5D_0 терма (17200 cm^{-1}) составляет 2500–3500 cm^{-1} . В комплексе Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой **1** $\Delta = 3986 \text{ cm}^{-1}$, в комплексе с 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотой **2** – 2369 cm^{-1} , с бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой кислотой **4** – 850 cm^{-1} . Таким образом, можно предполагать эффективную люминесценцию для комплексов Eu^{3+} с лигандами **1–3**, что подтверждается экспериментально. Наиболее интенсивно люминесцируют комплексные

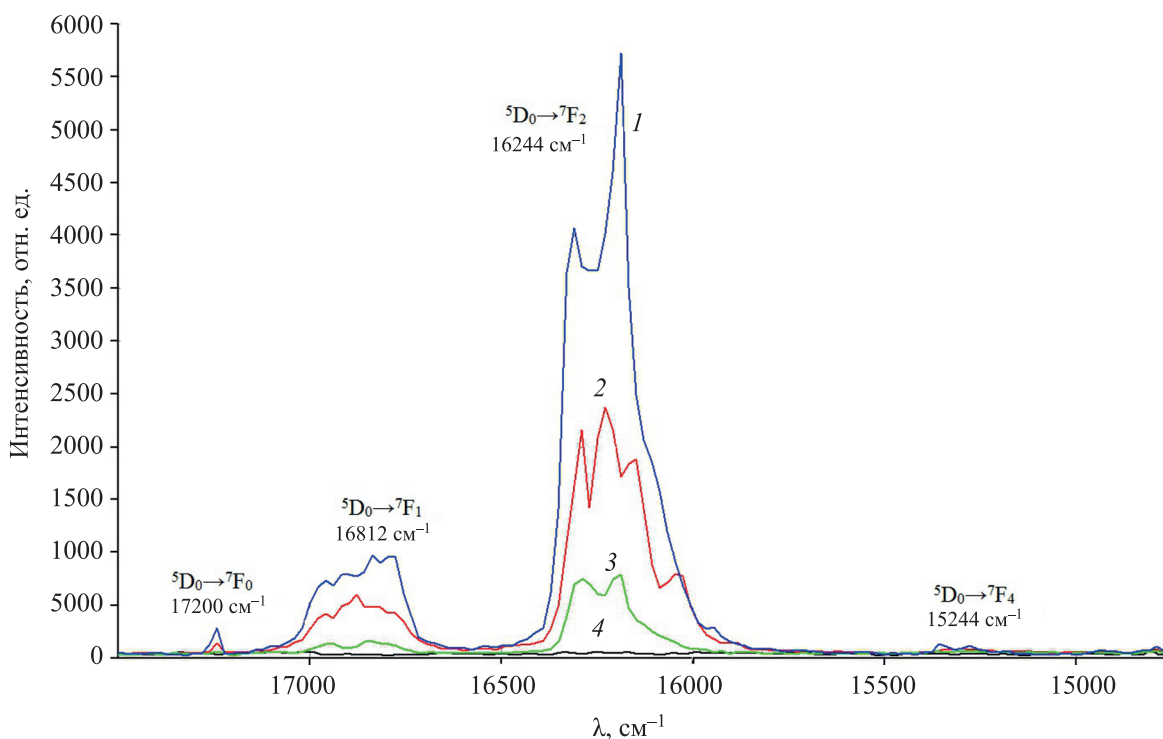


Рис. 3. Спектры люминесценции комплексных соединений Eu^{3+} с кислотами **1–4** (1–4, лиганды $\text{L}^1\text{–L}^4$ соответственно).

соединения Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой **1** и 6-нитрокумарин-3-карбоновой **2** кислотами.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции комплексных соединений Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой **1**, 6-нитрокумарин-3-карбоновой **2**, 7-гидроксикумарин-3-карбоновой **3** и бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой **4** кислотами. Наиболее интенсивная полоса (5700) с максимумом 16244 cm^{-1} соответствует переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, полоса 16812 cm^{-1} относится к переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, полоса 17200 cm^{-1} – к переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$; наименее интенсивная полоса с максимумом 15244 cm^{-1} соответствует переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$.

