

УДК 541.49+535.37+546.661`663+547.587.1

И. И. Желтвай¹, Н. С. Новикова¹, П. Г. Дога¹, О. Г. Еремін¹, В. П. Шендрік²¹Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080; e-mail: zselvay@i.ua

²Одеський Національний Політехнічний Університет,

Проспект Шевченка, 1, Одеса, 65044

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ, ЕВРОПИЯ И ИХ КОПРЕЦИПИТАТОВ С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Методом осаждения выделены в твердом виде и изучены физико-химические характеристики координационных соединений тербия (III) и европия (III) с метиловым эфиром 2-гидроксibenзойной кислоты (HL), а также их смесей состава $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$. Комплекс тербия ($x=1$) проявляет эффективную люминесценцию зеленого цвета, а изоморфный ему европийсодержащий комплекс ($x=0$) практически не люминесцирует из-за несоответствия энергии триплетного уровня лиганда и излучающего уровня иона Eu^{3+} . За счет межмолекулярного переноса энергии возбуждения в смешанных осадках (копреципитатах) ($x<1$) появляется сенсibilизированная $f-f$ люминесценция ионов Eu^{3+} , которая достигает максимального значения при соотношении $Tb:Eu=7:3$.

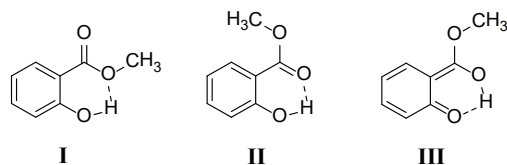
Ключевые слова: тербий, европий, метиловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты, соосаждение, колюминесценция

Координационные соединения лантанидов (Ln) с органическими лигандами интенсивно исследуются в качестве перспективных фотоизлучающих материалов [1, 2]. Для проявления люминесценции в видимой области спектра обычно используют соединения тербия (III) (зеленое свечение) или европия (III) (красное свечение). Их спектры излучения состоят из узких полос, природа которых связана с внутриуровневыми $f-f$ переходами иона лантанида. В координационных соединениях эти переходы стимулируются за счет энергии, поглощаемой органической частью молекулы комплекса. Для получения эффективных фотоизлучающих координационных соединений лантанидов решающее значение имеют свойства лигандов, особенно наличие в их структуре донорных атомов в удобных для координации положениях, а также соответствующее расположение синглетного и триплетного уровней возбужденной молекулы.

Известно не так много типов органических соединений, в комплексах с которыми проявляется сенсibilизированная $f-f$ люминесценция тербия (III). К ним можно отнести ароматические карбоновые кислоты [3], производные ацетилацетона [4], пиразолонны [5]. Большинство комплексов тербия (III) с перечисленными классами органических соединений обладает не очень яркой люминесценцией, которую обычно детектируют с помощью чувствительных спектрофлуориметров. Поиск новых лигандных систем, способных образовывать с ионами Tb^{3+} комплексы с ярким, визуально наблюдаемым свечением представляет актуальную задачу. Ранее [6-8] нами описаны люминесцентные свойства комплексов тербия (III) с лигандами, полученными на основе 2,4-дигидроксibenзойной кислоты, содержащими нетипичное для комплексообразования с ионами лантанидов сочетание

сложноэфирной и гидроксильной групп. Модификация этих производных хотя и не приводит к существенному изменению их люминесцентных характеристик, но позволяет изменять другие физико-химические параметры получаемых координационных соединений, на основе чего могут быть созданы гибридные органо-неорганические люминофоры с рядом специфических свойств [9, 10]. Кроме того, в их смешаннометальных (содержащих одновременно ионы Eu^{3+} и Tb^{3+}) продуктах была обнаружена сенсibilизированная люминесценция европия (III) [8], которая не наблюдается в отсутствие тербия (III). Подобный эффект, по-видимому, впервые наблюдал Н.С. Полуэктов с сотр. [11] на примере микровзвесей осадков смешанных β -дикетонатов тербия и европия. Позже было установлено, что это явление не характерно для растворов, но наблюдается в полученных соосаждением смесях мооядерных комплексов [12-15], координационных полимерах [16], металл-органических каркасных структурах [17-18], мицеллах поверхностно-активных веществ [19] и объясняется передачей энергии возбуждения с излучающего уровня Tb(III) на излучающий уровень Eu(III) (коллюминесценция). Для лучшего понимания механизма коллюминесценции важно выяснить, насколько типично ее проявление в системах, образующих координационные узлы с гидроксильной и сложноэфирной группами. Простейший аналог таких соединений – метиловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты (HL, I-III), который был выбран нами в качестве модельного соединения.

Гипотетически HL может существовать в трех таутомерных формах, из которых наиболее низкой энергией стабилизации обладает форма II с прочной внутримолекулярной водородной связью, образованной фенольным атомом водорода и карбонильным атомом кислорода [20], хотя расчетным методом показано, что более устойчивым является ротамер I [21].



Сочетание гидроксильной и сложноэфирной групп в орто-положении друг к другу является оптимальным с точки зрения комплексообразования, однако литературных данных о комплексообразующих свойствах этого фрагмента немного. Комплексы металлов с HL изучались как в растворах [22, 23], так и в твердом состоянии [24-28], но в цитируемых работах отсутствуют обобщающие данные, а свойства выделенных комплексов в ряде случаев описаны весьма фрагментарно. Что касается соответствующих комплексов с ионами лантанидов (III), то они практически не изучены. В работе [29] описано выделение в твердом виде соединения тербия состава $\text{TbL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, люминесцентные свойства которого не приведены. В то же время имеются данные [30], что комплекс тербия иного состава – TbL_3 проявляет сенсibilизированную f-f люминесценцию. В настоящей работе методом осаждения получены индивидуальные комплексы тербия (III) и европия (III) с HL, а также их смеси (копреципитаты), содержащие различные соотношения Tb/Eu и изучены их фотолюминесцентные свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метилловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты синтезировали по методике, описанной в [31] и перегоняли в вакууме при 114-116 °С и 20 мм.рт.ст. Синтез комплексов тербия, европия и их смесей состава $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$ осуществляли смешиванием исходных компонентов (перхлоратов тербия, европия и HL в соотношении $\sum Ln:HL=1:3$) в водно-этанольной среде с последующим ее подщелачиванием раствором NH_4OH . Выпавшие аморфные осадки отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Предварительно, методом рН-потенциометрического титрования было установлено, что константа равновесия процесса (2) несколько больше константы равновесия процесса (1)



в результате чего даже в условиях некоторого избытка HL, при подщелачивании раствора будет выпадать осадок состава LnL_2OH , а не LnL_3 . Это наблюдение согласуется с данными работы [29], согласно которым при простом осаждении из растворов содержащих ион лантанида и HL выпадает его гидроксокомплекс.

