

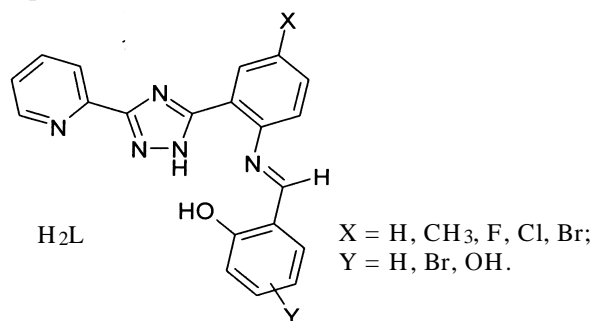
А.Н. Гусев, З.М. Топилова, С.Б. Мешкова, В.Ф. Шульгин

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-АМИНОФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Синтезированы новые координационные соединения цинка с продуктами конденсации 2-гидроксибензальдегидов с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-амино-4-*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазолами. По данным исследования комплексов методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что лиганд координирован в дважды депротонированной азометиновой форме. В твердом состоянии комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне ($\lambda_{\max} = 490\text{—}510$ нм).

ВВЕДЕНИЕ. Одним из интенсивно развивающихся направлений современной координационной химии является исследование комплексов, проявляющих фото- и электролюминесцентные свойства. Основной областью практического применения соединений данного типа является создание электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) — перспективных материалов для производства дисплеев и эффективных источников света нового поколения [1]. Традиционно выделяют три типа координационных соединений, для которых характерна электролюминесценция: комплексы лантанидов, металлов платиновой группы и металлов с закрытой *d*-оболочкой. Люминофоры разных типов имеют свои преимущества и недостатки. Комплексы металлов с завершённой электронной оболочкой (особенно цинка и алюминия) привлекательны с точки зрения доступности [2—4]. В литературе описано большое число люминесцирующих комплексов цинка, причем многие из них перспективны для использования в качестве эмиттеров для ЭЛУ. Помимо высокой излучательной способности важным требованием, предъявляемым к материалам электролюминесцентных устройств, является высокая термическая стабильность и дырочная или электронная проводимость. Обычно в качестве электрон-транспортных слоев в ЭЛУ-устройствах применяют производные 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола [1]. Описано также несколько примеров фотолюминесцентных комплексов цинка с производными триазола [5], среди них комплекс цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом — продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола, проявляющий высокую фото- и электролюминесцентную активность [6, 7]. С целью расширения числа соединений данного типа нами бы-

ли изучены комплексы цинка с продуктами конденсации салицилового альдегида и его аналогов с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-амино-4(6)-*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазолами.



Используемые в работе 3-пиридин-2-ил-5-(2'-амино-4*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазолы получали взаимодействием нитрила пиколиновой кислоты с гидразидами 2-аминобензойных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез исследуемых координационных соединений осуществляли по следующей методике. Раствор 2.1 ммоль соответствующего альдегида в 10 мл этанола добавляли к раствору 2 ммоль 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-амино-4*R*-фенил)-1Н-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии прибавляли 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 ч. Осадок оставляли на ночь под маточным раствором, отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход продуктов составил около 65—87 % от теоретического в расчете на исходный триазол.

$[Zn_2(L^1)_2] \cdot 2EtOH$ (I) (H_2L^1 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-метилфенил)-1Н-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 14.10; N 15.07.

$C_{46}H_{42}N_{10}O_4Zn_2$. Найдено: Zn 14.22; N 15.14. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 1608 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1534, 1462, 1444, 1378, 1324, 1146, 754.

$[Zn_2(L^2)_2] \cdot EtOH$ (II) (H_2L^2 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-фторфенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 14.70; N 15.71. $C_{42}H_{30}F_2N_{10}O_3Zn_2$. Найдено: Zn 14.89; N 15.74. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1534, 1462, 1444, 1324, 1170, 1150, 758.