Таким образом, комплексные соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой и впервые полученные комплексы с 6-нитрокумарин-3-карбоновой, 7-гидроксикумарин-3-карбоновой и бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой кислотами $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ исследованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, термогравиметрии, записаны их спектры люминесценции. Координационные соединения Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой и 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотами обладают эффективной люминесценцией и могут

быть использованы в качестве высокоэффективных люминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs). Комплексные соединения Tb^{3+} с изученными кислотами люминесцентными свойствами не обладают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (${}^1\text{H}$, ${}^1\text{H}\text{--}{}^1\text{H}$ COSY, ${}^{13}\text{C}$ DEPTQ, HSQC ${}^1\text{H}\text{--}{}^{13}\text{C}$, HMBSC ${}^1\text{H}\text{--}{}^{13}\text{C}$) записаны на спектрометре Bruker Avance III HD NanoBay (400 МГц) в $\text{DMSO-}d_6$, рабочие частоты 400.17 (${}^1\text{H}$) и 100.62 (${}^{13}\text{C}$) МГц. Внутренний стандарт – ТМС или остаточные сигналы растворителя. ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза. Термограммы комплексных соединений записаны на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC/PG при динамическом нагревании 10 град/мин до 1000°C в атмосфере воздуха с использованием алундовых тиглей. Спектры люминесценции твердых образцов записывали на спектрометре SPEX Ramalog при возбуждении азотным лазером, $\lambda_{\text{возб}} 337\text{ нм}$. Регистрацию люми-

несценции проводили при комнатной температуре в диапазоне 29500–13000 см⁻¹. Элементный анализ проводили на С,Н,N-анализаторе Carlo Erba 1106. Чистоту кислот **1–4** контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А (ООО «Имид», Краснодар), элюент – ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары иода, УФ детектор.

Кумарин-3-карбоновая кислота (1) получена по модифицированной методике [36]. К смеси 3.08 г (0.021 моль) кислоты Мельдрума [37] и 2.24 мл (0.021 моль) салицилового альдегида в 20 мл этилового спирта добавляли 4 капли Et₃N. Происходила гомогенизация смеси, окраска раствора изменялась с желтой на красно-оранжевую. Полученный раствор нагревали 2 ч при 75°C при перемешивании. Осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали водным этанолом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 3.44 г (85%), т. пл. 190°C (т. пл. 191–192°C [36]), белый мелкокристаллический порошок. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.37–7.40 м (1H, H⁶), 7.42 д. д (1H, H⁸, ³J 7.8, ⁴J 1.6 Гц), 7.69–7.73 м (1H, H⁷), 7.88 д. д (1H, H⁵, ³J 7.6, ⁴J 1.5 Гц), 8.72 с (1H, H⁴), 13.17 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C, м. д.: 116.1* (C⁸), 118.0 (C^{4a}), 118.4 (C³), 124.8* (C⁶), 130.2* (C⁵), 134.3* (C⁷), 148.3* (C⁴), 154.5 (C^{8a}), 156.7 (C²), 164.0 (COOH). Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы в противофазе. Найдено, %: С 63.15; Н 3.21. С₁₀H₆O₄. Вычислено, %: С 63.16; Н 3.18.

6-Нитрокумарин-3-карбоновая кислота (2). К смеси 3.08 г (0.021 моль) кислоты Мельдрума [37] и 3.57 г (0.021 моль) 5-нитросалицилового альдегида в 20 мл этанола добавляли 4 капли Et₃N. Полученную смесь нагревали при перемешивании до гомогенизации и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водным этанолом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 3.86 г (77%), т. пл. 231–232°C (т. пл. 235–236°C [40]), светло-желтый мелкокристаллический порошок. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.62 д (1H, H⁸, ³J 8.8 Гц), 8.47 д. д (1H, H⁷, ³J 8.8, ⁴J 2.9 Гц), 8.86 с (1H, H⁴), 8.88 д (1H, H⁵, ⁴J 2.9 Гц), 13.49 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C, м. д.: 117.7* (C⁸), 118.3 (C³), 120.3 (C^{4a}), 125.9* (C⁵), 128.3* (C⁷), 143.6 (C⁷), 147.1* (C⁴), 155.4 (C^{8a}), 158.0 (C²), 163.5 (COOH). Найдено, %: С 51.04; Н 2.19; N 5.92. С₁₀H₅NO₆. Вычислено, %: С 51.08; Н 2.14; N 5.96.

7-Гидроксикумарин-3-карбоновая кислота (3). В 25 мл этанола при перемешивании растворяли 3.08 г (0.021 моль) кислоты Мельдрума [37] и 2.95 г (0.021 моль) 2,4-дигидроксибензальдегида (синтезирован формилированием резорцина по Вильсмайеру–Хааку [41]). К полученной смеси добавляли 2–3 капли Et₃N и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Полученный желто-зеленый осадок отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 4.02 г (91%), т. пл. 260°C (т. пл. 261–263°C [36]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.91 м (1H, H⁶), 7.08 д (1H, H⁸, ⁴J 1.9 Гц), 7.80 д (1H, H⁵, ³J 8.6 Гц), 8.70 с (1H, H⁴), 11.32 уш. с (1H, OH), 13.10 уш. с (1H, COOH). Найдено, %: С 58.18; Н 3.01. С₁₀H₆O₅. Вычислено, %: С 58.26; Н 2.93.

