

УДК 543.442.3;546.661;547.771

## Трис-(1,5-ДИМЕТИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)-4,4,4-ТРИФТОРБУТАН-1,3-ДИОНАТО)(ДИМЕТАНОЛ)ТЕРБИЙ(III): СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. И. В. Тайдаков<sup>1</sup>, \*, Р. И. Аветисов<sup>2</sup>, Н. П. Дацкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: taidakov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.06.2019 г.

После доработки 10.07.2019 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

Нейтральный комплекс состава  $[\text{Tb}(\text{L}_3)(\text{MeOH})_2]$  неожиданно получили в качестве основного продукта при взаимодействии  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 1-(1,5-диметил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионом (HL) и CsOH в водно-спиртовой среде при мольном соотношении реагентов 1 : 4 : 4. Состав комплекса подтвержден методом элементного анализа и PCA (CIF file CCDC № 1876652), изучены его люминесцентные свойства комплекса.

**Ключевые слова:** координационные соединения тербия, 1,3-дикетоны, пиразол, люминесценция

**DOI:** 10.1134/S0132344X19120077

Гетероциклические β-дикетоны являются интенсивно исследуемым классом хелатирующих O^O-лигандов, используемых в том числе и для синтеза различных комплексных соединений с редкоземельными элементами [1, 2]. Такие комплексы находят разнообразное практическое применение, например, при разделении продуктов переработки ядерного топлива [3], в качестве люминесцентных материалов [4], для получения неорганических покрытий методом CVD [5] и других приложений. Свойства координационных соединений в значительной степени зависят от природы применяемых лигандов, поэтому задача синтеза новых молекул-комплексобразователей весьма актуальна. Ранее мы описали синтез новых β-дикетонов, несущих пиразольные заместители [6]. Особенностью данных лигандов является способность образовывать не только обычные нейтральные *трис*- и анионные *тетраakis*-комплексы [7–9], но также необычные полимерные структуры (2D-полимеры) за счет дополнительного комплексобразования по атомам азота пиразольных циклов [10]. В настоящей работе мы описали неожиданное образование нейтрального *трис*-комплекса тербия в условиях, ранее применявшихся для получения анионных *тетраakis*-комплексов европия с тем же лигандом пиразольного ряда [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-(1,5-Диметил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион (HL) синтезировали по известной методике [6]. Нитрат тербия (99.9%, Aldrich, США) использовали без дополнительной очистки. Остальные реактивы и растворители получали от компании Acros Organics (Бельгия) и использовали без очистки.

Элементный CHN-анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario MicroCube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Анализ на металл проводили титрованием ЭДТА после кислотного разложения комплекса.

ЭСП записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония), спектры люминесценции и времена жизни возбужденного состояния измеряли на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba-Jobin-Yvon, США) для твердых образцов, помещенных в кварцевые ампулы диаметром 4 мм. Абсолютные квантовые выходы люминесценции определяли на том же приборе с использованием интегрирующей сферы (GMP, Швейцария) и усредняли как минимум по результатам 3 измерений. Ошибка измерения квантового выхода ±15%.

**Синтез  $[\text{Tb}(\text{L}_3)(\text{MeOH})_2]$  (I).** Навеску 0.937 г (4 ммоль) HL растворяли в 15 мл метанола при нагревании (40°C). Раствор фильтровали, добавляли 4 мл (4 ммоль) 1 М водного раствора CsOH. Затем при перемешивании прикапывали раствор

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	922.53
Температура, К	120(2)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ , Å	0.71073
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11.2242(4)
<i>b</i> , Å	11.6788(4)
<i>c</i> , Å	15.3556(6)
$\alpha$ , град	88.7250(10)
$\beta$ , град	76.1870(10)
$\gamma$ , град	64.1270(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1751.00(11)
<i>Z</i>	2
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.750
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	2.124
<i>F</i> (000)	916
Область $\theta$ , град	1.37–29.00
Число собранных отражений	20925
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	9286 (0.0274)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	8465
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.817/0.902
Число уточненных параметров	486
GOOF	1.014
<i>R</i> факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0266, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0604
<i>R</i> факторы (по всему массиву)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0307, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0626
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.855/–0.813

0.446 г (1 ммоль) Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O в 5 мл воды при 40°C, выдерживали в течение 1 ч и оставляли при комнатной температуре на сутки. После этого смесь упаривали досуха в вакууме и экстрагировали 50 мл кипящего MeOH. Раствор фильтровали через тонкий слой целита, упаривали до объема 5 мл и выдерживали до начала кристаллизации. Кристаллы отфильтровывали, промывали 5 мл гексана и сушили до постоянной массы в вакууме (50°C, 0.1 Торр). Выход бесцветного мелкокристаллического порошка 0.673 г (73%).