$[Zn_2(L^3)_2] \cdot EtOH$ (III) (H_2L^3 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-хлорфенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 14.18; N 15.15. $C_{42}H_{30}Cl_2N_{10}O_3Zn_2$. Найдено: Zn 14.09; N 15.26. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1532, 1448, 1368, 1326, 1172, 1148, 756.

$[Zn_2(L^4)_2] \cdot EtOH$ (IV) (H_2L^4 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-4-бромфенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 12.93; N 13.82; C 49.75; H 2.96. $C_{42}H_{30}Br_2N_{10}O_3Zn_2$. Найдено: Zn 13.15; N 14.01; C 49.79; H 2.88. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1532, 1446, 1366, 1326, 1174, 1148, 756.

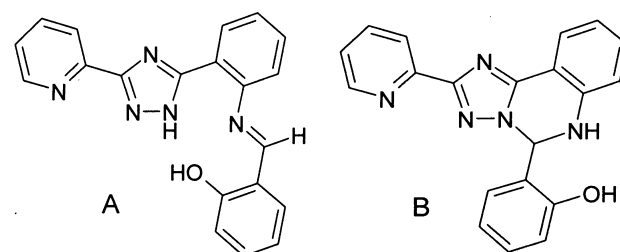
$[Zn_2(L^5)_2] \cdot 2EtOH$ (V) (H_2L^5 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(5-бром-2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 12.61; N 13.24. $C_{44}H_{36}Br_2N_{10}O_4Zn_2$. Найдено: Zn 12.37; N 13.22. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1612 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1518, 1456, 1418, 1384, 1314, 1160, 756.

$[Zn_2(L^6)_2] \cdot 2EtOH$ (VI) (H_2L^6 — 3-(пиридин-2-ил)-5-(4-гидрокси-2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазол). Вычислено: Zn 13.94; N 15.02. $C_{44}H_{38}N_{10}O_6Zn_2$. Найдено: Zn 13.64; N 14.81. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 1612 — $\nu(C=N_{\text{Шифф}})$, 1588, 1534, 1474, 1442, 1330, 1180, 752.

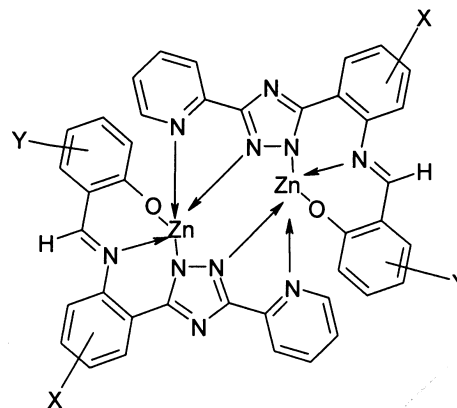
Содержание цинка рассчитано на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [8], азот определен микрометодом по Дюма [9]. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000—400 cm^{-1} на спектрофотометре Nicolet Nexus 470, использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. ЯМР-спектры получены на спектрометре (Bruker VXR-400) (400 МГц), внутренний стандарт Me_4Si , растворитель — ДМСО- d_6 . Термогравиметрические исследования проведены на Q-дегидратографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 °С/мин, навеска вещества — 0.100 г, держатель образца — керамический тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. Регистрацию спектров люминесценции твердых об-

разцов проводили на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-79. Спектры возбуждения исследуемых соединений записывали на приборе Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт).

Ранее [6, 10] было установлено, что используемые в работе лиганды могут существовать в двух формах: линейной (азометиновой) и циклической:



Взаимодействие исследуемых триазолов с ацетатом цинка приводит к образованию комплексов с соотношением металл : лиганд, равным 1:1. Способ координации лиганда и строение координационных соединений были установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные данные свидетельствуют о координации триазолов в депротонированной азометиновой форме:



В ИК-спектрах исследуемых комплексов регистрируется интенсивная полоса с максимумом поглощения при 1612—1608 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям азометиновой группы. Координация феноксильного атома кислорода сопровождается смещением полосы валентных колебаний $C_{\text{фен}}-O$ от 1282—1292 cm^{-1} в исходных триазиолах до 1314—1330 cm^{-1} в комплексных соединениях. Кроме этого, в спектре отсутствуют полосы валентных колебаний групп N–H и O–H, что свидетельствует о депротонировании лиганда при координации.