Содержание металлов в смесях осадков определяли титрованием ЭДТА после сжигания образца и последующего растворения остатка в хлорной кислоте, гидратный состав устанавливали методом ДТА (табл. 1). Термогравиметрические кривые записывали на дериватографе Q-1000 в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ≈ 50 мг) велось в алундовом тигле со скоростью 10 град/мин в интервале температур 20-1000 °С. Точность определения температуры составляла $\pm 2,5$ °С.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре FT-IR-8400S (Shimadzu) в области 400-4000 cm^{-1} (таблетки с KBr).

ББА-масс-спектр комплекса тербия (III) регистрировали на масс-спектрометре VG 7070EQ (Xe, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта.

Спектры возбуждения (область 200-400 нм) и люминесценции область (400-750 нм) регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (ртутная лампа ДРШ-250) и спектрофлуориметре FluorologFL3-22, HorribaJobinYvon (Xe-лампа 450 W). Энергию триплетного T_1 -уровня HL (E_{T_1} , cm^{-1}) определяли по спектру фосфоресценции его комплекса с гадолинием (III) при 77 К. Измерение времени жизни послесвечения (τ) проводили из профилей затухания люминесценции, полученных на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

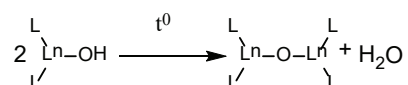
По данным комплексонометрического титрования и термографического исследования выделенные осадки комплексов тербия (европия) с HL и их смесей имеют одинаковый стехиометрический состав и не содержат кристаллизационной либо сорбированной воды, о чем свидетельствует отсутствие потери массы образцов вплоть до температуры ~ 160 °С.

Таблица 1

Данные по составам комплексов тербия, европия с метиловым эфиром 2-гидроксibenзойной кислоты и их смесей

Продукт	Усредненная мольная масса	Содержание металла		Содержание H ₂ O	
		Рассчит.	Найд.	Рассчит.	Найд.
TbL ₂ OH·H ₂ O	496,0	32,06	32,01	3,63	3,60
EuL ₂ OH·H ₂ O	489,0	31,08	31,12	3,68	3,61
Eu _{0,1} Tb _{0,9} L ₂ OH·H ₂ O	495,3	31,96	31,98	3,63	6,68
Eu _{0,2} Tb _{0,8} L ₂ OH·H ₂ O	494,6	31,86	31,81	3,64	3,66
Eu _{0,3} Tb _{0,7} L ₂ OH·H ₂ O	493,9	31,77	31,74	3,64	3,64
Eu _{0,4} Tb _{0,6} L ₂ OH·H ₂ O	493,2	31,67	31,69	3,65	3,64
Eu _{0,5} Tb _{0,5} L ₂ OH·H ₂ O	492,5	31,57	31,61	3,61	3,65
Eu _{0,6} Tb _{0,4} L ₂ OH·H ₂ O	491,8	31,48	31,46	3,66	3,62
Eu _{0,7} Tb _{0,3} L ₂ OH·H ₂ O	491,1	31,38	31,40	3,67	3,67
Eu _{0,8} Tb _{0,2} L ₂ OH·H ₂ O	490,4	31,28	31,22	3,67	3,68
Eu _{0,9} Tb _{0,1} L ₂ OH·H ₂ O	489,7	31,18	31,13	3,68	3,69

В качестве примера на рис. 1 приведена термограмма осадка комплекса TbL₂OH·H₂O, из которой видно, что до температуры 250 °C не наблюдается каких-либо термоэффектов на кривой ДТА. Это указывает на отсутствие температуры плавления у образца. В интервале 163-370 °C происходит потеря 5.8 % массы, что соответствует 1.5 молекулам воды на молекулу комплекса. Можно предположить, что при этом теряется молекула координационно связанной воды и осуществляется дегидратация комплекса с образованием димера, содержащего мостиковый атом кислорода по схеме:



Дальнейший процесс потери массы происходит ступенчато в несколько стадий и связан с деградацией лиганда. На первой стадии, до температуры примерно 315 °C, имеет место элиминация лиганда без его горения, затем начинается термическое разрушение оставшейся органической части, что сопровождается мощным экзотермическим эффектом на кривой ДТА. При температуре примерно 500 °C начинается процесс формирования оксида Tb₄O₇, который заканчивается по достижении температуры ~ 670 °C.

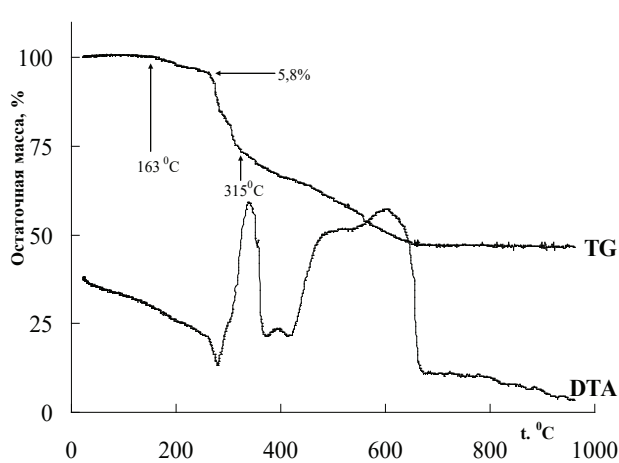


Рис. 1. Термограмма комплекса $TbL_2OH \cdot H_2O$

В условиях регистрации масс-спектра в БА-режиме комплекс $TbL_2OH \cdot H_2O$ полностью разрушается и основные пики в спектре (рис. 2) наблюдаются для иона Tb^{3+} ($m/z = 159$, $I = 30\%$) и его монооксида TbO^+ ($m/z = 175$, $I = 100\%$).