Бензо[*l*]кумарин-3-карбоновая кислота (4). К смеси 2.16 г (0.015 моль) кислоты Мельдрума [37] и 2.58 г (0.015 моль) 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегида в 30 мл этанола добавляли 4–5 капель Et₃N. Реакционную массу перемешивали 2 ч при 75°C. Осадок отфильтровывали, промывали холодным этанолом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 2.62 г (73%), т. пл. 230–232°C, мелкокристаллический желто-оранжевый порошок. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.55 д (1H, ³J 8.8 Гц), 7.60–7.64 м (1H), 7.72–7.76 м (1H), 8.04 д (1H, ³J 7.8 Гц), 8.26 д (1H, ³J 9.8 Гц), 8.54 д (1H, ³J 7.8 Гц), 9.31 с (1H, H¹), 13.29 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C, м. д.: 112.0 (C^{10b}), 116.4* (C⁵), 117.2 (C²), 122.3* (C⁸), 126.4* (C⁹), 128.9* (C², C⁷, C¹⁰), 129.0 (C^{6a}), 129.8 (C^{10a}), 135.8* (C⁶), 143.6* (C¹), 155.0 (C^{4a}), 156.7 (C³), 164.3 (COOH). Найдено, %: С 69.92; Н 3.46. С₁₄H₈O₄. Вычислено, %: С 70.00; Н 3.36.

Общая методика синтеза комплексных соединений Tb³⁺ и Eu³⁺ с кислотами 1–4. К 10 мл спиртового раствора (суспензии) 3 ммоль кислоты **1–4** добавляли 10 мл водно-спиртового раствора эквивалентного количества гидроксида калия. К полученному раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли 10 мл спиртового раствора 1 ммоль гексагидрата TbCl₃ или EuCl₃. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 25°C. Осадок отфильтровывали, промывали холодным спиртом и сушили на воздухе 1 сут, затем в вакуумной печи до постоянной массы, хранили в эксикаторе. Содержание иона лантанида(III) в комплексе

определяли комплексонометрическим титрованием, точность определения $\pm 0.2\%$ [42] (табл. 2–4). Выходы комплексов 45–66%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета (уникальный идентификатор центра RFMEFI59317X0008).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grazul M., Budzisz E. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. P. 2588. doi 10.1016/j.ccr.2009.06.015
- Kostova I., Momekov G., Zaharieva M., Karaivanova M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2005. Vol. 40. N 6. P. 542. doi 10.1016/j.ejmech.2004.12.007
- Kostova I., Manolov I., Nicolova I., Konstantinov S., Karaivanova M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2001. Vol. 36. N 4. P. 339. doi 10.1016/S0223-5234(01)01221-1
- Karaliota A., Kretsi O., Tzougraki C. // *J. Inorg. Biochem.* 2001. Vol. 84. N 1–2. P. 33. doi 10.1016/S0162-0134(00)00214-2
- Zheng P., Eskandari A., Lu C., Laws K., Aldous L., Suntharalingam K. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 18. P. 5892. doi 10.1039/C8DT04706E
- Cheng W., Xie Y., Yang Z., Sun Y., Zhang M. Z., Ding Y., Zhang W. // *Anal. Chem.* 2019. Vol. 91. N 9. P. 5817. doi 10.1021/acs.analchem.9b00132
- Creaven B. S., Egan D.A., Kavanagh K., McCann M., Noble A., Thati B., Walsh M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359. N 12. P. 3976. doi 10.1016/j.ica.2006.04.006
- Ng S. W., Kumar Das V. G. // *Acta Cryst. (C).* 1997. Vol. 53. N 8. P. 1034. doi 10.1107/S0108270197004307
- Ng S. W. // *Acta Cryst. (C).* 1999. Vol. 55. N 4. P. 523. doi 10.1107/S0108270198014991
- Creaven B.S., Devereux M., Georgieva I., Karcz D., McCann M., Trendafilova N., Walsh M. // *Spectrochim. Acta (A).* 2011. Vol. 84. N 1. P. 275. doi 10.1016/j.saa.2011.09.041
- Mihaylov T., Trendafilova N., Kostova I., Georgieva I., Bauer G. // *Chem. Phys.* 2006. Vol. 327. N 2–3. P. 209. doi 10.1016/j.chemphys.2006.04.009
- Kostova I., Momekov G., Stancheva P. // *Metal-Based Drugs.* 2007. Vol. 2007. Article ID 15925. doi 10.1155/2007/15925
- Roh S.G., Baek N.S., Hong K.S., Kim H.K. // *Bull. Kor. Chem. Soc.* 2004. Vol. 25. N 3. P. 343. doi 10.5012/bkcs.2004.25.3.343
- Roh S.G., Baek N., Hong K.S., Oh J., Kim H. // *Mol. Cryst. Liq. Crystals.* 2004. Vol. 425. N 1. P. 167. doi 10.1080/15421400490506739
- Georgieva I., Trendafilova N., Kiefer W., Rastogi V.K., Kostova I. // *Vibrat. Spectroscopy.* 2007. Vol. 44. N 1. P. 78. doi 10.1016/j.vibspec.2006.09.001
- Georgieva I., Kostova I., Trendafilova N., Rastogi V.K., Kiefer W. // *J. Mol. Struct.* 2010. Vol. 979. N 1–3. P. 115. doi 10.1016/j.molstruc.2010.06.013
- Hussein B.H.M., Khairy G.M., Kamel R.M. // *Spectrochim. Acta (A).* 2016. Vol. 158. P. 34. doi 10.1016/j.saa.2016.01.008
- Bisi Castellani C., Carugo O. // *Inorg. Chim. Acta.* 1989. Vol. 159. N 2. P. 157. doi 10.1016/S0020-1693(00)80560-5
- Dutt N.K., Sarma U.U.M. // *Ind. J. Chem. (A).* 1977. Vol. 15. P. 361.
- Georgieva I., Trendafilova N., Aquino A.J., Lischka H. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 25. P. 10926. doi 10.1021/ic7016616
- Thati B., Noble A., Rowan R., Creaven B.S., Walsh M., McCann M., Egan D., Kavanagh K. // *Toxicology in vitro.* 2007. Vol. 21. N 5. P. 801. doi 10.1016/j.tiv.2007.01.022
- Kostova I., Momekov G. // *Appl. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 21. N 4. P. 226. doi 10.1002/aoc.1205
- Kostova I., Stefanova T. // *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28. Suppl. 1. P. 40. doi 10.1016/S1002-0721(10)60367-5
- Kostova I., Trendafilova N., Pinzaru S.C., Kiefer W., Momekov G. // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2007. Vol. 9. N 3. P. 532
- Kostova I., Grigorov P., Balkansky S., Stefanova T. // *Ind. J. Biotechnol.* 2011. Vol. 10. P. 387.
- Kostova I., Stefanova T. // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2012. Vol. 50. P. 547.
- Lis S., Staninski K., Grzyb T. // *Int. J. Photoenergy.* 2008. Vol. 2008. Article ID 131702. doi 10.1155/2008/131702
- Cisse L., Djande A., Capo-Chichi M., Delattre F., Saba A., Brochon J.C., Sanouski S., Tine A., Aaron J.J. // *J. Fluoresc.* 2017. Vol. 27. N 2. P. 619. doi 10.1007/s10895-016-1990-1
- Martin J., Mladěnka P., Saso L., Kostova I. // *Redox Rep.* 2016. Vol. 21. N 2. P. 84. doi 10.1179/1351000215Y.0000000031
- Furia E., Beneduci A., Russo N., Marino T. // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42. N 13. P. 11006. doi 10.1039/C8NJ01244J

