

УДК 535.375+541.490+546.650

*С.Б. Мешкова<sup>а</sup>, Н.Т. Походьло<sup>б</sup>, П.Г. Дога<sup>а</sup>, О.Я. Шийка<sup>б</sup>***СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ  $\text{Eu}^{3+}$  И  $\text{Tb}^{3+}$  С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛИН-5-ОНА**<sup>а</sup> Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса<sup>б</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко

В данной работе исследованы условия образования и люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с синтезированными производными пиразолин-5-она, содержащими  $\beta$ -дикетонную группировку. По найденным значениям энергии триплетных уровней лигандов ( $E_{T_1}$ ) выяснена возможность ее переноса к центральному иону  $\text{Eu}^{3+}$  от всех лигандов в возбужденном состоянии, а к иону  $\text{Tb}^{3+}$  – только в комплексах с двумя лигандами,  $E_{T_1}$  которых выше энергии излучающего уровня иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Найдено, что интенсивность 4f-люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  зависит от величины энергетического зазора ( $\Delta E$ ) между  $E_{T_1}$  и энергией излучающего уровня иона лантанида. Как при низком, так и при очень высоком значении  $\Delta E$ , интенсивность люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  снижается, по сравнению с оптимальным энергетическим зазором. Установлено увеличение на порядок величины и более интенсивности люминесценции растворов комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  при присоединении к ним второго лиганда – 1,10-фенантролина. Добавление трифенилфосфиноксида и триоктилфосфиноксида менее эффективно, возможно, за счет создаваемых ими больших стерических препятствий для координации с центральным ионом. Координация ионов  $\text{Ln}^{3+}$  с функциональными группами лигандов подтверждена ИК-спектрами комплексов в твердом виде.

**Ключевые слова:** производные пиразолин-5-она, европий, тербий, комплекс, люминесценция.

**Введение**

Комплексные соединения лантанидов ( $\text{Ln}$ ) – перспективный класс новых материалов, которые характеризуются узкополосной люминесценцией, обеспечивающей «чистоту» цвета, определяемого характером  $\text{Ln}$ : красного – в случае  $\text{Eu}^{3+}$ , зеленого –  $\text{Tb}^{3+}$ , голубого –  $\text{Tm}^{3+}$  и т.д. [1].  $\beta$ -Дикетоны – один из самых известных классов комплексообразователей, соединения  $\text{Ln}^{3+}$  с которыми длительное время используются в качестве сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии, преобразователей световой энергии, лазерных и других материалов, в иммунофлуоресцентном анализе, для высокочувствительного люминесцентного определения  $\text{Ln}^{3+}$  в разнообразных объектах [2–7]. В последнее десятилетие интенсивно развивается исследование свойств комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  с ацилпиразолонами – гетероциклическими аналогами  $\beta$ -дикетоннов [8] – в связи с возможным использованием

этих хелатов в качестве светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах, по основным показателям превосходящих жидкокристаллические.

Цель данной работы – синтез производных пиразолин-5-она, содержащих  $\beta$ -дикетонную группировку, изучение условий комплексообразования и спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с ними.

**Методика эксперимента**

Идентификацию синтезированных соединений проводили методами ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, газожидкостной хроматографии и элементным анализом. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Varian Mercury 400 (рабочая частота 400 МГц). Хромато-масс-спектры записаны с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрической системы на высокоэффективном жидкостном хроматографе

Agilent 1100 Series, оснащенном диодной матрицей с масс-селективным детектором Agilent LC/MSD SL. Контроль прохождения реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol, UV-254.

Синтез 5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонилхлорида (1) проведен по методике [9]. Пиразолин-5-оны (2a-d) получены реакцией соответствующего гидразина с ацетоуксусным и трифторацетоуксусным эфирами. Характеристики соединений (2) соответствуют литературным данным: 2a [10], 2b [11], 2c и 2d [12].

Пиразолин-5-оны (3a-d) были синтезированы ацилированием 1H-пиразол-5(4H)-онов (2) 5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонилхлоридом (1) в присутствии гидроксида кальция согласно оптимизированной методике [13]: к суспензии пиразолин-5-она (2) (20,0 ммоль) в диоксане (25 мл) добавляют Ca(OH)<sub>2</sub> (2,21 г, 29,8 ммоль) и 5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонилхлорида (1) (4,86 г, 22 ммоль). Смесь при интенсивном перемешивании нагревают при 100°C в течение 1 ч, после чего реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в 2 М раствор соляной кислоты. Экстрагируют целевой пиразолин-5-он (3) этилацетатом и органический слой отделяют. Промывают экстракт концентрированным раствором NaCl и высушивают над безводным сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывают, а фильтрат концентрируют под вакуумом. Неочищенный пиразолин-5-он (3) кристаллизуют из смеси этилацетат/гексан, а затем фильтруют, получая белые кристаллы (3). При необходимости соединения (3a-d) очищают хроматографически на силикагеле (этилацетат/гексан – 1/9) (схема).

*1,3-Диметил-4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПДМ, 3a)*

Выход 82%. T<sub>пл</sub>=159–160°C.