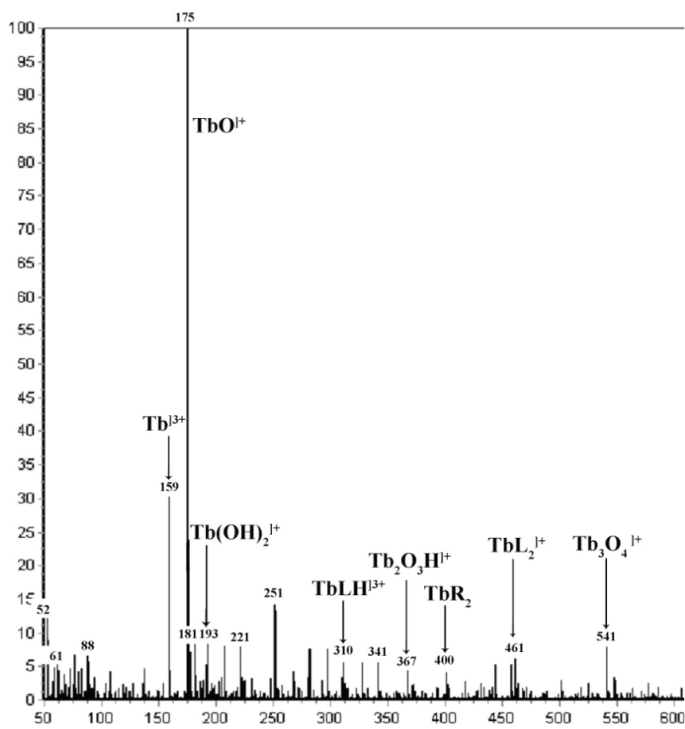


Рис. 2. БА масс-спектр комплекса $Tb(MeSal)_2OH \cdot H_2O$

Последний образует ассоциаты состава $Tb_2O_3H^+$ ($m/z = 367, I = 5\%$) и $Tb_3O_4^+$ ($m/z = 541, I = 9\%$). Кроме того, наблюдается пик с $m/z = 193$, который можно приписать дигидроксиду $Tb(OH)_2^+$ ($I = 20\%$). На фоне этих пиков можно обнаружить мало интенсивные сигналы катионов комплексов, соответствующие составу TbL_2^+ ($m/z = 451, I = 6\%$), $TbLH^{3+}$ ($m/z = 311, I = 5\%$), а также бислигандному комплексу

тербия с гваяколом $Tb_2(O-C_6H_3(OCH_3)_2)_2$ ($m/z = 401, I = 4\%$), который образуется за счет отщепления метанола от молекулы НЛ в условиях съемки масс-спектра.

Отнесение полос в ИК-спектре проводили в соответствии с данными работ [32, 33]. Метилловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты образует прочную внутримолекулярную водородную связь в твердом виде, жидкой и газообразной фазах [32], поэтому частота валентных колебаний карбонильной группы смещена в область низких частот $\nu_{CO} = 1682 \text{ см}^{-1}$ [33] по сравнению с алифатическими β -кетозэфирами.

В спектре комплекса тербия наблюдается ее низкочастотный сдвиг до 1666 см^{-1} (рис. 3), что свидетельствует о координации карбонильной группы к иону Tb^{3+} . На координацию также указывает низкочастотный сдвиг полосы валентных колебаний $\nu_{C(=O)-O}$ сложноэфирного фрагмента, расположенной при 1255 см^{-1} в лиганде и при 1242 см^{-1} в комплексе. Отсутствие координации по атому кислорода эфирной группы подтверждается постоянством значений интенсивной полосы $\nu_{O-CH_3} = 1093 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре как лиганда, так и комплекса.

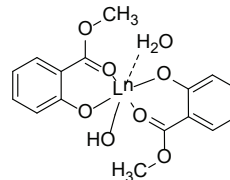
В области валентных колебаний гидроксильной группы наблюдается широкая полоса умеренной интенсивности с условным максимумом $\sim 3360 \text{ см}^{-1}$, которая принадлежит ν_{OH} молекул воды, связанных межмолекулярными водородными связями. На фоне этой полосы можно идентифицировать пик средней интенсивности с максимумом 3572 см^{-1} , который предположительно принадлежит валентному колебанию гидроксильной группы, связанной с ионом Tb^{3+} . Кроме того, в ИК-спектре комплекса $TbL_2OH \cdot H_2O$ хорошо идентифицируются многочисленные колебания СН-связей метильной группы и фрагментов ароматического кольца (табл. 2).

Таблица 2

Отнесение полос в ИК-спектрах НЛ и осадков его комплексов

НЛ [23], см^{-1}	$TbL_2OH \cdot H_2O$, см^{-1}	$EuL_2OH \cdot H_2O$, см^{-1}	$Tb_{0,5}Eu_{0,5}L_2OH \cdot H_2O$, см^{-1}	Отнесение
	3572 ср	3575 ср	3574 ср	$\nu_{OH(OH)}$
	~ 3360 ш	~ 3360 ш	~ 3360 ш	$\nu_{OH(H_2O)}$
3010	3040 сл	3044 сл	3042 сл	ν_{CH}
2954	2970 ср	2971 ср	2972 ср	$\nu_a CH_3$
2850	2850 сл	2850 сл	2850 сл	$\nu_s CH_3$
1682	1666 о.с.	1668 о.с.	1669 о.с.	ν_{CO}
1616	1639 о.с.	1639 о.с.	1638 о.с.	$\nu_{C=C}$
1442	1450 ср	1451 ср	1453 ср	$\nu_{C=C}$
1255	1242 о.с.	1242 о.с.	1242 о.с.	$\nu_{C(=O)-O}$
1159	1157 ср	1158 ср	1156 ср	ρ_{CH_3}
1092	1092 с	1095 с	1092 с	ν_{O-CH_3}
760	760 с	760 с	760 с	$\gamma_{C=C}$
702	710 с	710 с	710 с	$\gamma_{C=C}$

Таким образом, данные ИК, термического и масс-спектрометрического исследований подтверждают состав выделенных комплексов тербия и европия, выражаемый формулой $\text{LnL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, а их строение можно схематически отобразить формулой:



При облучении порошка комплекса $\text{TbL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ультрафиолетовым светом он проявляет яркую люминесценцию зеленого цвета, сопоставимую по интенсивности с порошкообразным ацетилацетонатом тербия (III) [34]. Его спектр возбуждения (рис. 3.1) состоит из широкой полосы с двумя максимумами при $\lambda = 275$ и 365 нм, вследствие чего возможно наличие люминесценции в комплексе при возбуждении как в глубоком ультрафиолете, так и в менее жесткой области УФ спектра. Спектр люминесценции (рис 3.2) содержит четыре полосы, в соответствии с традиционной схемой возбуждения и передачи энергии от лиганда к иону Tb^{3+} . Они расположены при $\lambda = 488$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), $\lambda = 546$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), $\lambda = 582$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) и $\lambda = 622$ нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$). Высокая интенсивность пика при $\lambda = 546$ нм обуславливает яркую зеленую люминесценцию образца. Интенсивность голубых компонент при $\lambda = 405$ нм и $\lambda = 436$ нм практически незаметна, что является следствием кросс-релаксации уровня $^5\text{D}_3$ уровнем $^5\text{D}_4$.

