

УДК 535.37:546.6

**А. В. Кирияк¹, В. С. Лясоцкий¹, В. Ф. Шульгин², С. В. Абхаирова²,
С. Б. Мешкова¹**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Отдел аналитической химии и физико-химии координационных соединений
Люстдорфская дорога 86, г. Одесса, 65080, Украина
e-mail: s_meshkova@ukr.net

²Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского,
кафедра общей химии.
Проспект академика Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007,
Автономная Республика Крым, Украина

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ (III) С 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНАМИ

Установлены оптимальные условия комплексообразования ионов лантанидов (III) с 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-оном (L) и его производными, определены молярные соотношения лантанид:лиганд в комплексах и их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что при введении дополнительных лигандов, органических растворителей и ПАВ наблюдается увеличение интенсивности люминесценции до 100 раз.

Ключевые слова: ацилпиразолы, лантаниды (III), люминесценция

В последнее десятилетие интенсивное развитие приобрели исследования свойств комплексных соединений лантанидов (Ln), а также других металлов с ацилпиразолонами в связи с возможным использованием их в качестве светоэмиссионных слоёв в электролюминесцентных устройствах [1-3]. Органические светодиоды (OLED – Organic Light Emitting Diodes) находят всё более широкое применение для создания плоских цветных информационных экранов и эффективных источников света. Именно электролюминесцентные органические светодиоды, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую, позволят в ближайшем будущем создавать плоские, лёгкие, дешёвые дисплеи и информационные табло, по основным показателям превосходящие жидкокристаллические аналоги, а также перейти на органические и гибридные светодиодные источники освещения вместо люминесцентных ламп и ламп накаливания.

Наиболее перспективными для создания электролюминесцентных устройств являются комплексы Ln с органическими лигандами разных классов: β-дикетонами, пиразолонами и их производными [1-4]. В силу специфики электронного строения элементов этого ряда излучение их комплексов характеризуется «чистым» цветом – зеленым в случае тербия, красным для соединений европия и т.д. Применение их для изготовления OLED началось 10-15 лет назад и с каждым годом число работ в этом направлении увеличивается.

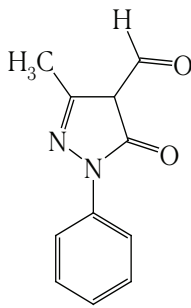
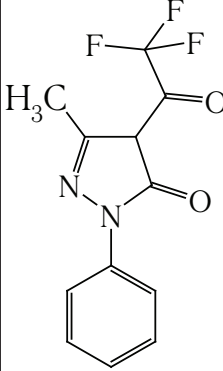
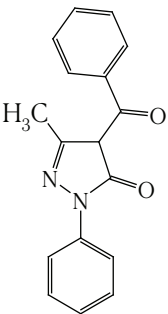
Задачей данной работы является изучение условий комплексообразования и спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений ионов Ln(III) с некоторыми 4-ацилпиразол-5-онами.

Материалы и методы исследования

Формулы исследованных в работе 4-ацилпиразол-5-онов приведены в табл. 1. Водные растворы ацилпиразолонов (HL1, HL2, HL3) ($1 \cdot 10^{-2}$ М) готовили из точных навесок соответствующих препаратов с добавлением раствора NaOH до pH=7. Исходные растворы перхлоратов Ln(III) (0.1 М) готовили растворением их оксидов (99.99%), прокалённых при 650-700°C до постоянной массы, в HClO₄ (х. ч.) с последующим титрованием стандартным раствором ЭДТА (ГСО-2960-84). Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора.

Таблица 1

Перечень 4-ацил-пиразол-5-онов, использованных в работе

Обозначение	Формула		Название	M _r , г/моль
	Структурная	Брутто		
HL1		C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-он	202
HL2		C ₁₂ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃	1-фенил-3-метил-4-трифторацетилпиразол-5-он	272
HL3		C ₁₇ H ₁₆ F ₃ N ₂ O ₃	1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он	280

Растворы комплексов готовили следующим образом. К раствору перхлората лантанида добавляли 10-кратный избыток лиганда, буфер с соответствующим рН для образования комплекса лантанида (III) с каждым лигандом. Объем раствора доводили дистиллированной водой до 10 мл и оставляли на 20-30 мин.