Найдено, %: C, 60,70; H, 5,21; N, 23,49.

Для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Вычислено, %: C, 60,60; H, 5,09; N, 23,56.

ИК-спектр (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 2928 w ν(O–H<sub>хелат</sub>), 1618 ν(C=O), 1580 ν(C=O), 1502 ν(C=N), 897 ν(C<sub>Ph</sub>–H), 784 ν(C<sub>Ph</sub>–H).

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>; δ, м. ч.): 7,78–7,58 (м, 5H, H<sub>Ph</sub>), 3,57 (с, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2,66 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,34 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

Масс-спектр (CI): m/z (%)=298 (100%) [M+H<sup>+</sup>].

*1-Метил-4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-3-(трифторметил)-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПМтФ, 3b)*

Выход 84%. T<sub>пл</sub>=148–149°C.

Найдено, %: C, 51,22; H, 3,51; N, 19,90.

Для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

Вычислено, %: C, 51,29; H, 3,44; N, 19,94.

ИК-спектр (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 2636 w ν(O–H), 1714 ν(C=O), 1578 ν(C=O), 1499 ν(C=N), 1283 ν(C–F), 1234 ν(C–F), 1129 ν(C–F), 985 ν(C=C<sub>Ph</sub>), 759 ν(C<sub>Ph</sub>–H).

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>; δ, м. ч.): 7,68–7,50 (м, 5H, H<sub>Ph</sub>), 3,60 (с, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2,55 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

Масс-спектр (CI): m/z (%)=352 (100%) [M+H<sup>+</sup>].

*3-Метил-4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-1-фенил-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПМФ, 3c)*

Выход 80%. T<sub>пл</sub>=182–183°C.

Найдено, %: C, 66,91; H, 4,85; N, 19,41.

Для C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

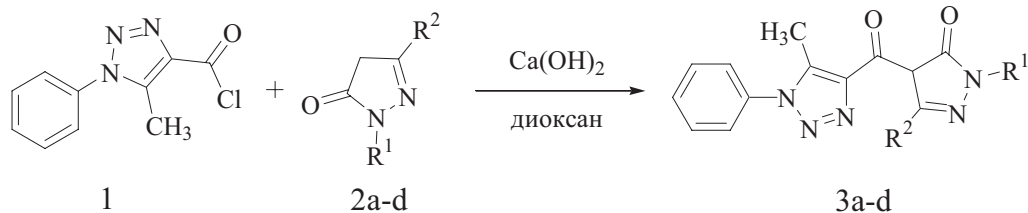
Вычислено, %: C, 66,84; H, 4,77; N, 19,49.

ИК-спектр (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3062 w ν(O–H<sub>хелат</sub>), 2382 ν(O–H<sub>хелат</sub>), 1621 ν(C=O), 1578 ν(C=O), 1498 ν(C=N), 897 ν(C<sub>Ph</sub>–H), 757 ν(C<sub>Ph</sub>–H), 693 ν(C<sub>Ph</sub>–H).

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>; δ, м. ч.): 7,84 (д, J=7,6 Гц, 2H, H<sub>Ph-2,6</sub>), 7,70–7,52 (м, 5H, H<sub>Ph</sub>), 7,45 (т, J=7,6 Гц, 2H, H<sub>Ph-3,5</sub>), 7,28 (т, J=7,6 Гц, 1H, H<sub>Ph-4</sub>), 2,70 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,47 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

Масс-спектр (CI): m/z (%)=360 (100%) [M+H<sup>+</sup>].

*4-(5-Метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-1-фенил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПтФМФ, 3d)*



2,3: R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=Me (a); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub> (b); R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=Me (c); R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub> (d)

Схема

Выход 80%.  $T_{пл}=165-166^{\circ}\text{C}$ .

Найдено, %: С, 58,09; Н, 3,50; N, 16,87.

Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$

Вычислено, %: С, 58,11; Н, 3,41; N, 16,94.

ИК-спектр (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2520 w  $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{хелат}})$ , 1600  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1569  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1506  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1262  $\nu(\text{C}-\text{F})$ , 1236  $\nu(\text{C}-\text{F})$ , 1153  $\nu(\text{C}-\text{F})$ , 1124  $\nu(\text{C}-\text{F})$ , 986  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}})$ , 760  $\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H})$ , 692  $\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H})$ .

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ;  $\delta$ , м. ч.): 7,79 (д,  $J=7,6$  Гц, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}-2,6$ ), 7,66–7,53 (м, 5H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,43 (т,  $J=7,6$  Гц, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}-3,5$ ), 7,28 (т,  $J=7,6$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph}}-4$ ), 2,55 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Масс-спектр (CI):  $m/z$  (%)=414 (100%) [ $\text{M}+\text{H}^+$ ].

Растворы  $1 \times 10^{-2}$  М синтезированных производных пиразолин-5-она готовили растворением точных навесок их в тетрагидрофуране (Chromasolv).

Растворы  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{TbCl}_3$  с концентрацией  $1 \times 10^{-1}$  М получали растворением точных навесок их высокочистых оксидов (99,99%) в HCl («х.ч.») с дальнейшим удалением ее избытка и растворением остатка в бидистилляте. Все рабочие растворы готовили разбавлением исходных в соответствующем растворителе.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы готовили из  $1 \times 10^{-1}$  М растворов уксусной кислоты и аммиака. Контроль pH растворов осуществляли с использованием pH-метра-милливольтметра pH-150МА.