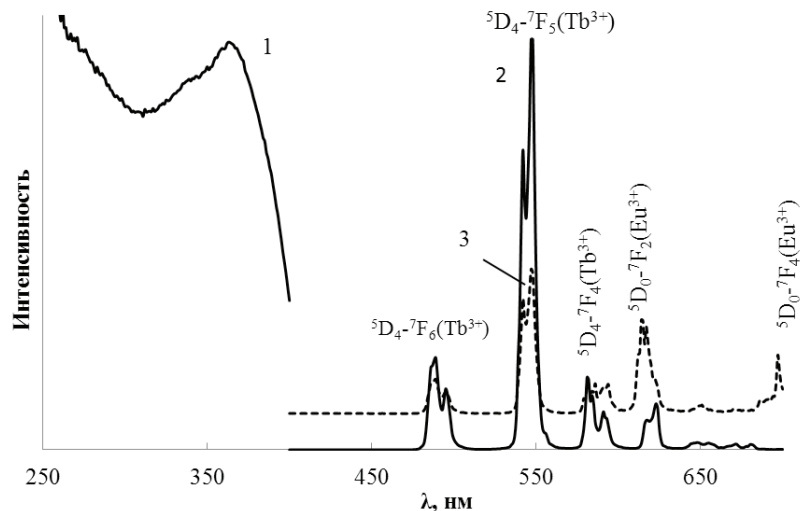


Рис. 3. Спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) комплекса $\text{TbL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде. ($\lambda_{\text{люм.}} = 544$ нм; $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм), а также спектр люминесценции смеси состава $\text{Tb}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{L}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3)

Известно, что значения энергий синглетного (1 $\pi\pi^*$) и триплетного (3 $\pi\pi^*$) уровней лиганда является важным фактором, влияющим на процесс передачи энергии возбуждения при сенсibilизированной люминесценции лантанидов. Для оценки E 1 $\pi\pi^*$ при комнатной температуре был записан УФ спектр поглощения водно-этанольного раствора HL в присутствии ионов Gd³⁺, взятых в соотношении Gd³⁺ : HL = 1: 3 (рН=7). Длина волны в максимуме поглощения составила 310 нм, что соответствует уровню энергии синглетного состояния 32258 см⁻¹. Для этого же раствора регистрировали спектр фосфоресценции при 77 К, из которого определяли энергию триплетного уровня, которая составила 24 390 см⁻¹ (410 нм). Отметим, что значение E 3 $\pi\pi^*$ лежит значительно выше самого низкого резонансного уровня ⁵D₁ европия (III) (19 000 см⁻¹) и ⁵D₄ уровня тербия (III) (20 500 см⁻¹), что делает теоретически возможным перенос энергии возбуждения с лиганда на оба иона. Согласно эмпирическому правилу Рейнхоуда [35], передача энергии возбуждения с лиганда на металл становится эффективной, когда ΔE (1 $\pi\pi^*$ -3 $\pi\pi^*$) составляет не менее 5000 см⁻¹. Согласно полученным экспериментальным данным энергетический зазор между 1 $\pi\pi^*$ и 3 $\pi\pi^*$ уровнями HL составляет 7868 см⁻¹, что благоприятно для осуществления эффективной интеркомбинационной конверсии энергии возбуждения с лиганда на ион металла. С другой стороны важно, чтобы существовал подходящий энергетический зазор между 3 $\pi\pi^*$ уровнем лиганда и излучающим уровнем иона лантанида, эмиссионные состояния которого должны быть эффективно заселены. Согласно [36] оптимальный процесс передачи энергии возбуждения осуществляется тогда, когда ΔE = E(3 $\pi\pi^*$) – E(⁵D₁) составляет 2500-4000 см⁻¹ для Eu(III) и 2500-4500 см⁻¹ для Tb(III). Расчет этих параметров для HL дает значение ΔE = 3890 см⁻¹, в случае тербия (III) и ΔE = 5390 см⁻¹ для европия (III). Такое высокое значение энергетического зазора между триплетным состоянием лиганда и излучающим уровнем иона Eu³⁺ создает крайне неблагоприятные условия для проявления его сенсibilизированной люминесценции, что и наблюдается в эксперименте. В спектре люминесценции комплекса EuL₂OH·H₂O удалось зафиксировать лишь полосу *f-f* перехода ⁵D₀ → ⁷F₂ иона Eu³⁺ чрезвычайно низкой интенсивности.

В спектрах люминесценции копреципитатов обнаружены полосы *f-f* переходов как тербия, так и европия. Например, в спектре люминесценции смеси состава Tb_{0,7}Eu_{0,3}L₂OH·H₂O (рис. 3.3) сохраняются все полосы переходов Tb³⁺ и появляются полосы *f-f* переходов Eu³⁺⁵D₀ – ⁷F₂ (λ = 615 нм) и ⁵D₀ – ⁷F₄ (λ = 695 нм). При этом интенсивность полосы «сверхчувствительного» перехода тербия ⁵D₄ – ⁷F₅ существенно понижается по сравнению со спектром комплекса TbL₂OH·H₂O, что может свидетельствовать о частичной передаче энергии возбуждения от тербия к европию. Зависимость интенсивности этой полосы от соотношения Tb:Eu в смесях осадков («изомолярная серия») приведена на рис. 4 (кривая 2). Монотонное падение ее интенсивности при малых содержаниях европия связано с передачей энергии возбуждения, а дальнейший спад является следствием понижения общей концентрации тербия в смеси. Аналогичная зависимость интенсивности полосы ⁵D₀ – ⁷F₂ европия (рис. 4, кривая 1; тип 4.1) показывает сначала рост, обусловленный как приемом энергии возбуждения так и ростом концентрации европия, с последующим спадом интенсивности за счет понижения концентрации тербия (до-

нора энергии возбуждения). При этом оптимальное соотношение концентраций тербия и европия в смеси составляет 7:3.