Методика выделения комплексов в твердом виде. К 6 мл спиртового раствора лиганда ($C_L = 1 \cdot 10^{-1}$ М) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке добавляли по каплям 2 мл водного раствора лантанида ($C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-1}$ М). Соотношение компонентов в комплексе – 1:3. Необходимое значение рН создавали, добавляя по каплям 1 мл буферного раствора с оптимальным значением рН. Время перемешивания 1 час. Раствор с осадком оставляли на 12 часов, после этого осадок отфильтровывали, промывали бидистиллятом и сушили на фильтре сначала на воздухе, а затем при 70-80°C в сушильном шкафу (1 час) и хранили в эксикаторе.

Применяемые в работе ацетатно-аммиачные буферы готовили из 0.1 М растворов уксусной кислоты и аммиака [5]. Концентрации растворов уксусной кислоты и аммиака устанавливали с помощью титрованных растворов щелочи или хлорной кислоты. Контроль рН осуществляли с использованием рН-метр-милливольтметра рН-150МА.

Спектры поглощения исследуемых лигандов и комплексов Ln(III) с ними регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin-Elmer), используя кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции лигандов и комплексов, включая комплексы Gd(III) для нахождения энергии триплетных уровней лигандов (E_{T_1}), проводили на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22» (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с безозоновой ксеноновой лампой (450W), который для измерений в ИК-области спектра снабжен фотоспротивлением InGaAs (DSS-IGAO20L, Electro-Optical Systems, Inc.), охлаждаемым жидким азотом.

Спектры люминесценции ионов Ln(III) регистрировали также на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Санкт-Петербург) с фотоумножителем ФЭУ-79 в области 500-750 нм в случае самария (III) ($\lambda_{max} = 645$ нм), европия (III) ($\lambda_{max} = 612$ нм), тербия (III) ($\lambda_{max} = 545$ нм) и диспрозия (III) ($\lambda_{max} = 574$ нм), а также с фотоумножителем ФЭУ-62 в области 800-1250 нм в случае самария (III) ($\lambda_{max} = 950$ нм). Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светофильтром УФС-1 излучение с $\lambda = 365$ нм. Запись спектров осуществляли с использованием потенциометра КСП-4. Для регистрации спектров растворов использовали кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см, а для твердых образцов (на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22») – специальные кюветы с площадью излучающей поверхности 75 мм².

ИК-спектры комплексов регистрировали на спектрометре FTIR-8400S («Shimadzu») с использованием запрессованных в матрицу KBr образцов исследуемых соединений.

Термогравиметры записывали на Q-дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 град/мин, держатель образца – керамический тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия.

Результаты и их обсуждение

Известно, что для наблюдения сенсibilизированной люминесценции ионов Ln(III) в комплексах с органическими лигандами необходимо наличие эффективного поглощения УФ-излучения и перенос энергии возбуждения от лиганда к иону Ln(III), излучающий уровень которого должен находиться ниже T₁-уровня лиганда.

Как видно из данных табл. 2, в случае всех трех лигандов молярные коэффициенты поглощения достаточно высокие, а энергии триплетных уровней таковы, что возможен перенос энергии от лигандов к ионам лантанидов.

Таблица 2
Спектрально-люминесцентные характеристики 4-ацилпиразол-5-онов и их комплексов с Sm(III), Eu(III), Tb(III) и Dy(III) в растворах

Лиганд	$\lambda_{\text{погл.}}^{\text{л}} \text{ нм}$	$\epsilon, \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{возб.}}^{\text{л}} \text{ нм}$	$\lambda_{\text{флуор.}}^{\text{л}} \text{ нм}$	$E_{S_1'}$ см ⁻¹	$E_{T_1'}$ см ⁻¹	pH _{опт.}	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед. при $\lambda_{\text{счп}}$			
								Sm	Eu	Tb	Dy
HL1	261.6	7.9	363	407	24570	21280	7.0	440	5	71	-
HL2	240.0	1.2	358	335	29850	24630	5.5	5	495	82	-
HL3	252.6	2.9	368	408	24510	24150	2.0	4110	1330	204	71

$$(C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}; C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M})$$