нации. В спектре ПМР комплексов наиболее показательным является наличие сигнала азометинового атома водорода в виде синглета в области 8.80 м.д. Сигналы “кислых” протонов отсутствуют, что согласуется с предположением о депротонировании триазолов.

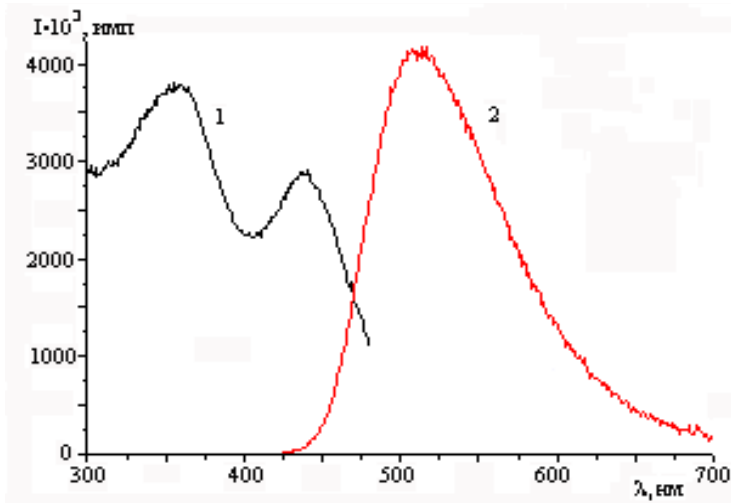
Термическую устойчивость комплексов I–VI оценивали по температурам начала термоокислительной деструкции на термограммах. Установлено, что исследуемые комплексы устойчивы до температуры 80 °С, повышение температуры приводит к их десольватации. Удаление кристаллизационных молекул этанола происходит в интервале 80–240 °С и не сопровождается заметными термическими эффектами. После десольватации для всех соединений наблюдается область термической устойчивости вплоть до температуры 390–430 °С, по достижении которой начинается термоокислительная деструкция лиганда, переходящая в процесс выгорания органического остатка. Выгорание сопровождается серией мощных экзотермических эффектов в области 580–700 °С и заканчивается при температуре 910–1000 °С.

Спектры фотолюминесценции всех исследуемых комплексов содержат широкую полосу с максимумами излучения при 490–510 нм (таблица), обусловленную переносом энергии между высшей занятой и низшей вакантной молекулярными орбитальными.

Интенсивность люминесценции исследуемых соединений (значения $I_{\text{люм}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента)

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.
I	510	57	IV	510	78
II	510	10	V	490	6
III	510	60	VI	510	32

На рисунке для примера приведены спектры возбуждения и люминесценции комплекса Zn с L4. По сравнению со спектрами люминесценции свободных лигандов полоса излучения в спектрах соединений I–VI претерпевает bathochromic shift (40–80 нм). Подобное смещение связано с переходом лиганда в азометиновую депротонирован-



Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} = 510$ нм) (1) и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 363$ нм) (2) комплекса цинка с L4 в твердом состоянии.

ную форму при координации и, как следствие, с увеличением цепочки сопряженных связей. Лучшие показатели яркости были получены для соединений I, III и IV. Однако по сравнению с ранее описанным комплексом цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолом [6] интенсивность излучения в 2–3 раза меньше. Данный эффект может быть связан с появлением новых энергетических уровней в возбужденном состоянии при введении заместителей в бензольное кольцо и, как следствие, значительными безызлучательными потерями энергии. Тем не менее сочетание высокой термической стабильности и высокой яркости излучения позволяет рекомендовать описанные соединения для использования в качестве эмиттеров в электролюминесцентных устройствах.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові координаційні сполуки цинку з продуктами конденсації 2-гідроксибензальдегідів з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-аміно-4-*R*-феніл)-1H-1,2,4-триазолами. За даними дослідження комплексів методами елементного та термогравіметричного аналізу, ІЧ-та ЯМР-спектроскопії встановлено, що ліганд є координуваним у депротонуваний азометиновій формі. У твердому стані комплекси проявляють інтенсивну люмінесценцію у видимій ділянці спектру ($\lambda_{\text{макс}} = 490\text{—}510$ нм).