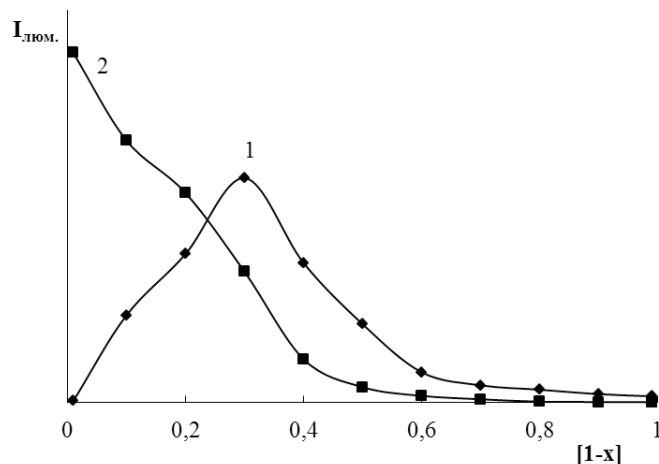


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции полосы европия ${}^5D_0 - {}^7F_2(1)$ и тербия ${}^5D_4 - {}^7F_5(2)$ в смешанных осадках комплексов $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$ от атомной доли европия (1-x) в смеси.

Таким образом, зависимости типа 4.1 позволяют не только устанавливать факт наличия колюминесценции в смесях осадков, но дают возможность оптимизировать соотношение Tb:Eu приводящее к максимально высокой эффективности свечения европия.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109. – P. 4283-4374. <http://dx.doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials // Coord. Chem. Rev. – 2010. – Vol. 254. – P. 487-505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>
3. Hilder M., Lezhnina M., Cole M.L., Forsyth C.M., Junk P.C., Kynast U.H. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2011. – Vol. 217. – P. 76-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.021>
4. Brito H.F., Malta O.M., Felinto M.C., Teotonio E.E. Luminescence phenomena involving metal enolates // PATAL's Chem. Funct. Groups 2010. – John Wiley & Sons, Ltd. P. 1. <http://doi.org/10.1002/9780470682531.part0419>
5. Белоусов Ю.А., Дроздова А.А. Ацилпиразолонаты редкоземельных элементов: синтез, свойства и структурные особенности // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 12. – С. 1159-1169.
6. Кондратьева Р.В., Новикова Н.С., Мешикова С.Б., Топилова З.М., Дога П.Г. Сложные эфиры 2-гидроксibenзойной кислоты: синтез, комплексы с Tb(III) и их спектрально-люминесцентные свойства. // Ж. прикл. хим. – 2014. – Т. 87, № 6. – С. 783-789.
7. Теслюк О.И., Клименчук Е.Д., Новикова Н.С., Мешикова С.Б., Дога П.Г. Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений лантанидов с производными метилового эфира 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. // Укр. хим. журнал. – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 42-46.
8. Желтвай И.И., Мешикова С.Б., Новикова Н.С., Кондратьева Р.В., Недоступ В.И., Дога П.Г., Скрипичев Ю.В., Жихарева Е.А. Синтез и люминесцентные свойства координационных полимеров тербия и европия.

- пия с 1,4-бис-(метоксикарбонил-3- гидроксифенокси-карбонил)бутаном // Ж. общей хим.– 2014.– Т.84, № 10. – С. 1712-1716.
9. Патент на винахід UA 112115, МПК C09K 11/77 Люмінесцентна координаційна сполука тербію зеленого світіння для захисту цінних паперів та документів від підробок. /Желтвай І.І., Новікова Н.С., Кондратьєва Р.В., Мешкова С.Б., Дога П. Г. № a201412541; заявл. 21.11.2014; опубл. 25.07.2016, Бюл. 14.
 10. Патент на винахід UA 111303, МПК C09K 11/00 Пігмент зеленого світіння для плівкових маскуючих матеріалів. /Желтвай І.І., Новікова Н.С., Деркач Л.Г., Килименчук О.Д. № a201503501; заявл. 15.04.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7.
 11. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С., Никонова М.П. Экстракционно-флуориметрическое определение самария и европия в смеси окислов редких земель // Завод. лаборатория. –1964. –Т. 30, № 7. –С. 779-783
 12. Zhao D., Li W., Hong Z., Liu X., Liang C., Zhao D. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes // J. Luminescence. – 1999. – Vol. 82, N 2. – P. 105-109. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00038-1](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00038-1).
 13. Zhang T., Xu Z., Qian L., Teng F., Xu X.R., Tao D.L. Improved emission of Eu³⁺ by energy transfer via Tb³⁺ in coprecipitates Tb_xEu_(1-x)(aspirin)₃-(phen) // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98, N 6. – P. 063503(1-4) <http://doi.org/10.1063/1.2042532>.
 14. Tremblay M.S., Halim M., Sames D. Cocktails of Tb³⁺ and Eu³⁺ Complexes: A General Platform for the Design of Ratiometric Optical Probes // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 7570-7577. <http://doi.org/10.1021/ja070867y>
 15. Yuguang L., Jingchang Z., Weiliang C., Fujun Z., Zheng X. Syntheses and Characterization of Binuclear Complexes Tb_{1-x}Eu_x(TTA)₃Phen // J. Rare Earths. – 2007. – Vol. 25, N 3. – P. 296–301. [http://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60425-6](http://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60425-6)
 16. Ramya A.R., Sharma D., Natarajan S., Reddy, M.L.P. Highly Luminescent and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers Designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient Energy Transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a Mixed Lanthanide Coordination Compound // Inorg. Chem. – 2012. -Vol. 51, N 16. – P. 8818-8826. <http://doi.org/10.1021/ic300654e>.
 17. Rodrigues M.O., Dutra J.D.L., Nunes L.A.O., de Sá G. F., de Azevedo W.M., Silva P., Júnior A., S. Tb³⁺ → Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, N 37. – P. 19951-19957. <http://doi.org/10.1021/jp3054789>.
 18. de Lill D.T., de Bettencourt-Dias A., Cahill C.L. Exploring Lanthanide Luminescence in Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Guest-Sensitized Luminescence of a Mixed Europium / Terbium-Adipate Framework and a Terbium-Adipate Framework. // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46, N 10. – P. 3960–3965. <http://doi.org/10.1021/ic062019u>.
 19. Zhu G., Si Z., Jiang W., Li W., Li J. Study of sensitized luminescence of rare earths. Fluorescence enhancement of the europium—terbium (or lutetium)—β-diketone—synergistic agent complex system and its application. // Spectrochim. Acta. – 1992. -Vol. 48A, N 7. – P. 1002-1013 [http://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80177-x](http://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80177-x).
 20. Melandri S., Giuliano B.M., Maris A., Favero, L.B., Ottaviani P., Velino B., Caminati W. Methylsalicylate: A Rotational Spectroscopy Study. // J. Phys. Chem. A. – 2007. –Vol. 111, N37. – P. 9076-9079. <http://doi.org/10.1021/jp0723970>.
 21. Massaro R.D., Dai Y., Blaisten-Barojas E. Energetics and Vibrational Analysis of Methyl Salicylate Isomers // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113. –P. 10385–10390. <http://doi.org/10.1021/jp905887m>
 22. Foye W.O., Turcotte J.G. Stability Salicylic of Metal Complexes of Nuclear-Substituted Acids: Correlation with Biological Effects. // J. Pharm. Sci. – 1962. –Vol. 51, N 4. – P. 329-332. <http://doi.org/10.1002/jps.2600510408>
 23. Jabalpurwala K.E., Venkatachalam K.A., Kabadi M.B. Metal-ligand stability constants of some ortho-substituted phenols // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – Vol. 26, N 6. – P. 1027–1043. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80264-5](http://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80264-5)
 24. Graddon D.P., Mockle G.M. Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds // Aust. J. Chem. – 1967. – Vol. 20, N 1. – P. 21-33. <https://doi.org/10.1071/CH9670021>
 25. Graddon D.P., Mockle G.M. Copper(II) complexes of o-hydroxyarylcarbonyl compounds // Aust. J. Chem. – 1968. – Vol. 21, N 3. – P. 617-529. <https://doi.org/10.1071/CH9680617>
 26. Graddon D.P., Mockle G.M. Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds. III. Naphthalene derivatives // Aust. J. Chem. – 1968. -Vol. 21, N 7. – P. 1769-1773. <https://doi.org/10.1071/CH9681769>
 27. Yamamoto A., Kambara S. Chelate compounds of titanium with salicylaldehyde and methyl salicylate // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – Vol. 21, N 1-2. –P. 58–63. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80413-2](http://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80413-2)
 28. Gupta A., Panu B.S. Interaction of manganese(II) with methyl salicylate ethyl salicylate and phenyl salicylate. // Thermochim. Acta. – 1979. –Vol. 31, N 1. –P. 101–108. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)80013-1](http://doi.org/10.1016/0040-6031(79)80013-1)