Найдено, %: С 37.94; Н 3.611; N 9.02; Tb 13.98.

Для C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>F<sub>9</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Tb

вычислено, %: С 37.76; Н 3.50; N 9.11; Tb 13.63.

**РСА.** Бесцветные пластинчатые кристаллы I, пригодные для РСА, получали медленным испарением насыщенного раствора комплекса I в дихлорметане при комнатной температуре. Экспериментальный набор 20925 отражений получен на дифрактометре Bruker APEX-II CCD при 120 К

для кристалла размером 0.10 × 0.05 × 0.05 мм. Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтетах электронной плотности и уточнены по *F*<sup>2</sup> в анизотропно-изотропном приближении. Все вычисления выполнены в программном пакете SHELX [11]. Основные структурные данные и параметры уточнения соединения I приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные для структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1876652; deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общепринятым методом синтеза как *трис*-, так и *тетраakis*-комплексов лантанидов с β-дикетонами является взаимодействие щелочных растворов лигандов с необходимым количеством соли металла, обычно нитрата или хлорида [12, 13]. Как правило, реакцию проводят в водно-спиртовых средах.

При мольном соотношении лиганд : основание : соль лантанида = 3 : 3 : 1 образуется *трис*-комплекс, при соотношении 4 : 4 : 1 – *тетракис*-комплекс, несущий дополнительный катион на внешней сфере.

Однако в случае НЛ наблюдается более сложная зависимость. Взаимодействие лиганда НЛ с нитратами тербия и европия в присутствии различных оснований представлено на схеме 1:

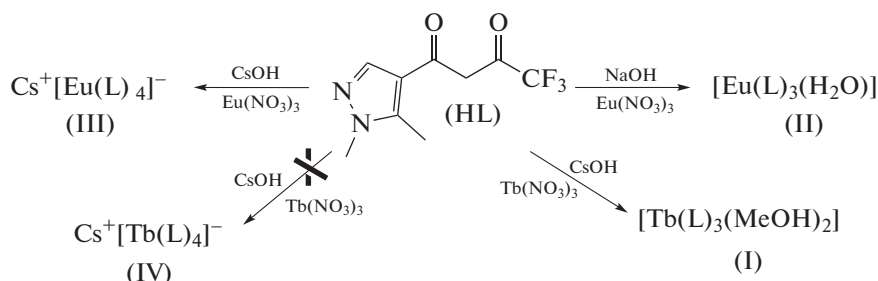


Схема 1.

