

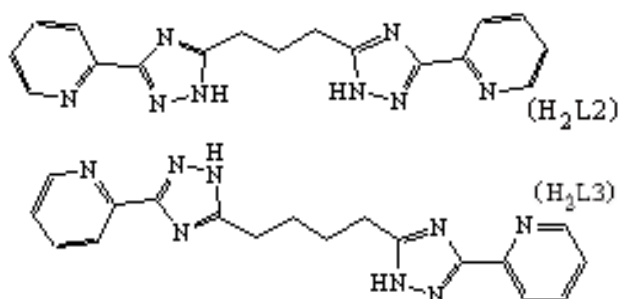
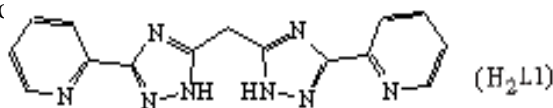
А.Н.Гусев, В.Ф.Шульгин, Г.А.Нищименко, А.В.Кирияк, С.Б.Мешкова

## СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5-ПИРИДИН-2-ИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ Eu(III) И Sm(III)

Исследована фотолюминесценция европия(III) и самария(III) в гетеролигандных координационных соединениях состава  $\text{Ln}(\text{dbm})_2\cdot\text{HL}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ;  $\text{H}_2\text{L}$  — спейсерированные 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолы,  $\text{Hdbm}$  — дибензоилметан). В спектрах люминесценции комплексов Eu(III) регистрируются полосы, обусловленные переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-3$ ), а в спектре комплексов Sm(III) — полосы, соответствующие переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J=9/2, 11/2$ ). Установлено, что интенсивность люминесценции комплексов возрастает при введении во внутреннюю координационную сферу дибензоилметанатов Sm(III) и Eu(III) спейсерированных 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолов в качестве дополнительных лигандов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Поиски органических светоизлучающих материалов, обладающих интенсивной и устойчивой во времени фото- и электролюминесценцией, является актуальной задачей современной координационной химии лантанидов. Комплексные соединения лантанидов, в частности их  $\beta$ -дикетонаты, находят применение в качестве излучающих слоев при создании органических сэндвичевых структур электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) [1—4]. Кроме  $\beta$ -дикетонатов, для получения высокоэффективной люминесценции лантанидов в последнее время часто используют органические соединения, включающие  $\beta$ -дикарбонильные группы, например, 4-ацил-5-пиразолоны [1, 5], а также разнолигандные комплексы, содержащие дополнительный лиганд с одним или несколькими ароматическими циклами — “фотоантеннами”. Помимо обычно используемого в качестве экстралиганда 1,10-фенантролина, широкое применение нашли различные его производные [6] и фосфиноксиды [7], а в случае комплекса Eu(III) с дибензоилметаном ( $\text{Hdbm}$ ) — также 2-(2'-пиридил) бензотриазол и 2-(2'-пиридил) бензооксазол [8].

Цель данной работы — исследование спектрально-люминесцентных характеристик гетеролигандных комплексов Eu(III) и Sm(III) с дибензоилметанат-анионом ( $\text{dbm}^-$ ) в качестве основного лиганда и спейсерированными 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолами (L1–L3) — как дополнитель-



**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Используемые в работе 1,3-ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)алканы получены по следующей методике. Нитрил пиколиновой кислоты (5.2 г, 0.05 моль) растворили в 20 мл метанола. К раствору добавили 0.2 г натрия и смесь выдержали при комнатной температуре 30 мин, затем добавили 0.02 моль дигидразида соответствующей кислоты (малоновой, глутаровой или адипиновой) и кипятили 5 ч с обратным холодильником. Раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. К полученному веществу добавили 15 мл этиленгликоля и кипятили 2 ч с обратным холодильником. Охлажденный раствор вылили в 150 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и метанолом, высушили на воздухе. Выход составил 46—72 % от теоретического в пересчете на дигидразид.