29. Dutt N.K., Majumdar D. Chemistry of lanthanons-XXXIV. Methyl salicylato-complexes of lanthanons // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – Vol. 34, N 2. – P. 657–660. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80446-9](http://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80446-9)
30. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. // J. Phys. Chem. –1985. –Vol.89, N 26. – P. 5649–5654. <http://doi.org/10.1021/j100272a015>
31. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. – М.:Наука, 1959. – 366 с.
32. Wójcik M.J., Paluszkiwicz C. Infrared spectra of hydrogen-bonded salicylic acid and its derivatives. Methyl salicylate // Can. J. Chem. – 1983. – Vol. 61, N 7. – P. 1449-1452. <https://doi.org/10.1139/v83-253>
33. Varghese H.T., Yohannan P.C., Philip D., Mannekutla J.R., Inamdar S.R. IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate // Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectr. – 2007. –Vol.66, N 4-5. –P. 959–963. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.034>
34. Yang Y.S., Gong M.L., Li Y.Y., Lei H.Y., Wu S.L. Effects of the structure of ligands and their Ln^{3+} complexes on the luminescence of the central Ln^{3+} ions // J. Alloys Comp.– 1994. –Vol. 207–208. – P. 112-114. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90189-9)
35. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D.N., van der Tol E.B., Verhoeven J.W. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. –Vol. 37, N117. –P. 9408–9414. <http://doi.org/10.1021/ja00142a004>
36. Latva M., Takalo H., Mukkala V.M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield.//J. Luminescence. – 1997. – Vol. 75. – P. 149-169. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)

Стаття надійшла до редакції 06.02.2019

І. І. Желтвай¹, Н. С. Новікова¹, П. Г. Дога¹, О. Г. Єрьомін¹, В. П. Шендрик²

¹Фізико-хімічний інститутім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080; e-mail: zselvtvay@i.ua

²Одеський національний політехнічний університет,
проспект Шевченка, 1, Одеса, 65044

ОТРИМАННЯ І ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ТЕРБІЮ, ЄВРОПІУ ТА ЇХ КОПРЕЦИПІТАТІВ З МЕТИЛОВИМ ЕСТЕРОМ 2-ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Методом осадження із слаболужного водного-етанольного середовища виділені у твердому стані аморфні координаційні сполуки тербію (III) та європію (III) з метиловим естером 2-гідроксibenзойної кислоти, а також їх суміші (копреципітати), складу $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot nH_2O$. Згідно даних елементного аналізу та рН-потенціометричних досліджень нейтралізація зарядів катіонів здійснюється двома молекулами дисоційованого ліганду та однією гідроксильною групою. Методом термогравіметричного аналізу встановлено, що молекула води яка входить до складу комплексів є координаційно зв'язаною. За даними ІЧ-спектроскопії координація ліганду здійснюється за рахунок атомів кисню дисоційованого гідроксилу та карбонільної групи естерного фрагменту. Отримані сполуки не леткі і при реєстрації мас-спектрів у БА режимі повністю руйнуються. Комплекс тербію ($x=1$) у твердому стані проявляє ефективну сенсibilізовану люмінесценцію зеленого кольору, що зумовлена внутрішньо молекулярним переносом енергії збудження з ліганду на іон Tb^{3+} . Ізоморфний йому європійвмісний комплекс ($x=0$) при збудженні УФ-світлом практично не випромінює через невідповідність енергії триплетного рівня ліганду та випромінюючого рівня іона Eu^{3+} . Сенсibilізована f-f люмінесценція іона європію (III) червоного кольору може бути реалізована у твердих осадах суміші комплексів ($x<1$) за рахунок міжмолекулярного переносу енергії збудження від комплексу тербію (III) на сполуку європію (III) (колюмінесценція).