Выделение комплексов в твердом виде проводили следующим образом: к раствору реагента ( $1 \times 10^{-1}$  М) в тетрагидрофуране при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и слабом подогреве по каплям прибавляли эквивалентное количество водного раствора хлорида лантанида ( $1 \times 10^{-1}$  М). Затем к полученному раствору по каплям добавляли водный раствор гидроксида натрия ( $1 \times 10^{-1}$  М) до pH 8.0. Раствор с образовавшимся осадком комплекса перемешивали 1 ч, после чего его оставляли на 24 ч и отфильтровывали осадок, используя бумажный фильтр (белая лента). Осадок просушивали сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при  $40-50^{\circ}\text{C}$ . После этого его охлаждали и хранили в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$ .

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции реагентов и комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с ними регистрировали с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobin

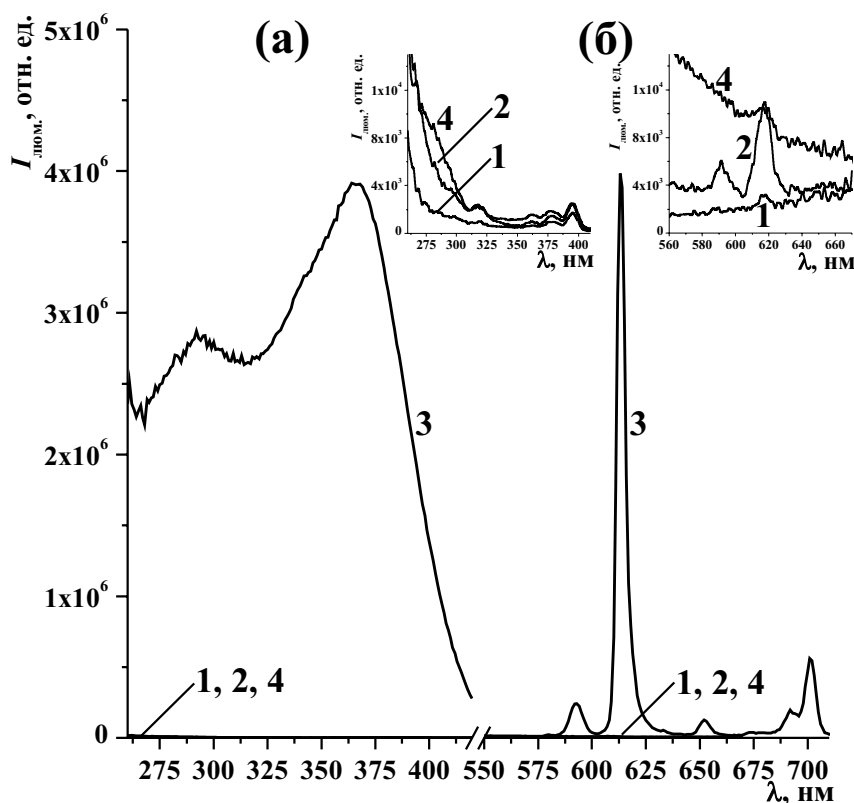


Рис. 1. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{люм.}}=613$  нм) – (а) и люминесценции – (б) растворов комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с лигандами: № 1 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 1; № 2 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 2; № 3 ( $\lambda_{\text{возб.}}=367$  нм) – 3 и № 4 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 4. (Вверху – в увеличенном масштабе спектры комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с Lig № 1, 2, 4). ( $c_{\text{Eu}}=1 \times 10^{-4}$  М;  $c_{\text{Lig}}=1 \times 10^{-4}$  М; pH 8.0;  $\omega_{\text{ТГФ}}=5\%$ )

Таблица 1  
 Характеристика спектров возбуждения и люминесценции растворов комплексов  $Gd^{3+}$  с производными пиразолин-5-она (№ 1–4) при 297 К и 77 К:  
 $c_{Gd} = 1 \times 10^{-4}$  М;  $c_{lig} = 3 \times 10^{-4}$  М;  $\omega_{лф} = 5\%$ ; рН 8,0

№ п/п	Реагент	Название (сокращ. название)	297 К		77 К		$E_{лф}$ , см <sup>-1</sup>
			$\lambda_{возб}$ , нм	$\lambda_{флор}$ , нм	$\lambda_{возб}$ , нм	$\lambda_{флор}$ , нм	
1		1,3-диметил-4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-1H-пиразол-5(4H)-он (ФПДМ)	298	376	330	495	20 200
2		1-метил-4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-3-(трифторметил)-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПМтФ)	287	356	265	364	27 470
3		3-метил-4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-1-фенил-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПМФ)	367	525	345	551	18 150
4		4-(5-метил-1-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбонил)-1-фенил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-5(4H)-он (ФТПтФМФ)	302	356	282	445	22 470

Yvon» (Франция) с ксеноновой лампой 450 W, а также спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО, Россия) с ртутно-кварцевой лампой ДРШ-250. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C). Спектры люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  регистрировали в области 570–630 нм с  $\lambda_{\text{макс}}=613$  нм, (переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), а  $\text{Tb}^{3+}$  – в области 470–640 нм с  $\lambda_{\text{макс}}=547$  нм, (переход  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) [1].