1,1'-Ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан ( $\text{H}_2\text{L1}$ ).  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8$ . Вычислено, %: С 59.21; Н 3.5; N 36.95. Найдено, %: С 59.27; Н 3.82; N 36.74.  ${}^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 14,35 (ушир, 2H, N-H),

8.66 (с, 2H), 8.03 (с, 2H), 7.92 (д, 2H), 7.44 (д, 2H), 4.26 (д, 2H, CH<sub>2</sub>). ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3078, 3034, 2968, 2623, 1638, 1604, 1497, 1484, 1387, 1157, 1019, 800, 746, 629.  $T_{\text{пл}} = 256$  °С.

*1,3-Ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>)*. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 61.45; Н 4.82; N 33.73. Найдено, %: С 61.37; Н 4.71; N 33.81.

<sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.): 14.43 (ушир, 2H, N-H), 8.66 (с, 2H), 8.03 (с, 2H), 7.95 (д, 2H), 7.49 (д, 2H), 2.76 (тр, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.16 (кв, 2H, CH<sub>2</sub>). ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3076, 3034, 2968, 2623, 1638, 1602, 1497, 1485, 1387, 1157, 1019, 800, 746, 629.  $T_{\text{пл}} = 238$  °С.

*1,3-Ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)бутан (H<sub>2</sub>L<sub>3</sub>)*. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 62.43; Н 5.20; N 32.37. Найдено, %: С 62.55; Н 5.13; N 32.31.

<sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.): 14.15 (с, 2H, N-H), 8.64 (д, 2H), 8.02 (д, 2H), 7.89 (дд, 2H), 7.43 (дд, 2H), 2.76 (тр, 4H), 1.78 (тр, 4H). ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3049, 3015, 2936, 2607, 1637, 1617, 1591, 1467, 1454, 1397, 1170, 1059, 801, 729, 620.  $T_{\text{пл}} = 233$  °С.

Исследуемые координационные соединения получены по следующей методике. Ln(dbm)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln = Eu, Sm) в количестве 3 ммоль растворили в 20 мл безводного метанола. К полученному раствору добавили 3 ммоль соответствующего триазола, перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке при нагревании в течение 2 ч. При охлаждении образовались бесцветные кристаллы, которые отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 32—56 % в расчете на Ln(dbm)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

*Eu(dbm)<sub>2</sub>HL1 (1)*. C<sub>45</sub>H<sub>34</sub>EuO<sub>4</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 59.87, Н 3.77, N 12.42. Найдено, %: С 60.01, Н 3.98, N 12.45.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1402, 1310, 1222, 1068, 724, 614, 514.

*Eu(dbm)<sub>2</sub>HL2 (2)*. C<sub>47</sub>H<sub>38</sub>EuO<sub>4</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 60.64, Н 4.08, N 12.04. Найдено, %: С 60.53, Н 4.19, N 12.32.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1396, 1308, 1220, 1068, 724, 608, 512.

*Eu(dbm)<sub>2</sub>HL3 (3)*. C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>EuO<sub>4</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 61.02, Н 4.24, N 11.86. Найдено, %: С 61.31, Н 4.12, N 12.03. ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1410, 1310, 1222, 1068, 724, 628, 516.

*Sm(dbm)<sub>2</sub>HL1 (4)*. C<sub>45</sub>H<sub>34</sub>SmO<sub>4</sub>N<sub>8</sub>. Вычис-

лено, %: С 59.94, Н 3.80, N 12.43. Найдено, %: С 60.12, Н 3.97, N 12.54.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3060, 1596, 1550, 1516, 1478, 1456, 1400, 1310, 1222, 1069, 727, 614, 508.

*Sm(dbm)<sub>2</sub>HL2 (5)*. C<sub>47</sub>H<sub>38</sub>SmO<sub>4</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 60.71, Н 4.12, N 12.05. Найдено, %: С 60.99, Н 4.34, N 12.09.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3058, 1595, 1549, 1518, 1480, 1456, 1395, 1308, 1221, 1068, 728, 608, 507.

*Sm(dbm)<sub>2</sub>HL3 (6)*. C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>SmO<sub>4</sub>N<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 61.27, Н 4.45, N 11.96. Найдено, %: С 61.08, Н 4.27, N 11.87.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 3058, 1596, 1550, 1519, 1478, 1455, 1410, 1312, 1220, 1068, 728, 617, 508.

