

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 546.654:547.581

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 2-(МЕТИЛАМИНО)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ.

Шамсутдинова Медина Хумаидовна
кандидат хим. наук, доцент кафедры химии,
ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет»

г. Грозный

Ильясова Лиза Сайд-Эминовна
студентка 4 курса биолого-химического факультета
ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет»

г. Грозный

Ташлигов Нур-Магомед Резванович
студент 3 курса биолого-химического факультета
ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет»

г. Грозный

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF LANTANOIDES WITH 2- (METHYLAMINO) BENZOIC ACID

Shamsutdinova Medina Humaidovna
Candidate of the Chemical Sciences,
Associate Professor of the Department of Chemistry,
FGBOU VO "Chechen State University",
Grozny

Iyasova Lisa Sayd-Eminovna
4-year student of the Faculty of Biology and Chemistry
FGBOU VO "Chechen State University",
Grozny

Tashligov Nur-Magomed Rezvanovich
3-year student of the Faculty of Biology and Chemistry
FGBOU VO "Chechen State University",
Grozny

DOI: [10.31618/nas.2413-5291.2020.3.55.224](https://doi.org/10.31618/nas.2413-5291.2020.3.55.224)

Аннотация

Проведен синтез комплексных соединений 2-(метиламино)бензойной кислоты(L) с ионами самария(III), европия(III), тербия(III), гадолиния(III) и диспрозия(III). Согласно данным элементного анализа и термогравиметрии полученные комплексы представляют собой гидраты состава $LnL_3 \cdot nH_2O$, где $n=1-5$. Область их термостабильности в пределах от $100^\circ C$ до $240^\circ C$. Измерены электронные и инфракрасные спектры поглощения лиганда и комплексов с ионами редкоземельных металлов. По данным ИК спектров координация лиганда с ионом металла осуществляется по карбоксильной группе. Карбоксильная группа координирована бидентатно. Для возбуждения люминесценции использована линия ртутной лампы с длиной волны 248нм. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для координационных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} , и Dy^{3+} .

Abstract

Synthesis of complex compounds of 2- (methylamino) benzoic acid (L) with ions of samarium (III), europium (III), terbium (III), gadolinium (III) and dysprosium (III). According to elemental analysis and thermogravimetry, the complexes obtained are hydrates of the composition $LnL_3 \cdot nH_2O$, where $n = 1-5$. The area of their thermal stability ranges from $100^\circ C$ to $240^\circ C$. Electronic and infrared absorption spectra of the ligand and complexes with rare-earth metal ions were measured. According to the IR spectra, coordination of the ligand with the metal ion is carried out on the carboxyl group. The carboxyl group is coordinated bidentately. A mercury lamp with a wavelength of 248 nm was used to excite the luminescence. The highest luminescence intensity is observed for the coordination compounds Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Dy^{3+} .

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, термограмма, УФ спектры, ИК спектры, люминесценция.

Key words: lanthanide complexes, thermogram, UV spectra, IR spectra, luminescence.

Ежегодно в научной литературе увеличивается число публикаций, посвященных люминесцирующим комплексным соединениям лантаноидов с органическими лигандами и их практическому применению в различных отраслях науки и промышленности. Люминесценция

координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами нашла широкое применение в различных областях науки и техники в качестве защитных покрытий[1], люминесцентных зондов[2], сигнальной части в хемосенсорах[3]. Одним из важнейших практических направлений является использование комплексов лантаноидов в качестве светоизлучающего слоя в органических светодиодах (ОСИД), лазерах[4].