SUMMARY. The coordination compounds of zinc with condensation products of 3-(pyridyl)-5-(2-amino-4*R*-phenyl)-1,2,4-triazoles and salicylic aldehyde derivatives are obtained. The azomethin form of ligand was detected by

elemental and thermogravimetric analysis, IR- and PMR-spectra. It was shown strong luminescence in visible region for complexes in solid state ($\lambda_{\max} = 490\text{--}510\text{ nm}$).

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -74, № 12. -С. 1193—1215.
2. Brooks J., Babayan Y., Lamansky S. et al. // Inorg. Chem. -2002. -41. -P. 3055—3066.
3. Wu P.-C., Yu J.-K., Song Y.-H. et al. // Organometallics. -2003. -22. -P. 4938—4946.
4. Suning Wang // Coord. Chem. Rev. -2001. -215. -P. 79—98.
5. Du J.-Y. // Trans. Metal Chem. -2004. -29. -P. 699—702.
6. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Мешкова С.Б.и др. //

- Журн. неорган. химии. -2011. -56, № 1. -С. 35—42.
7. Еремина Н.С., Дегтяренко К.М., Гадиров Р.М. и др. // Вестн. Черкасского ун-та. Сер. Хим. науки. -2010. -№ 175. -С. 100—102
 8. Пришибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1975.
 9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
 10. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Координац. химия. -2011. -37, № 2. -С. 119—123.
 11. Котова О.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -М., 2008.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 28.03.2011

УДК-548.32

**Е.И. Гегьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар,
Л.В. Пасечник, А.О. Жегайло**

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$

Методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучено замещение ионов свинца ионами неодима в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ в соответствии со схемой $\text{Pb}^{2+} + 1/2 \rightarrow \text{Nd}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$, что соответствует образованию твердых растворов состава $\text{Pb}_{8-x}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2-x/2\text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Найдено, что однофазные твердые растворы, синтезированные как керамическим, так и полукерамическим методом при температуре 800°C , образуются в области составов $x < 1.0$. Уточнение кристаллической структуры некоторых образцов проведено с помощью метода Ритвелда. Установлено, что ионы неодима локализуются в позиции Pb(2), вследствие чего расстояния в полиэдре Pb(2) структуры апатита уменьшаются.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения со структурой апатита имеют состав $\text{M}_{10}(\text{EO}_4)_6(\text{Z})_2$, где М — одно-, двух- и трехвалентные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , ионы лантанидов и др.), Е — четырех-, пяти- и шестивалентные катионы (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} и др.), Z — анионы OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} и вакансии ().

Для структуры апатита характерно наличие двух структурно неэквивалентных позиций в катионной подрешетке, условно обозначаемых М(1) и М(2). Позиция М(1) имеет окружение из девяти атомов кислорода (каждый из которых входит в состав тетраэдров PO_4), образующих координа-

ционный полиэдр — девятивершинник. Координационное окружение позиции М(2) составляют шесть атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров PO_4 и F^- (Cl^- , OH^- , O^- и т.д.) ионы, которые образуют координационный полиэдр — семивершинник. Равносторонние треугольники М(2) в структуре апатита образуют канал, в котором располагаются ионы F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} и т.д.) [1].

В последние годы интерес исследователей к соединениям с такой структурой не ослабевает, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, они обладают комплексом практически важных свойств и могут быть использованы, например, в качестве твердых стабильных форм для утилиза-

© Е.И. Гегьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар, Л.В. Пасечник, А.О. Жегайло, 2011