Найдено, что максимальная интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм.}}$) наблюдается при 10-кратном избытке лиганда, спустя 15 минут после сливания реагентов, и остается постоянной в течение часа. Установленное методом изомолярной серии (в системе Eu:L) соотношение компонентов для комплексов Ln(III) со всеми лигандами составляет 1:3. Найденные значения оптимальных pH комплексообразования и интенсивности люминесценции приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что наибольшей интенсивностью люминесценции в ряду изучаемых лантанидов характеризуются комплексы с L3, при этом, как видно из рис. 1, в случае L1 и L3 $I_{\text{люм.}}$ комплекса Sm(III) выше Eu(III). Подобные явления описаны были в статье [6], однако без объяснения причин этого нетипичного поведения.

Для усиления интенсивности люминесценции изучаемых комплексов использовали классические приемы: введение органических растворителей, вторых лигандов и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Результаты исследования влияния органических растворителей - этилового спирта (EtOH), диоксана (ДО), ацетонитрила (АН), диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА) на люминесценцию комплексов Sm(L1)₃ и Eu(L2)₃ приведены на рис. 2. Из них следует, что для комплекса Sm с HL1 в случае всех растворителей при концентрации 30 об. %, кроме ДМФА, происходит увеличение интенсивности излучения в 1.4-1.8 раза. При добавлении ДМСО (50 об. %), интенсивность люминесценции комплекса увеличивается в 3.5 раза. В случае комплекса Eu с HL2 уже при добавлении 20 об. % органических растворителей происходит снижение люминесценции за счет разрушения взвеси [7], в результате чего

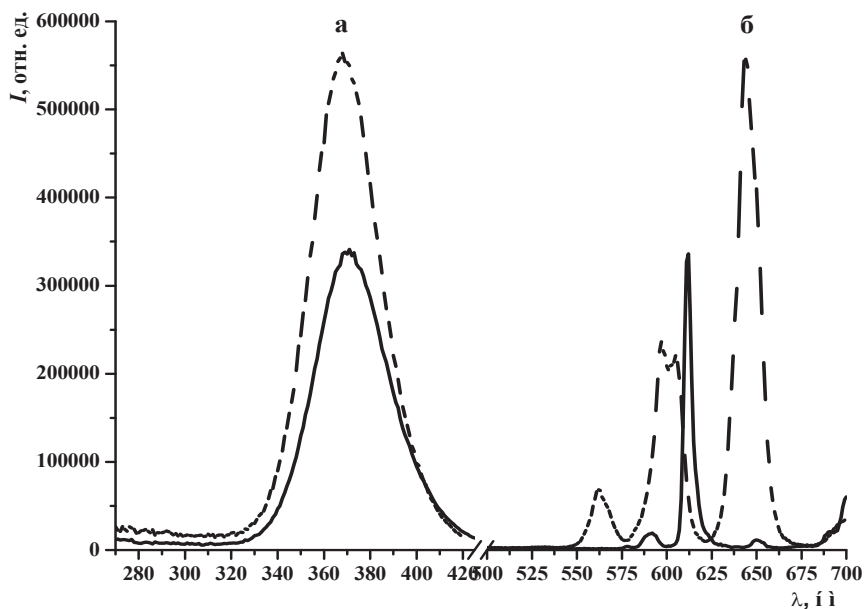


Рис. 1. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) комплексов Sm(III) (пунктиром) и Eu(III) (сплошная линия) с лигандом L3. ($C_{Sm, Eu} = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{HL3} = 1 \cdot 10^{-3}$ M, условия регистрации спектров идентичны).

возрастает диффузия молекул комплексов в растворе и, следовательно, увеличиваются межмолекулярные потери энергии. Аналогичная картина наблюдается и для комплекса Sm с HL3.