Значения энергии триплетных уровней синтезированных реагентов ( $E_{\text{T}_1}$ ) рассчитывали из спектров фосфоресценции их комплексов с  $\text{Gd}^{3+}$  при 77 К [14].

#### Результаты и их обсуждение

Поскольку люминесценция  $\text{Ln}^{3+}$  в комплексе обусловлена переносом энергии к нему от лиганда в возбужденном состоянии, важно, чтобы энергия  $E_{\text{T}_1}$  его была выше энергии излучающего уровня  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ ,  $E=17360$   $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_4$ ,  $E=20500$   $\text{см}^{-1}$ ). Найденные значения  $E_{\text{T}_1}$  синтезированных соединений приведены в табл. 1. Из сопоставления значений  $E_{\text{T}_1}$  лигандов с энергиями излучающих уровней  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  следует, что в комплексах  $\text{Eu}^{3+}$  возможен перенос энергии возбуждения к нему от всех лигандов, а в

случае  $\text{Tb}^{3+}$  – только от Lig № 2 и № 4. При этом если в комплексе с Lig № 4 (ФТПТФМФ) энергетический зазор  $\Delta E$  между  $E_{\text{T}_1}$  (Lig) и излучающим уровнем  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_4$ ) небольшой – около 2000  $\text{см}^{-1}$ , то в комплексе с Lig № 2 (ФТПМтФ) он составляет 7000  $\text{см}^{-1}$ , что обуславливает значительные потери энергии возбуждения при переносе от Lig к иону  $\text{Ln}^{3+}$  в комплексе [1]. Это подтверждают приведенные в табл. 2 значения интенсивности люминесценции ( $I_{\text{люм.}}$ ) двойных и разнолигандных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Так, люминесценция двойного комплекса  $\text{Tb}^{3+}$  с Lig № 4 в 5 раз выше, чем его комплекса с Lig № 2. То же наблюдается в случае комплексов  $\text{Eu}^{3+}$ : чем меньше энергетический зазор между  $E_{\text{T}_1}$  (Lig) и энергией излучающего уровня ( ${}^5\text{D}_0$ ), тем выше  $I_{\text{люм.}}$  комплекса с Lig № 3.

Исследование влияния вторых лигандов показало, что в растворах на порядок и более может быть увеличена  $I_{\text{люм.}}$  комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с исследуемыми лигандами при присоединении к ним 1,10-фенантролина (Фен). Трифенилфосфиноксид (ТФФО) и триоктилфосфиноксид (ТОФО) менее эффективны, возможно, за счет создаваемых ими больших стерических

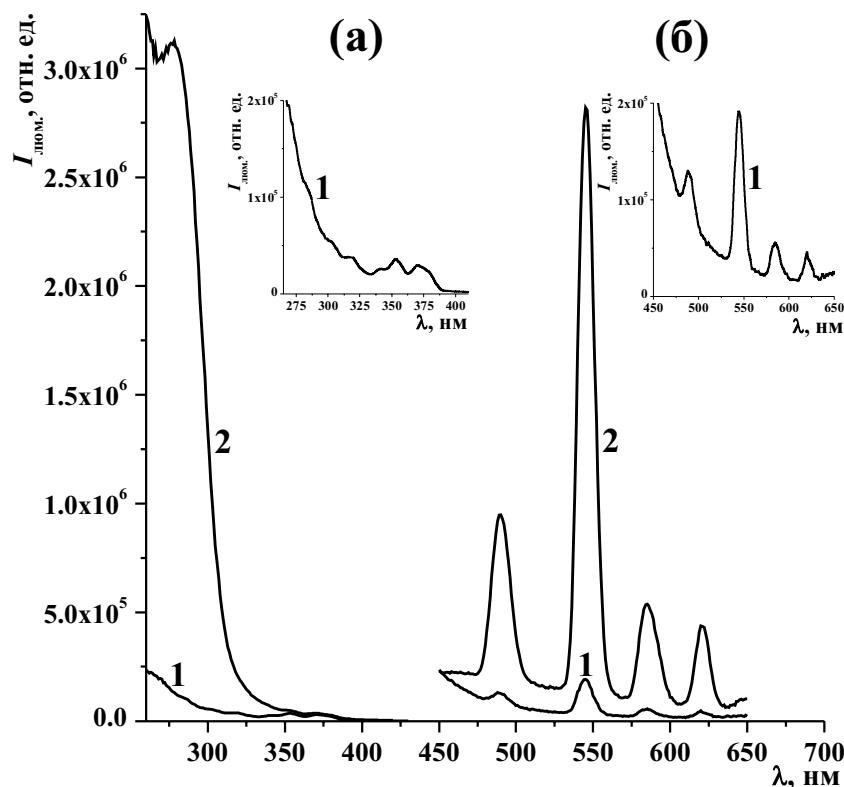


Рис. 2. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{люм.}}=545$  нм) – (а) и люминесценции – (б) растворов комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  с лигандами: № 2 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 1 и № 4 ( $\lambda_{\text{возб.}}=278$  нм) – 2. (Вверху – в увеличенном масштабе спектр комплекса  $\text{Tb}^{3+}$  с Lig № 1). ( $c_{\text{Tb}}=1 \times 10^{-4}$  М;  $c_{\text{Lig}}=1 \times 10^{-4}$  М; pH 8.0;  $\omega_{\text{ТФФ}}=5\%$ )

препятствий для координации с центральным ионом.