ОСИД- это устройства, в которых в результате явления электролюминесценции электрическая энергия преобразуется в световое излучение. Одними из типов ОСИД являются органические светодиоды на так называемых малых молекулах-комплексных соединениях, красителях и др. Возрастающее число исследований в этой области показывает перспективность использования ОСИД на основе комплексных соединений лантаноидов.. Это связано с тем, что степень преобразования энергии при использовании триплетных эмиттеров может достигать 100%, а помимо дорогостоящих металлорганических соединений (иридия, рутения и других редких металлов платиновой группы) к таким люминофорам относятся и координационные соединения лантаноидов. В отличие от металлов платиновой группы каждый ион лантаноида имеет характерный уникальный спектр испускания, положение пиков в котором при смене лигандов практически не изменяется, изменяется только интенсивность и характер (расщепление) спектров. Таким образом, задача поиска новых люминесцирующих комплексных соединений сводится к подбору лиганда (высокой вероятности образования триплетного уровня, его оптимального расположения по отношению к излучающему уровню лантаноида, хорошей координирующей способности) для каждого иона лантаноида. Другим преимуществом комплексов лантаноидов является малая ширина полос испускания в спектрах люминесценции, в отличие от широких полос в спектрах органических соединений и комплексов d-металлов, что позволяет получать относительно «чистые» цвета и делает перспективным применение ОСИД на основе комплексов лантаноидов в системах отображении информации.

Большое число работ по люминесцирующим координационным соединениям лантаноидов с органическими лигандами посвящено β -дикетонатам лантаноидов. Однако существенным недостатком этих соединений является их низкая фото- и термическая стабильность. Заметные преимущества в этом отношении имеют координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, обладающие не только хорошими поглощающими свойствами, но также фото- и термической стабильностью, которая превышает соответствующие показатели β -дикетонатов. Преимуществом комплексов ароматических карбоновых кислот является наличие в молекуле лиганда хромофора, эффективно поглощающего энергию возбуждения, что позволяет увеличить квантовый выход люминесценции комплексного соединения. Поэтому синтез и исследование люминесцирующих карбоксилатов лантаноидов является весьма актуальной задачей.

В литературе описаны исследования люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов с антралиновой кислотой и получение ОСИД на их основе. Введение заместителей в молекулу антралиновой кислоты может существенно повысить люминесцентные характеристики получаемых комплексных соединений.

В связи с этим целью работы заключалась в синтезе и изучении люминесцентных свойств координационных соединений люминесцирующих в видимой области лантаноидов с N-замещенной антралиновой кислотой. Был проведен синтез комплексных соединений 2-(метиламино)бензойной кислоты(L) с ионами самария(III), европия(III), тербия(III), гадолиния(III) и диспрозия(III).

Все комплексные соединения синтезированы из водно-спиртовых растворов, содержащих лиганд и соль металла в соотношении $Ln:HL=1:3$. Согласно данным элементного анализа и термогравиметрии полученные комплексы представляют собой гидраты состава $LnL_3 \cdot nH_2O$, где $n=1-5$. После сушки в вакуумной печи некоторых комплексов получали безводные соединения. Данные элементного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Комплекс	Формула	$T_{разл.}, ^\circ C$	Содержание элемента, %		
			L	H ₂ O	Ln
Eu(L) ₃ H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ EuN ₃ O ₁₀	185	77,2	2,4	20,4
Sm(L) ₃ H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ SmN ₃ O ₁₀	187	77,4	2,4	20,2
Tb(L) ₃ H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ TbN ₃ O ₁₀	195	76,5	2,4	21,1
Gd(L) ₃ H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ GdN ₃ O ₁₀	185	76,7	2,4	20,9
Dy(L) ₃ H ₂ O	C ₃₀ H ₃₂ DyN ₃ O ₁₀	192	76,2	2,4	21,4

Электронные спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрометре М 40 с модулем подключения к персональному компьютеру в кварцевых кюветках с толщиной пропускающего слоя 1 см в диапазоне 50000 - 11000 см⁻¹. В качестве растворителей использовали этанол, тетрагидрофуран, метанол и ацетон.

Инфракрасные спектры регистрированы на серийном фурье-спектрометре «ИНФРАЛЮМ – ФТ-02» в диапазоне волновых чисел 4000 - 350 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток под вакуумом (до 2 мм. рт. ст.), содержащие 1 мг образца и 100 мг КВг. .