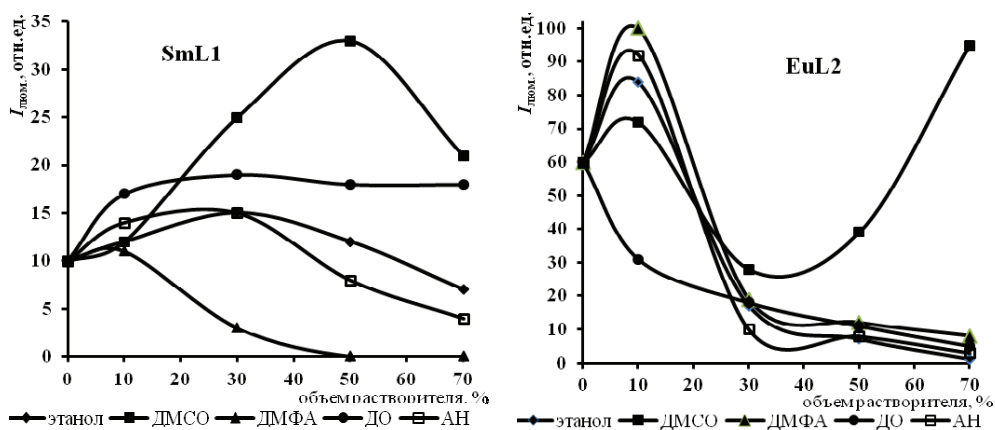


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Sm с HL1 (а) и Eu с HL2 (б) от концентрации органических растворителей. ($C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-4}$ M; $C_{HL} = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $\lambda_{\text{люм. Sm}} = 646$ нм, $\lambda_{\text{люм. Eu}} = 612$ нм, условия регистрации одинаковые).

В табл. 3 приведены значения увеличения интенсивности люминесценции комплексов Sm(III) и Eu(III) с исследуемыми ацилпиразолонами в присутствии дополнительных лигандов. Из данных таблицы следует, что введение экстралиганда в комплексы Ln(III) с 4-ацилпиразол-5-онами приводит к незначительному изменению люминесценции, за исключением комплекса Sm с HL1, интенсивность люминесценции которого в присутствии ТОФО увеличивается на 2 порядка.

Влияние ПАВ на интенсивность люминесценции исследуемых комплексов представлено в табл. 4. В случае комплекса Sm с HL3 различные по природе ПАВ при разных концентрациях либо не оказывают влияния, либо понижают интенсивность его люминесценции. В этих условиях наблюдается незначительное (от 1.2 до 2.8 раз) увеличение интенсивности люминесценции комплекса Eu с HL2. Только в случае комплекса Sm с HL1 наблюдается существенное (до 43 раз) увеличение интенсивности люминесценции в присутствии хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) до критической концентрации мицеллообразования с образованием ионного ассоциата, в котором соотношение компонентов Sm:HL1:ЦПХ = 1:4:1.

Таблица 3

Влияние дополнительного лиганда на интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) с HL1 - HL3

Комплекс	Увеличение интенсивности люминесценции (n раз)						
	ДАПМ	ДАФМ	ТОФО	ТФФО	α,α' -дип	Фен	ФПТХ
Sm(L1) ₃	1.7	1.0	101.3	1.3	0.5	1.3	6.3
Eu(L2) ₃	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	1.3	2.1
Sm(L3) ₃	1.1	1.1	0.4	1.2	1.0	1.0	0.7

Примечание: ДАПМ – диантипирилпропилметан, ДАФМ – диантипирилфенилметан, ТОФО – триоктилфосфиноксид, ТФФО – трифенилфосфиноксид, Фен – 1,10-фенантролин, α,α' -дип – α,α' -дипиридил и ФПТХ – 5-фенил-2-пиридин-2-ил-5,6-дигидро-[1,2,4]-триазоло-[1,5]-хиназолин. ($C_{Ln}=1\cdot 10^{-4}$ М; $C_L=1\cdot 10^{-3}$ М; $\lambda_{\text{люм. Sm}}=646$ нм, $\lambda_{\text{люм. Eu}}=612$ нм, условия регистрации одинаковые).