Элементный анализ выполнен на анализаторе Perkin-Elmer 240 С. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Nicolet Nexus 470, использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. ЯМР-спектры получены на спектрометре Bruker VXR-400, внутренний стандарт — Me<sub>4</sub>Si, растворитель — ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin-Elmer), спектры люминесценции и спектры возбуждения твердых образцов — на приборе Fluorolog-FL 3-22 с ксеноновой лампой (450 Вт).

Данные элементного анализа комплексов 1—6 показывают, что взаимодействие 1,3-ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)-алканов с Ln(dbm)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln = Eu, Sm) протекает с замещением двух молекул воды и одной молекулы дибензоилметана и приводит к образованию комплексов состава Ln(dbm)<sub>2</sub>HL. Вхождение молекулы спейсированного триазола во внутреннюю координационную сферу в однократно депротонированной форме подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [9].

В ИК-спектрах комплексов 1—6 регистрируется полоса поглощения с максимумом при 1516—1519 см<sup>-1</sup>, отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы dbm-аниона. В области 1549—1550 см<sup>-1</sup> четко проявляется полоса валентных колебаний триазольного цикла.

Из приведенного на рис. 1 спектра диффузного отражения комплекса 2 видно, что исследуемые соединения максимально поглощают свет

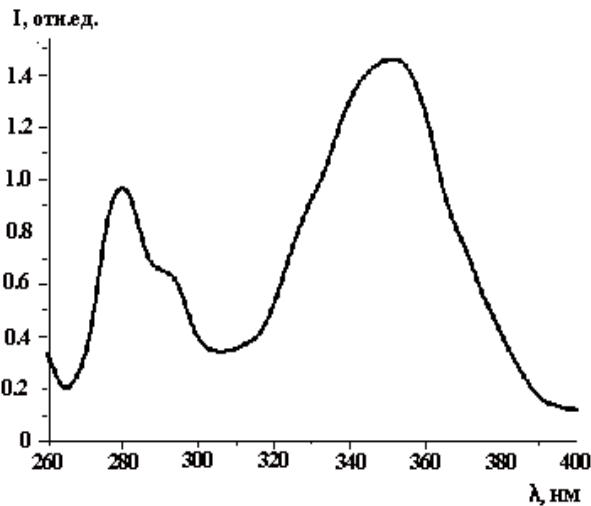


Рис. 1. Спектр диффузного отражения твердого образца комплекса 2.

в области 320—380 нм. Это свидетельствует о возможности возбуждения люминесценции путем поглощения интенсивной линии ртути с максимумом излучения при 365 нм. В спектрах люминесценции твердых образцов исследуемых координационных соединений регистрируются линии, отвечающие переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-3$ ) для комплексов европия и  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J=9/2, 11/2$ ) для комплексов самария.

#### Характеристика наиболее интенсивных полос в спектрах фотолюминесценции твердых комплексов 1—6

Комплекс	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^{-5}, \text{квант/с}$	Комплекс	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^{-5}, \text{квант/с}$
Eu(dbm) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	590	50.11	Eu(dbm) <sub>2</sub> HL3	610	650.08
	613	150.71		616	281.62
Eu(dbm) <sub>3</sub> ·Phen	590	12.10	Sm(dbm) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	596	2.60
	613	208.04		644	30.50
	618	98.30		598	6.90
Eu(dbm) <sub>2</sub> ·HL1	592	31.32	Sm(dbm) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	598	6.90
	610	278.39		645	42.34
	619	729.73		645	82.24
Eu(dbm) <sub>2</sub> ·HL2	590	15.10	Sm(dbm) <sub>2</sub> ·HL1	599	7.64
	610	410.34		645	82.24
	616	140.18		645	103.41
Eu(dbm) <sub>2</sub> ·HL3	590	19.74	Sm(dbm) <sub>2</sub> ·HL2	595	13.20
				645	103.41
			Sm(dbm) <sub>2</sub> ·HL3	598	10.46
				645	64.99