Інтенсивність світіння європію (III) залежить від співвідношення іонів випромінювачів і досягає максимальної величини при значеннях Tb:Eu=7:3. Одночасно спостерігається відповідне зниження інтенсивності світіння тербію (III).

Ключові слова: тербій, європій, метиловий естер 2-гідроксибензойної кислоти, співосадження, колюмінесценція.

I. I. Zseltvay¹, N. S. Novikova¹, P. G. Doga¹, O. G. Eremin¹, V. P. Shendrick²

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya road, 86, Odessa, 65080, Ukraine, E-mail: zselvtay@i.ua

²Odessa National Polytechnic University, Shevchenko Av., 1, Odessa, 65044

PREPARATION AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEXES OF TERBIUM, EUROPIUM AND THEIR COPRECIPITATES WITH METHYL ETHER 2-HYDROXYBENZOIC ACID

The amorphous coordination compounds of terbium (III) and europium (III) with methyl ester of 2-hydroxybenzoic acid, as well as their mixtures (coprecipitate), in the composition of $Tb_xEu_{(1-x)}L_2OH \cdot H_2O$, are isolated in a solid state by the method of coprecipitation from a weakly basic aqueous-ethanolic medium. According to elemental analysis and pH-potentiometric studies, neutralization of cations' charges is carried out by two molecules of dissociating ligand and one hydroxyl group. The method of thermogravimetric analysis has established that the water molecule that is part of the complexes is coordinated. According to the IR spectroscopy, the coordination of the ligand is carried out with the help of the oxygen atoms of the dissociating hydroxyl and the carbonyl group of the ester fragment. The obtained compounds are not volatile and when the mass spectra are registered in the BBA mode, they are completely destroyed. The complex of terbium ($x = 1$) in solid state exhibits an effective sensitized luminescence of green color, which is due to the intramolecular transfer of excitation energy from the ligand to the Tb^{3+} ion. The europium containing complex ($x = 0$), which is isomorphous to terbium one, when excited by UV light, practically does not radiate due to the discrepancy between the energies of the triplet level of the ligand and the emission level of the Eu^{3+} ion. Sensitized f-f luminescence of the Eu^{3+} of red color be realized in solid precipitates of the complex mixture ($x < 1$) due to the intermolecular transfer of the excitation energy from the terbium complex (III) to the compound of europium (III) (columinescence). The intensity of the glow of europium (III) depends on the ratio of ion emitters and reaches the maximum value at the values of Tb: Eu = 7: 3. At the same time there is a corresponding decrease in the intensity of the glow of terbium (III).

Keywords: terbium, europium, methyl ether 2-hydroxybenzoic acid, coprecipitation, columinescence.

REFERENCES

1. Binnemans K. *Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials*. Chem. Rev., 2009, vol. 109, pp. 4283-4374. <http://doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. *Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials*. Coord. Chem. Rev., 2010, vol. 254, pp. 487-505. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>
3. Hilder M., Lezhnina M., Cole M.L., Forsyth C.M., Junk P.C., Kynast U.H. *Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2011, vol. 217, pp. 76-86. <http://doi.org/doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.021>