Влияние величины энергетического зазора между  $E_{T_1}$  лиганда и энергией излучающего уровня  $Ln^{3+}$  наглядно демонстрируют также спектры возбуждения и люминесценции растворов комплексов  $Eu^{3+}$  с лигандами № 1–4 (рис. 1) и

комплексов  $Tb^{3+}$  с лигандами № 2 и № 4 (рис. 2). Из сравнения их следует, что как низкие, так и очень высокие значения  $E_{T_1}$  лигандов относительно энергии излучающих уровней  $Ln^{3+}$ , не обеспечивают эффективного переноса энергии возбуждения  $Lig^* \rightarrow Ln^{3+}$  и наблюдения интенсивной его люминесценции.

Таблица 2

**Интенсивность люминесценции комплексов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  с производными пиразолин-5-она в отсутствие ( $I_0$ ) и в присутствии ( $I_1$ ) вторых лигандов (Lig II):  $c_{Ln}=1 \times 10^{-4}$  М;  $c_{Lig}=1 \times 10^{-4}$  М;  $c_{Lig II}=1 \times 10^{-4}$  М;  $\omega_{ГФ}=5\%$ ;  $\omega_{ЕЮН}=1\%$ ; рН 8,0**

№ п/п	Реагент	$I_{\text{люм.}}$ в присутствии Lig II ( $I_1$ ), отн.ед./ $I_1/I_0$							
		$Eu^{3+}$				$Tb^{3+}$			
		– ( $I_0$ )	Фен	ТОФО	ТФФО	– ( $I_0$ )	Фен	ТОФО	ТФФО
1	ФТПДМ	4,5/1,0	27,0/6,0	24,0/5,5	4,0/0,9	8,0/1,0	19,0/2,4	5,0/0,6	6,0/0,8
2	ФТПМТФ	13,0/1,0	143,5/11,0	15,5/1,2	13,5/1,0	23,0/1,0	248,0/10,8	23,0/1,0	26,0/1,1
3	ФТПМФ	12 744,0/1,0	3 924,0/0,3	3 132,0/0,2	13 608,0/1,1	33,5/1,0	71,0/2,1	25,5/0,8	50,5/1,5
4	ФТПТФМФ	8,5/1,0	69,5/8,2	23,5/2,8	9,5/1,1	117,0/1,0	344,0/2,9	96,0/0,8	106,0/0,9

Примечание:  $I_1/I_0$  (раз) – относительное увеличение  $I_{\text{люм.}}$  комплекса  $Ln^{3+}$  в присутствии второго лиганда.