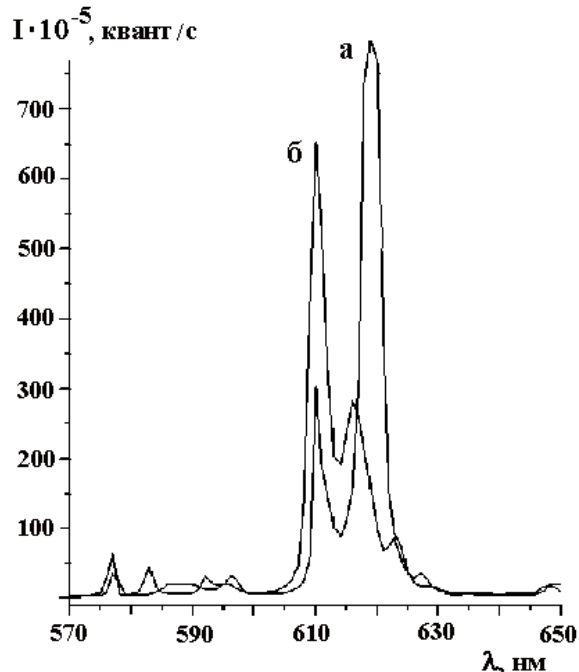


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов 1 (а) и 3 (б).

Положение максимумов и интенсивность полос в спектрах люминесценции приведены в таблице. Здесь же для сравнения представлены спектральные характеристики комплексов Ln(dbm)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ln(dbm)<sub>3</sub>·Phen. Из сопоставления полученных данных следует, что в однотипных комплексах интенсивность люминесценции Eu(III) выше, чем Sm(III) в 2—10 раз. Эта разница может быть связана с наличием в ионе Sm(III) большого числа подуровней основного уровня, на которых происходят безызлучательные потери энергии.

В спектрах люминесценции комплексов 1 и 3 (рис. 2) наблюдаются полосы в диапазоне 605—625 нм, отвечающие сверхчувствительному переходу (СЧП)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Расщепление полосы СЧП на несколько компонент может быть связано с низкой симметрией координационного полиэдра. В случае короткого спейсера (комплекс 1) интенсивность полосы с максимумом при 619 нм втрое боль-

ше, чем при 610 нм, а в случае длинного спейсера (комплекс 3) наблюдается обратная картина, при этом полоса с максимумом при 619 нм сливается с соседней полосой с максимумом при 616 нм. Таким образом, изменение симметрии координационного полиэдра отражается не только в расщеплении полос на компоненты, но и в разной интенсивности последних.

В спектрах люминесценции комплексов самария(III) влияние длины спейсера сказывается в меньшей степени и проявляется только в различной интенсивности полос испускания. На рис. 3 представлен спектр комплекса 5. Наибольшей интенсивностью характеризуется поло-

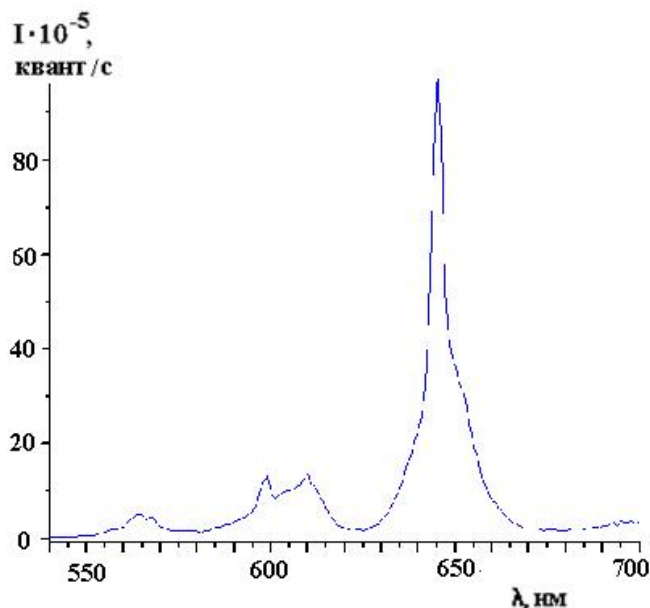


Рис. 3. Спектр люминесценции комплекса 5.