4. Brito H.F., Malta O.M., Felinto M.C., Teotonio E.E. *Luminescence phenomena involving metal enolates*. PATAL's Chem. Funct. Groups, 2010, John Wiley & Sons, Ltd. P. 1. <http://doi.org/10.1002/9780470682531.part0419>
5. Belousov Y.A., Drozdov A.A. *Lanthanide acylpyrazolonates: synthesis, properties and structural features*. Russ. Chem. Rev., 2012, vol.81, no 12, pp. 1159–1169. <http://doi.org/10.1070/rc2012v081n12abeh004255>
6. Kondrat'eva R.V., Novikova N.S., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Doga P.G. *2-Hydroxybenzoic acid esters: Synthesis, complexes with Tb(III), and their luminescence characteristics*. Russ. J. Appl. Chem., 2014, vol. 87, no 6, pp. 787-792. <http://doi.org/10.1134/s1070427214060202>
7. Tesljuk O.I., Kilimenchuk E.D., Novikova N.S., Meshkova S.B., Doga P.G. *Spektral'no-ljuminescentnye svoystva kompleksnyh soedinenij lantanidov s proizvodnymi metilovogo jefira 2,4-digidroksibenzoj-noj kisloty*. Ukr. him. zhurnal. 2014, vol.80, no 7, pp. 42-46. (in Russian)
8. Zseltvay I.I., Meshkova S.B., Novikova N.S., Kondrat'eva R.V., Nedostup V.I., Doga P.G., Zhikhareva E.A. *Preparation and luminescent properties of coordination polymers of terbium and europium with 1,4-bis-(4-methoxycarbonyl-3-hydroxyphenoxybutane)*. Russ. J. Gen. Chem. 2014, vol. 84, no 10, pp. 1994–2000. <http://doi.org/10.1134/s1070363214100223>
9. Zseltvay I.I., Novikova N.S., Kondrat'eva R.V., Meshkova S.B., Doga P.G. *Ljuminescentna koordynacijna spoluka terbiju zelenogo svitinnja dlja zahystu cinnih paperiv ta dokumentiv vid pidrobok* Patent UA, no 112115, publ. 25.07.2016 (in Ukrainian)
10. Zseltvay I.I., Novikova N.S., Derkach L.G., Kylymenchuk O.D. *Pigment zelenogo svitinnja dlja plivkovyh maskujuchyh materialiv* Patent UA no 111303, publ. 11.04.2016 (in Ukrainian)
11. Kononenko L.I., Polujektov N.S., Nikonova M.P. *Ekstrakcionno-fluorimetricheskoe opredelenie samarija i evropija v smesi okislov redkih zemel'*. Zavod. laboratorija. 1964, vol. 30, no 7, pp. 779-783 (in Russian)
12. Zhao D., Li W., Hong Z., Liu X., Liang C., Zhao D. *White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes*. J. Luminescence, 1999, vol. 82, no 2, pp. 105-109. [http://doi.org/10.1016/s0022-2313\(99\)00038-1](http://doi.org/10.1016/s0022-2313(99)00038-1).
13. Zhang T., Xu Z., Qian L., Teng F., Xu X. R., Tao D. L. *Improved emission of Eu³⁺ by energy transfer via Tb³⁺ in coprecipitates Tb_xEu_(1-x)(aspirin)₃(phen)*. J. Appl. Phys. 2005, vol. 98, no 6, pp. 063503(1-4) <http://doi.org/10.1063/1.2042532>.
14. Tremblay M.S., Halim M., Sames D. *Cocktails of Tb³⁺ and Eu³⁺ Complexes: A General Platform for the Design of Ratiometric Optical Probes*. J. Amer. Chem. Soc. 2007, vol. 129, pp. 7570-7577 <http://doi.org/10.1021/ja070867y>
15. Yuguang L., Jingchang Z., Weiliang C., Fujun Z., Zheng X. *Syntheses and Characterization of Binuclear Complexes Tb_xEu_(1-x)(TTA)₃Phen*. J. Rare Earths, 2007, vol.25, no 3, pp.296–301. [http://doi.org/10.1016/s1002-0721\(07\)60425-6](http://doi.org/10.1016/s1002-0721(07)60425-6)
16. Ramya A.R., Sharma D., Natarajan S., Reddy, M.L.P. *Highly Luminescent and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers Designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient Energy Transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a Mixed Lanthanide Coordination Compound*. Inorg. Chem. 2012, vol. 51, no 16, pp. 8818-8826. <http://doi.org/10.1021/ic300654e>
17. Rodrigues M.O., Dutra J.D.L., Nunes L.A.O., de Sá G. F., de Azevedo W. M., Silva P., A. Júnior, S. *Tb³⁺→Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks*. J. Phys. Chem. C, 2012, vol. 116, no 37, pp. 19951-19957. <http://doi.org/10.1021/jp3054789>
18. de Lill D.T., de Bettencourt-Dias A., Cahill C.L. *Exploring Lanthanide Luminescence in Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Guest-Sensitized Luminescence of a Mixed Europium/Terbium-Adipate Framework and a Terbium-Adipate Framework*. Inorg. Chem. 2007, vol. 46, no 10, pp. 3960–3965. <http://doi.org/10.1021/ic062019u>
19. Zhu G., Si Z., Jiang W., Li W., Li J. *Study of sensitized luminescence of rare earths. Fluorescence enhancement of the europium–terbium (or lutetium)–β-diketone–synergistic agent complex system and its application*. Spectrochim. Acta, 1992, vol. 48A, no 7, pp.1002-1013 [http://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80177-x](http://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80177-x)
20. Melandri S., Giuliano B.M., Maris A., Favero, L.B., Ottaviani P., Velino B., Caminati W. *Methylsalicylate: A Rotational Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. A, 2007, vol. 111, no 37, pp. 9076-9079. <http://doi.org/10.1021/jp0723970>
21. Massaro R.D., Dai Y., Blaisten-Barojas E. *Energetics and Vibrational Analysis of Methyl Salicylate Isomers*. J. Phys. Chem. A, 2009, vol. 113, pp. 10385–10390. <http://doi.org/10.1021/jp905887m>
22. Foye W.O., Turcotte J.G. *Stability Salicylic of Metal Complexes of Nuclear-Substituted Acids: Correlation with Biological Effects*. J. Pharm. Sci. 1962, vol. 51, no. 4, pp. 329-332. <http://doi.org/10.1002/jps.2600510408>
23. Jabalpurwala K.E., Venkatachalam K.A., Kabadi M.B. *Metal-ligand stability constants of some ortho-substituted phenols*. J. Inorg. Nucl. Chem. 1964, vol.26, no 6, pp. 1027–1043. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80264-5](http://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80264-5)

24. Graddon D.P., Mockle G.M. *Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds*. Aust. J. Chem. 1967, vol. 20, no 1, pp. 21-33. <https://doi.org/10.1071/CH9670021>
25. Graddon D.P., Mockle G.M. *Copper(II) complexes of o-hydroxyarylcarbonyl compounds*. Aust. J. Chem. 1968, vol. 21, no 3, pp. 617-529. <https://doi.org/10.1071/CH9680617>
26. Graddon D.P., Mockle G.M. *Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds. III. Naphthalene derivatives*. Aust. J. Chem. 1968, vol. 21, no. 7, pp. 1769-1773. <https://doi.org/10.1071/CH9681769>
27. Yamamoto A., Kambara S. *Chelate compounds of titanium with salicylaldehyde and methyl salicylate*. J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, vol. 21, no 1-2, pp. 58-63. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80413-2](http://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80413-2)
28. Gupta A., Pannu B. S. *Interaction of manganese (II) with methyl salicylate ethyl salicylate and phenyl salicylate*. Thermochim. Acta. 1979, vol. 31, no 1, pp. 101-108. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)80013-1](http://doi.org/10.1016/0040-6031(79)80013-1)
29. Dutt N.K., Majumdar D. *Chemistry of lanthanons-XXXIV. Methyl salicylato-complexes of lanthanons*. J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, vol. 34, no 2, pp. 657-660. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80446-9](http://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80446-9)
30. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. *The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate*. J. Phys. Chem. 1985, vol. 89, no 26, pp. 5649-5654. <http://doi.org/10.1021/j100272a015>
31. Vul'fson N.S. *Preparativnaja organicheskaja himija*. Moscow, Nauka, 1959, 366 p. (in Russian)
32. Wójcik M.J., Paluszkiwicz C. *Infrared spectra of hydrogen-bonded salicylic acid and its derivatives. Methyl salicylate*. Can. J. Chem. 1983, vol. 61, no 7, pp. 1449-1452. <https://doi.org/10.1139/v83-253>
33. Varghese H.T., Yohannan P.C., Philip D., Mannekutla J.R., Inamdar S.R. *IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate*. Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectr. 2007, vol. 66, no 4-5, pp. 959-963. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.034>
34. Yang Y.S., Gong M.L., Li Y.Y., Lei H.Y., Wu S.L. *Effects of the structure of ligands and their Ln^{3+} complexes on the luminescence of the central Ln^{3+} ions*. J. Alloys Comp. 1994, vol. 207-208, pp. 112-114. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90189-9)
35. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D. N., van der Tol E. B., Verhoeven J. W. *New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions*. J. Amer. Chem. Soc. 1995, vol.37, no 117, pp.9408-9414. <http://doi.org/10.1021/ja00142a004>
36. Latva M., Takalo H., Mukkala V.M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. *Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield*. J. Luminescence, 1997, vol. 75, pp.149-169. [http://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](http://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)