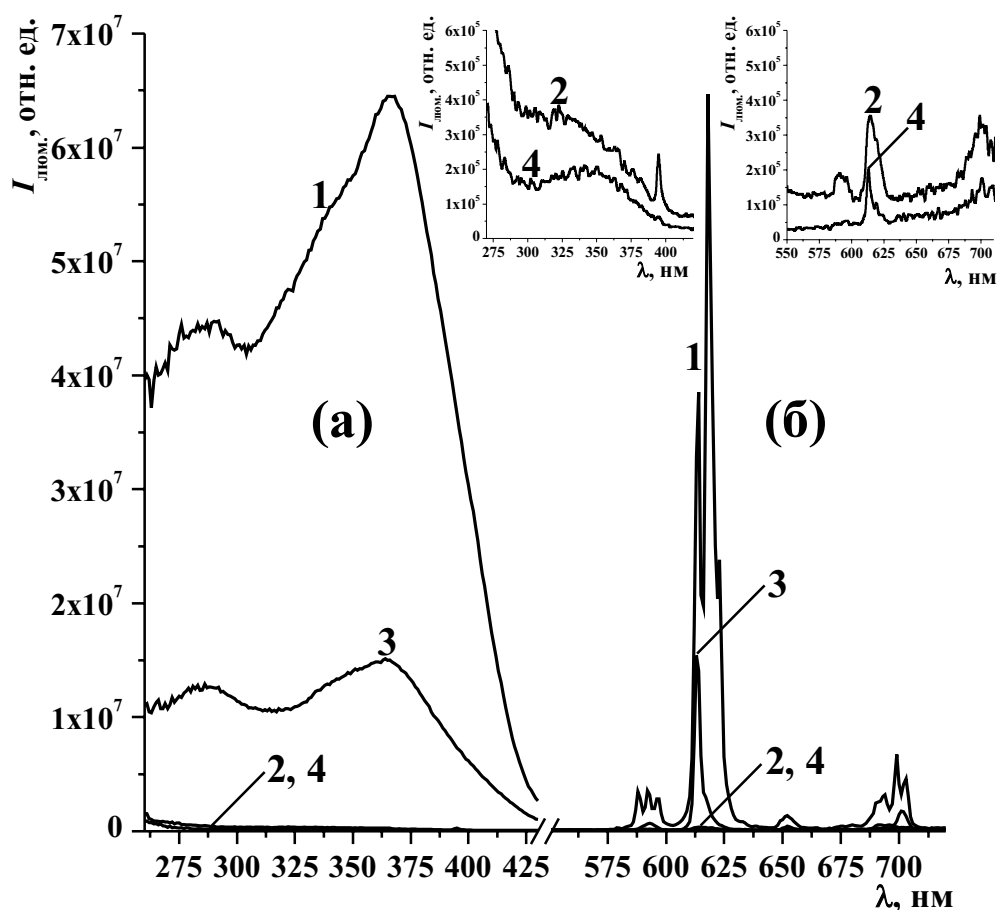


Рис. 3. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{люм.}}=613$  нм) – (а) и люминесценции – (б) комплексов  $Eu^{3+}$  в твердом виде с лигандами: № 1 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 1; № 2 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 2; № 3 ( $\lambda_{\text{возб.}}=367$  нм) – 3 и № 4 ( $\lambda_{\text{возб.}}=270$  нм) – 4. (Вверху – в увеличенном масштабе спектры комплексов  $Eu^{3+}$  с Lig № 2, 4)

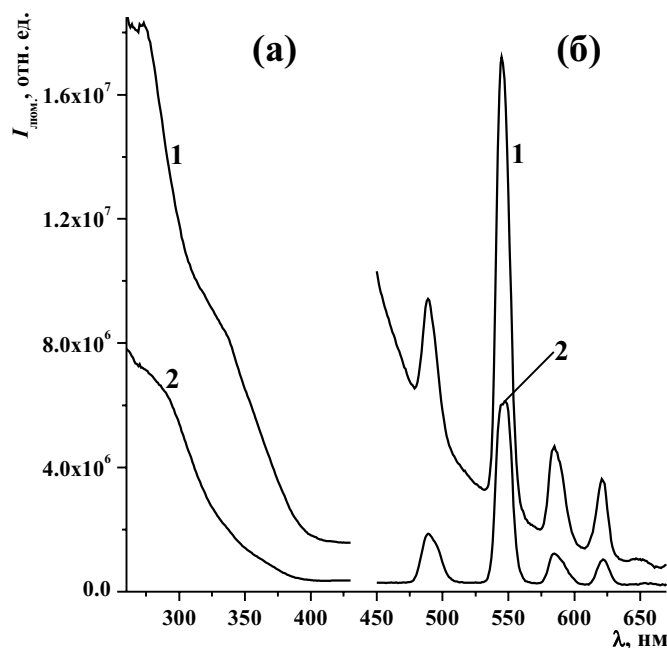


Рис. 4. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{люм.}}=545$  нм) – (а) и люминесценции – (б) комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  в твердом виде с лигандами № 2 ( $\lambda_{\text{возб.}}=275$  нм) – 1 и № 4 ( $\lambda_{\text{возб.}}=280$  нм) – 2

На рис. 3 и 4 приведены спектры возбуждения и люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , выделенных в твердом виде. При сопоставлении их со спектрами растворов комплексов (рис. 1 и 2) видно, что структура спектров возбуждения не изменяется. Сохраняется она и в случае спектров люминесценции комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  (сравнить рис. 2 и 4). Существенное расщепление полос люминесценции наблюдается в случае твердых комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  (сравнить рис. 1 и 3): слабое, соответствующее переходам  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\lambda_{\text{макс}}=590$  нм) и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $\lambda_{\text{макс}}=695$  нм), и сильное, соответствующее сверхчувствительному переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\lambda_{\text{макс}}=613$  нм), что может быть обусловлено снижением симметрии координационного полиэдра.

При этом интенсивность люминесценции твердых комплексов как  $\text{Eu}^{3+}$ , так и  $\text{Tb}^{3+}$  на порядок превышает величину ее для комплексов в растворах за счет исключения безызлучательных потерь энергии возбуждения, обусловленных диффузией [8].

ИК-спектры лигандов № 1–4 и комплексов в твердом виде  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с ними подтверждают наличие координации ионов  $\text{Ln}^{3+}$  с атомами кислорода  $>\text{C}=\text{O}$ -групп лигандов – смещение  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Lig}}=1580\text{--}1570$   $\text{cm}^{-1}$  в сторону высокочастотных колебаний ( $1627\text{--}1600$   $\text{cm}^{-1}$ ), а также появление в спектрах комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  полос поглощения  $\text{Ln}-\text{O}$  в области  $514\text{--}510$   $\text{cm}^{-1}$  [15].