Спектры люминесценции твердых образцов записывались на спектрометре SPEXRamalog в режиме счета фотонов. В качестве источников возбуждения использованы азотный лазер с длиной волны 337 нм и ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-250. Регистрацию люминесценции проводили при комнатной температуре в диапазоне 29500 – 13000 см⁻¹. В качестве стандарта использован гексагидрат хлорида трис-2,2'-дипиридила рутената(III) с областью интегрирования в видимом диапазоне. Для определения относительных интенсивностей соединений тербия использованы известные комплексные соединения тербия – салицилат, бензоат и феноксисалицилат.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе NetzchСТАв области 20 - 1000°C, в атмосфере аргона, скорость нагрева от 2 до 10 °C в минуту.

При синтезе новых координационных соединений очень важно исследовать их термическую устойчивость – характер дегидратации, область термостабильности, температуры плавления и разложения. Также при возможном применении веществ в технике важно знать температурный диапазон работы материалов. При изготовлении электролюминесцентных

устройств комплексные соединения наносят вакуумной сублимацией при нагревании, поэтому необходимо исследовать области термостабильности соединений.

На термограмме моногидрата 2-(метиламино)бензоата европия(III) обнаружено, что дегидратация происходит ступенчато при температуре выше 100°C, а при температуре 240°C начинается термолит. Для безводных комплексных соединений с HL можно отметить область термостабильности в пределах от 100°C до 240°C.

В ИК спектрах всех координационных соединений в отличие от спектра лиганда отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы и наблюдается появление полос поглощения валентных симметричных и ассиметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы, что свидетельствует о полном депротонировании карбоксильной группы лиганда. Для определения дентатности широко используется разность $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Спектры координационных соединений разных металлов с данным лигандом практически не отличаются, поэтому анализ ИК спектров был проведен на примере гадолиниевых комплексов.

Результаты сравнения значения $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексных соединений с HL и калиевых солей указанного лиганда (табл.2) показывают, что в комплексах Gd(L) карбоксильная группа координирована бидентатно, так как значение $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексов менее 200 см⁻¹. Смещение характеристичных полос поглощения других функциональных групп ($\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$) в спектрах комплексов не происходит, что говорит о неучастии эфирного кислорода и атома азота в координации.

Таблица 2

Характеристичные полосы поглощения в ИК спектрах HL , калиевой соли и комплексных соединений.

Отнесение/соединение	Волновое число, см ⁻¹					
	HL	Gd(L) ₃	KL			
$\nu(\text{C}=\text{O})$ карбокс.	1716	-	-			
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	1565	1592			
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	1446	1431			
$\Delta\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	119	161			

Значение коэффициента экстинкции полос поглощения органических лигандов определяет их поглощающую способность и может достигать нескольких десятков тысяч. Благодаря этому эффективность люминесценции ионов лантаноидов увеличивается на несколько порядков и теоретически может достигать 100%. Для определения поглощающей способности лиганда нами были записаны электронные спектры поглощения в спиртовых растворах. Были

получены следующие параметры электронных спектров лиганда HL– 253нм (11600), 283нм (1140).

Как видно, лиганд обладает сравнительно хорошей поглощающей способностью и для возбуждения люминесценции достаточно использовать линию ртутной лампы с длиной волны 248 нм.

У всех синтезированных комплексных соединений с данным лигандом наблюдается люминесценция ионов лантаноидов, при этом

фосфоресценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошей передаче энергии от лиганда иону лантаноида.

Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для координационных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} , и Dy^{3+} . Одинаковый характер полос испускания и их положения в спектрах люминесценции комплексов с данным лигандом свидетельствует об одинаковой симметрии центров люминесценции, следовательно, об одинаковой структуре координационного узла.

Литература:

1. Костромина, Н.А. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Н.А. Костромина, Н.И. Сало. - М.: Наука, 1982. - С. 31-38.
2. Золин, В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В.Ф. Золин, Л.Д. Коренева. - М.: Наука, 1980. - 350 с.
3. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. - Новосибирск: - Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1998. - 334 с.
4. Kido, J. Organolanthanide complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // Chem. Rev. - 2002. - V.102. - P. 2357.