31. 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
32. 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
33. 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
34. Колоколов Ф.А., Кулясов А.Н., Магомадова 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
35. Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1901. doi 10.1134/S0044460X1912014X; Kotlova I.A., Kolokolov F.A., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2413. doi 10.1134/S1070363219120144
36. Song A., Wang X., Lam K. S. // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. N 9. P. 1755. doi 10.1016/S0040-4039(03)00108-4
37. Нестерова И.Н., Шахназаров А.К., Позняк А.М., Лакоза М.И., Шемерянкин Б.В., Граник В.Г. // Хим.-фарм. ж. 1994. Т. 28. № 8. С. 41; Nesterova I.N., Shanazarov A.K., Poznyak A.M., Lakoza M.I., Shemeryankin B.V., Granik V.G. // Pharm. Chem. J. 1994. Vol. 28. N 8. P. 583. doi 10.1007/BF02219035
38. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 484.
39. De Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. 2007. N 22. P. 2229. doi 10.1039/b702341c
40. Clinton R.O., Laskowski S.C. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 11. P. 3602. doi 10.1021/ja01179a007
41. Mendelson W.L., Hayden S. // Synth. Commun. 1996. Vol. 26. N 3. P. 603. doi 10.1080/00397919608003654
42. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 383 с.

Synthesis and Luminescent Properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} Complexes with Coumarin-3-Carboxylic Acids

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

^aKuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

^bMendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

^cNorth Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Received December 29, 2020; revised December 29, 2020; accepted January 30, 2021

New Eu^{3+} and Tb^{3+} complex compounds $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ were synthesized on the basis of coumarin-3-carboxylic acid and its derivatives. Composition and structure of the ligands and the obtained complex compounds were confirmed by NMR and IR spectroscopy, thermogravimetry, and complexometric titration methods. Europium(III) complex with coumarin-3-carboxylic and 6-nitrocoumarin-3-carboxylic acids show effective luminescence.

Keywords: coumarin-3-carboxylic acids, Meldrum's acid, lanthanides, luminescent properties, complexation