### Выводы

Проведенное исследование комплексообразования ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с производными пиразолин-5-она показало возможность наблюдения интенсивной люминесценции образующихся соединений при наличии небольшого энергетического зазора между  $E_{\text{T}_1}(\text{Lig})$  и энергией излучающего уровня  $\text{Ln}^{3+}$ . При этом на порядок величины возрастает люминесценция растворов разнолигандных комплексов, включающих 1,10-фенантролин, а также двойных, выделенных в твердом виде.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов* / Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. – К.: Наукова Думка, 1989. – 254 с.
2. *Katkova M.A., Vitukhnovskii A.G., Bochkarev M.N. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes // Rus. Chem. Rev. – 2005. – Vol.74. – No. 12. – P.1089-1109.*
3. *Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // Chem. Rev. – 2009. – Vol.109. – No. 9. – P.4283-4374.*
4. *Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Rare earths: jewels for functional materials of the future // New J. Chem. – 2011. – Vol.35. – P.1165-1176.*
5. *Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Lanthanide NIR*

luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion // *J. Rare Earths*. – 2010. – Vol.28. – No. 6. – P.824-842.

6. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol.102. – No. 6. – P.2357-2368.

7. Granchak V.M., Sakhno T.V., Kuchmy S.Ya. Light-emitting materials – active components of luminescent solar concentrators // *Theor. Exp. Chem.* – 2014. – Vol.50. – No. 1. – P.1-20.

8. Enhancement of the luminescence of complexes of Tb<sup>3+</sup> with pyrazole derivatives by elimination of intra- and intermolecular energy losses / Meshkova S.B., Kiriya A.V., Topilova Z.M., Gorodnyuk V.P. // *Opt. Spectr.* – 2006. – Vol.100. – No. 6. – P.836-839.

9. Synthesis of Pr(III), Sm(III) and Eu(III) complexes with 3-methyl-4-(5-methyl-1-phenyl-1h-1,2,3-triazole-4-carbonyl)-1-phenyl-1h-pyrazol-5(4h)-one and their luminescence properties / Meshkova S., Kiriya A., Liasotskyi V., Matiychuk V., Pokhodylo N., Shyyka O., Rakipov I., Kucher A., Doga P. // *Visnyk of the Lviv University. Ser. Chem.* – 2015. – No. 56. Part. 2. – P.293-300.

10. Synthesis of 1,2,4- and 1,3,4-oxadiazoles from 1-aryl-5-methyl-1h-1,2,3-triazole-4-carbonyl chlorides / Obushak N.D., Pokhodylo N.T., Pidlypnyi N.I., Matiichuk V.S. // *Rus. J. Org. Chem.* – 2008. – Vol.44. – No. 11. – P.1522-1527.

11. Tin(IV) and organotin (IV) complexes containing the anion of some substituted-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones. Crystal structure of dimethylbis(1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolon-5-ato)tin (IV) / Bovio B., Cingolani A., Marchetti F., Pettinari C. // *J. Organometal. Chem.* – 1993. – Vol.458. – No. 1-2. – P.39-48.

12. 1-Methyl-3-tri-fluoro-methyl-1H-pyrazol-5-ol / Xu J.-y., Cheng W.-h., Yan J.-l., Quan G.-x. // *Acta Cryst. Sec. E*. – 2009. – Vol.65. – P.o2377.

13. New series of antiprion compounds: pyrazolone derivatives have the potent activity of inhibiting protease-resistant prion protein accumulation / Kimata A., Nakagawa H., Ohyama R., Fukuuchi T., Ohta S., Suzuki T., Miyata N. // *J. Med. Chem.* – 2007. – Vol.50. – No. 21. – P.5053-5056.

14. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. – М.: Мир, 1972. – 448 с.

15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

Поступила в редакцию 12.02.2018

## СИНТЕЗ І ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ Eu<sup>3+</sup> І Tb<sup>3+</sup> З ПОХІДНИМИ ПІРАЗОЛІН-5-ОНА

С.Б. Мешкова, Н.Т. Походило, П.Г. Дога, О.Я. Шийка

У даній роботі досліджені умови утворення і люмінесценції комплексів Eu<sup>3+</sup> і Tb<sup>3+</sup> з синтезованими похідними піразолін-5-она, що містять β-дикетонове угруповання. Згідно зі знайденим значенням енергії триплетних рівнів лігандів (E<sub>T1</sub>) з'ясована можливість її перенесення до центрального іона Eu<sup>3+</sup> від всіх лігандів у збудженому стані, а до іона Tb<sup>3+</sup> – тільки у комплексах з двома лігандами, E<sub>T1</sub> яких вище енергії випромінюючого рівня іона Tb<sup>3+</sup>. Знайдено, що інтенсивність 4f-люмінесценції комплексів Eu<sup>3+</sup> і Tb<sup>3+</sup> залежить від величини енергетичного зазора (ΔE) між E<sub>T1</sub> і енергією випромінюючого рівня іона лантаніду. Як при низькому, так і при дуже високому значенні ΔE, інтенсивність люмінесценції комплексів Eu<sup>3+</sup> і Tb<sup>3+</sup> знижується в порівнянні з оптимальним енергетичним зазором. Встановлено збільшення на порядок величини і більше інтенсивності люмінесценції розчинів комплексів Eu<sup>3+</sup> і Tb<sup>3+</sup> при приєднанні до них другого ліганду – 1,10-фенантроліну. Додавання трифенілфосфіноксиду і триоктилфосфіноксиду мени ефективно, можливо, за рахунок створюваних ними більших стеричних перешкод для координації з центральним іоном. Координація іонів Ln<sup>3+</sup> з функціональними групами лігандів підтверджена ІЧ-спектрами комплексів у твердому стані.