Согласно литературным данным, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5 существует в виде нескольких таутомерных форм [6]. Известно также, что 4-ацилпиразол-5-оны образуют координационные соединения как в молекулярной, так и в анионной форме [5]. В ИК-спектре комплекса Sm(III) с HL1 исчезают две полосы с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям кислорода альдегидной группы в разных молекулярных формах пролиганда. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около 1635 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод–азот. Кроме того, появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области 1324–1348 см^{-1} , отсутствующая в спектре свободного пиразолона. По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы в депротонированной енольной форме исследуемого лиганда. Молекулы комплексов включают также кристаллизационную воду, на что указывает присутствие в ИК-спектре полосы в области 3000-3300 см^{-1} .

Таблица 4
 Влияние ПАВ на интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) с HL1 - HL3.

Комплекс	Увеличение в n раз интенсивности люминесценции в присутствии ПАВ																	
	ЦТА		ЦЦХ		Этоний		Додecilсульфаг Na		Тригон X-100		Бридж-35							
	<	ККМ	>	ККМ	<	ККМ	>	ККМ	<	ККМ	>	ККМ						
Sm(L1) ₃	5.8	9.3	9.3	43.0	8.2	6.0	4.1	4.4	2.6	1.4	1.2	0.8	3.9	4.4	4.8	1.5	1.6	1.4
Eu(L2)3	1.2	1.3	1.3	2.4	1.6	1.2	2.3	2.8	2.3	1.5	1.5	1.0	1.2	0.2	-	1.1	1.2	1.1
Sm(L3)3	1.0	1.0	0.9	1.0	0.8	0.3	1.2	1.0	1.0	0.9	0.6	0.2	0.8	0.7	0.7	1.0	0.6	0.1

Примечание: ЦТА – цетильтриметиламмоний, ЦЦХ – цетилицридиний хлорид.
 ($C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{lig} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, условия регистрации одинаковые)

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплекса Sm с HL1 происходит в довольно широком интервале температур (60–190°C) и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА. При повышении температуры до 125–180°C теоретическая и найденная убыль массы совпадают, что соответствует потере двух молекул H₂O. В интервале температур 150–270°C на кривой ТГА наблюдается область стабильности, связанная с десольватацией соединения. Повышение температуры до 270–310°C приводит к медленной потере массы, вызванной экзотермической деструкцией лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Далее процесс сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 510–570°C и заканчивается при 650–750°C, что даёт основание полагать наличие двух разных экзотермических эффектов, следующих друг за другом.

По данным элементного и термогравиметрического анализа состав комплекса отвечает формуле Sm(L1)₃·2H₂O.

Найдено, %	C	H	Sm
Для C ₃₃ H ₃₄ N ₆ O ₈ Sm	50.19	4.39	18.90
Вычислено, %	49.97	4.29	18.98

Была изучена также фотолюминесценция комплексов Sm(III) с исследуемыми 4-ацилпиразол-5-онами в твердом виде. Полученные данные приведены на рис. 3, из которого видно, что по интенсивности люминесценции твердые комплексы располагаются в ряд: $I_{L1} \approx I_{L3} \gg I_{L2}$, тогда как для растворов распределение иное и имеет вид $I_{L3} > I_{L1} > I_{L2}$.