са, соответствующая СЧП —  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ,  $\lambda_{\text{макс}} = 645$  нм. Значительно меньше интенсивность полос в области 590—615 нм, отвечающих переходу  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ . Расщепление последних на несколько составляющих может быть связано с низкой симметрией ближайшего окружения иона самария(III).

По сравнению с исходными дигидратами дибензоилметанатов Eu(III) и Sm(III) интенсивность их люминесценции при присоединении спейсированных триазолов увеличилась в 2—5 раз для комплексов европия и в 2—3 раза для комплексов самария. Это вызвано вытеснением

ОН-осцилляторов из внутренней координационной сферы исходных комплексов. Следует отметить, что присоединение к дибензоилметанатам Sm(III) и Eu(III) молекулы фенантролина как наиболее распространенного дополнительного лиганда приводит к увеличению интенсивности всего в 1.5 раза. Очевидно, что дополнительным фактором, обуславливающим увеличение интенсивности люминесценции исследуемых комплексов, является эффективное поглощение и перенос энергии на излучающий уровень Ln(III) от молекулы триазола (эффект дополнительной фотоантенны) и снятие запрета на некоторые электронные переходы.

Таким образом, введение спейсированных 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолов во внутреннюю координационную сферу координационных соединений Eu(III) и Sm(III) приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции. Низкая симметрия координационных полиэдров исследуемых комплексов обуславливает не только расщепление полос, соответствующих сверхчувствительному переходу, но и распределение интенсивности этих полос в спектре.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено фотолюмінісценцію європію(III) та самарію(III) в гетеролігандних координаційних сполуках складу  $\text{Ln}(\text{dbm})_2\text{HL}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ;  $\text{H}_2\text{L}$  — спейсеровані 5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолі,  $\text{Hdbm}$  — дибензоїлметан). У спектрах люмінесценції комплексів Eu(III) реєструються смуги, що обумовлені переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-3$ ), а в спектрах Sm(III) — смуги, що відповідають переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 9/2, 11/2$ ). Встановлено, що інтенсивність люмінесценції комплексів європію та самарію збільшується при введенні у внутрішню координаційну сферу дибензоїлметанатів Sm(III) і Eu(III) похідних 5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолу в якості додаткового ліганду.

**SUMMARY.** Photoluminescence of europium(III) and samarium(III) ternary complexes with  $\text{Ln}(\text{dbm})_2\text{H}_2\text{L}$  composition ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ;  $\text{H}_2\text{L}$  — spacer-armed 5-pyridin-2-yl-1,2,4-triazoles,  $\text{Hdbm}$  — dibenzoylmethan) were investigated. There are several peaks caused by  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-3$ ) transitions for Eu(III) complexes and  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 9/2, 11/2$ ) transitions for Sm(III) complexes were registered. It was found that photoluminescence of europium and samarium increases with the adding 5-pyridin-2-yl-1,2,4-triazoles derivatives into the inner coordination sphere.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 2. -С. 1193—1215.
2. Richter M.M. // Chem. Rev. -2004. -**104**. -P. 3003—3036.
3. Kido J., Okamoto Y. // Ibid. -2002. -**102**. -P. 2357—2368.
4. Yu J, Zhang H., Zhou L. et al. // J. Lumin. -2007. -**122–123**. -P. 678—682.
5. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 2909—2945.
6. Fang J., You H., Gao J. et al. // J. Lumin. -2007. -**124**. -P. 157—161.
7. Reyes R., Silva C.F.B., Brito H.F., Cremona M. // Brasil. J. Phys. -2002. -**32**, № 2B. -P. 535—539.
8. Gao Guan M., Wang Sh., Huang C., Wang K. // J. Lumin. -2007. -**127**. -P. 489—493.
9. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2012.

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

Поступила 08.02.2012