**Ключові слова:** похідні піразолін-5-она, європій, тербій, комплекс, люмінесценція.

## SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF Eu<sup>3+</sup> AND Tb<sup>3+</sup> COMPLEXES WITH PYRAZOLIN-5-ONE DERIVATIVES

S.B. Meshkova <sup>a</sup>, N.T. Pokhodylo <sup>b</sup>, P.G. Doga <sup>a</sup>, O.Y. Shyyka <sup>b</sup>

<sup>a</sup> A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, Ukraine

<sup>b</sup> Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

In this paper, the conditions for the formation and luminescence of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes with synthesized pyrazolin-5-one derivatives containing β-diketone groups was investigated. The evaluated values of the triplet level energy of ligands (E<sub>T1</sub>) revealed the possibility of its transfer to the central Eu<sup>3+</sup> ion from all ligands in the excited state, while this transfer to the Tb<sup>3+</sup> ion is possible only in complexes with two ligands in which E<sub>T1</sub> values are higher than the emitting level of Tb<sup>3+</sup> ion. It was determined that the 4f luminescence intensity of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes depends on the energy gap (ΔE) between E<sub>T1</sub> and the energy of the emitting level of the lanthanide ion. The luminescence intensity of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes decreases as compared with the optimal energy gap both at low values of ΔE and at very high values of ΔE. An increase in the luminescence of the solutions of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes by an order of magnitude and more was established when the second ligand, 1,10-phenanthroline, has been added to them. The addition of triphenylphosphine oxide and trioctylphosphine oxide is less effective possibly due to the higher steric hindrances that they create for coordination with the central ion. The coordination of Ln<sup>3+</sup> ions with the functional groups of the ligands was confirmed by IR spectra of complexes in a solid state.

**Keywords:** pyrazolin-5-one derivatives; europium; terbium; complexes; luminescence.



## REFERENCES

1. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efrushina N.P., Bel'tyukova S.V., *Spektrofotometricheskie i lyuminescentnye metody opredeleniya lantanoidov* [Spectrophotometric and luminescent methods for determination of lanthanides]. Naukova Dumka Publishers, Kiev, 1989. 254 p. (in Russian).
2. Katkova M.A., Vitukhnovskii A.G., Bochkarev M.N. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 12, pp. 1089-1109.
3. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, 2009, vol. 109, pp. 4283-4374.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New Journal of Chemistry*, 2011, vol. 35, pp. 1165-1176.
5. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, 2010, vol. 28, pp. 824-842.
6. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, pp. 2357-2368.
7. Granchak V.M., Sakhno T.V., Kuchmy S.Ya. Light-emitting materials – active components of luminescent solar concentrators. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2014, vol. 50, pp. 1-20.
8. Meshkova S.B., Kiriya A.V., Topilova Z.M., Gorodnyuk V.P. Enhancement of the luminescence of complexes of Tb<sup>3+</sup> with pyrazole derivatives by elimination of intra- and intermolecular energy losses. *Optics and Spectroscopy*, 2006, vol. 100, pp. 836-839.
9. Meshkova S., Kiriya A., Liasotskiy V., Matiychuk V., Pokhodylo N., Shyyka O., Rakipov I., Kucher A., Doga P. Synthesis of Pr(III), Sm(III) and Eu(III) complexes with 3-methyl-4-(5-methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazole-4-carbonyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-5(4H)-one and their luminescence properties. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, 2015, no. 56, part 2, pp. 293-300.
10. Obushak N.D., Pokhodylo N.T., Pidlypnyi N.I., Matiichuk V.S. Synthesis of 1,2,4- and 1,3,4-oxadiazoles from 1-aryl-5-methyl-1H-1,2,3-triazole-4-carbonyl chlorides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol. 44, pp. 1522-1527.
11. Bovio B., Cingolani A., Marchetti F., Pettinari C. Tin(IV) and organotin(IV) complexes containing the anion of some substituted-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones. Crystal structure of dimethylbis(1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolon-5-ato)tin(IV). *Journal of Organometallic Chemistry*, 1993, vol. 458, pp. 39-48.
12. Xu J., Cheng W., Yan J., Quan G. 1-Methyl-3-trifluoro-methyl-1H-pyrazol-5-ol. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 2009, vol. 65, pp. o2377.
13. Kimata A., Nakagawa H., Ohya R., Fukuuchi T., Ohta S., Suzuki T., Miyata N. New series of antiprion compounds: pyrazolone derivatives have the potent activity of inhibiting protease-resistant prion protein accumulation. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 50, pp. 5053-5056.
14. Mak-Glenn S., Adzumi T., Kinoshita M., *Molekulyarnaya spektroskopiya tripletnogo sostoyaniya* [Molecular spectroscopy of the triplet state]. Mir Publishers, Moscow, 1972. 448 p. (in Russian).
15. Nakamoto K., *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii* [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Mir Publishers, Moscow, 1966. 411 p. (in Russian).