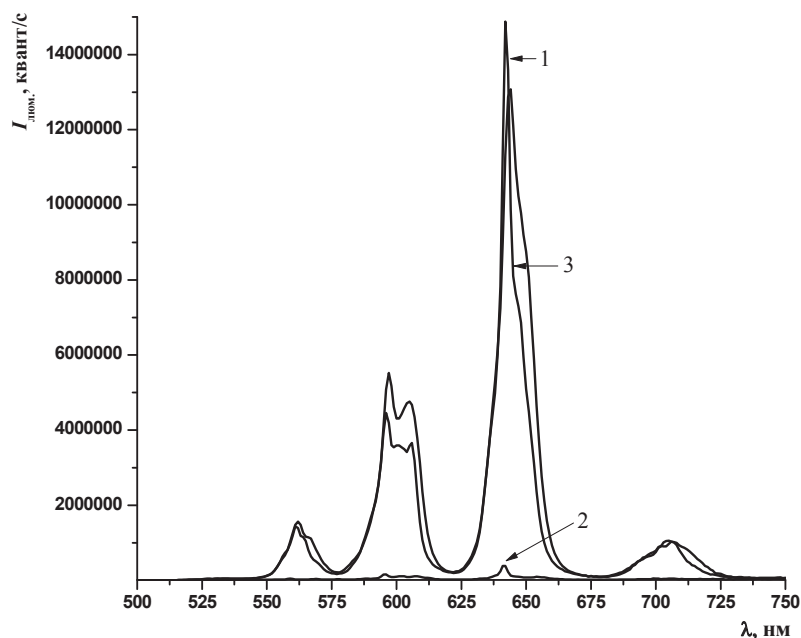


Рис. 3. Спектры люминесценции твердых комплексов Sm(III) с ацилпиразолонами HL1 – HL3: 1 – Sm(L1)₃, 2 – Sm(L2)₃, 3 – Sm(L3)₃. Условия регистрации идентичные.

Таким образом, по результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- на основании данных элементного и термогравиметрического анализов установлен состав комплекса $\text{Sm}(\text{L}1)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- в растворах при введении дополнительных лигандов, органических растворителей и ПАВ возрастает интенсивность люминесценции комплексов с HL1 и HL2, в некоторых случаях на два порядка величины;
- из исследуемых реагентов (HL1-HL3) наибольшая интенсивность люминесценции всех Ln(III) наблюдается в случае комплексных соединений с HL3 как в растворе, так и в твердом виде.

Литература

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. - 2005. Т. 74, № 12. - С. 1193-1215.
2. *Eliseeva S.V., Bünzli J-C G.* Rare earths: jewels for functional materials of the future // New J. Chem. – 2011. V. 35, P. 1165-1176.
3. *Kido J., Okamoto Y.* Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357-2368.
4. *Мешкова С.Б., Матийчук В.С., Потопник М.А. и др.* ИК-люминесценция комплексных соединений неодима(III) и иттербия(III) с ацилпиразолонами в растворах // Журн. Неорган. химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 955-961.
5. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах; Киев, 1955, стр. 97.
6. *Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al.* Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones // Y. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002 - № 7. - P. 1409-1415.
7. *Полужтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтокова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев: Наук. думка, 1989. -254 с.

Стаття надійшла до редакції 05.09.12

**Г. В. Кіріяк¹, В. С. Лясоцький¹, В. Ф. Шульгін², С. В. Абхаїрова²,
С. Б. Мешкова¹**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
Відділ аналітичної хімії і фізико-хімії координаційних сполук
Люстдорфська дорога 86, м. Одеса, 65080, Україна,
e-mail: s_meshkova@ukr.net

²Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського
Кафедра загальної хімії
Проспект академіка Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007,
Автономна Республіка Крим, Україна

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ (III) З 4-АЦИЛПІРАЗОЛ-5-ОНАМИ

Резюме

Встановлено оптимальні умови комплексоутворення іонів лантанідів (III) з 1-феніл-3-метил-4-форміл-піразол-5-оном (L) і його похідними, визначені молярні

співвідношення лантанід:ліганд та їх спектрально-люмінесцентні властивості. Показано, що при введенні додаткових лігандів, органічних розчинників і ПАР спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції до 100 разів.

Ключові слова: ацилпіразолони, лантаніди (III), люмінесценція.

**A. V. Kiriyak¹, V. S. Liasotskyi¹, V. F. Shul'gin², S. V. Abkhairova²,
S. B. Meshkova¹**

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine
Department of analytical chemistry and physical chemistry of coordination compounds
Lyustdorskaya Doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine
e-mail: s_meshkova@ukr.net

²Taurida National V.I. Vernadsky University
The department of general chemistry
Academician Vernadsky Ave. 4, Simferopol, Crimean Autonomous Republic, 95007,
Ukraine

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEXES OF LANTHANIDES (III) WITH 4-ACYLPIRAZOL-5-ONES

Summary

The optimal conditions for complexation of lanthanide (III) ions with 1-phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazol-5-one (L) and its derivatives, the molar ratio lanthanide:ligand in the complexes and their spectral-luminescent properties were established. It is shown that the introduction of additional ligands, organic solvents and surfactants increases the luminescence intensity up to 100 times.

Key words: acylpyrazolones, lanthanide (III), luminescence