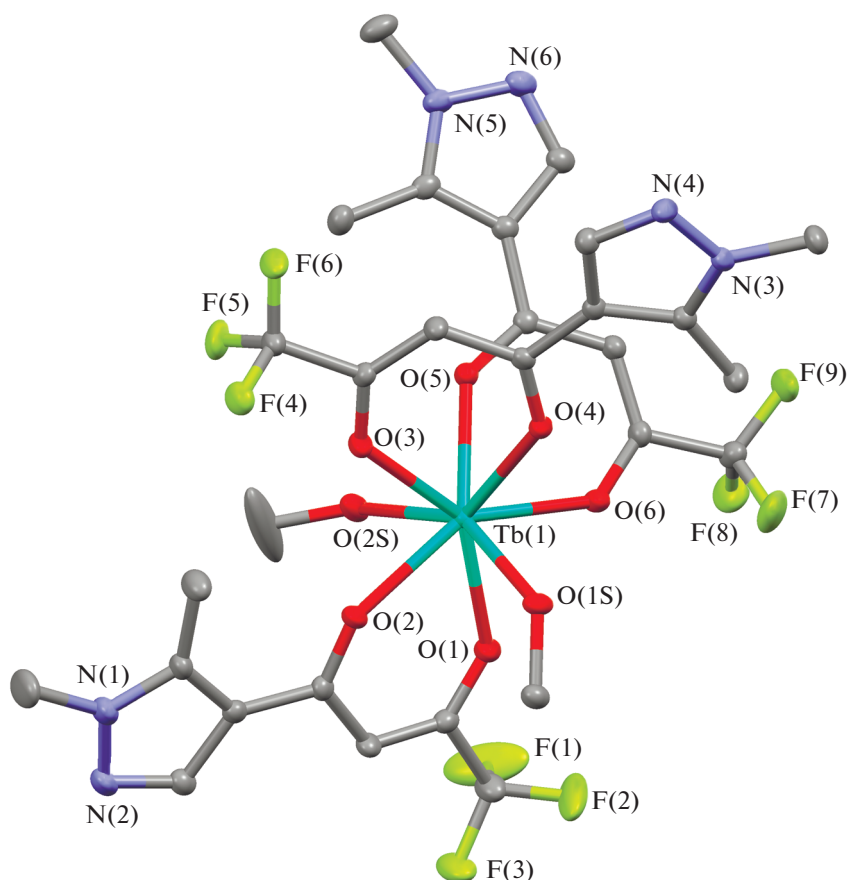
Как мы показали ранее, взаимодействие лиганда и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , взятых в мольном отношении 3 : 1 в присутствии 3 экв.  $\text{NaOH}$ , приводит к образованию ожидаемого *трис*-комплекса II ( $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ), имеющего структуру 2D-координационного полимера [9], а при отношении 4 : 1 под действием 4 экв. основания ( $\text{CsOH}$ ) образуется *тетракис*-комплекс цезия III ( $\text{Cs}^+[\text{EuL}_4]^-$ ) [10]. При замене  $\text{CsOH}$  на  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  образуется сложная смесь неидентифицированных продуктов взаимодействия. Таким образом, радиус катиона щелочного металла оказывает существенное влияние на стабильность образующихся комплексных анионов. Однако, как оказалось, важна также природа используемого иона лантанида. При попытке синтезировать *трис*-комплексы тербия по той же методике, что и комплексы европия, получили смесь основных солей и гидроксидов. При увеличении количества лиганда до 4 моль на 1 моль  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  и, соответственно, 4 экв. основания выделить и идентифицировать продукт удалось только при действии  $\text{CsOH}$ . Необходимо отметить, что вместо ожидаемого *тетракис*-комплекса IV ( $\text{Cs}^+[\text{TbL}_4]^-$ ) с высоким выходом в качестве единственного продукта в этом случае выделили мономерный *трис*-комплекс I, в котором нет координации атомов азота пиразольного цикла с атомом металла, как в его аналоге с европием II. Координационная сфера иона  $\text{Tb}^{3+}$  достраивается за счет атомов кислорода  $\text{OH}$ -групп координированных молекул метанола. Таким образом, небольших изменений ионного радиуса лантанида, видимо, достаточно, чтобы в значительной степени повлиять на устойчивость образующихся координационных соединений и полностью изменить распределение продуктов реакции с данным лигандом. Возможно также, что для установления направления реакции, большое значение имеет стабилизация аниона енольной формы НЛ и соответствующего ком-

плексного *тетракис*-аниона за счет специфических  $\text{Cs}\cdots\text{F}$  взаимодействий. Множественные  $\text{Cs}\cdots\text{F}$  контакты наблюдали ранее в кристаллах соединения III.

Кристаллическая структура соединения I представлена на рис. 1. В соединении I КЧ иона  $\text{Tb}^{3+}$  равно 8, координационный полиэдр  $\{\text{TbO}_8\}$  лучше всего можно описать как треугольный додекаэдр (TDD-8), что следует из анализа соответствующих длин связей и углов. Примечательно, что кристаллы соединения I не содержат молекул растворителя, кроме входящих в ближайшую координационную сферу иона тербия. Длины связей  $\text{Tb}-\text{O}$  в дикетонатных фрагментах лежат в диапазоне 2.334(2)–2.385(2) Å. Связи  $\text{Tb}-\text{O}$  с молекулами метанола длиннее (2.418(3) и 2.420(3) Å). Основные длины связей и валентные углы для соединения I представлены в табл. 2.

В кристалле отдельные молекулы образуют зигзагообразные цепочки (рис. 2) из-за наличия большого количества контактов различного типа: водородных связей  $\text{O}(1\text{S})-\text{H}(1\text{S})\cdots\text{N}(4)$  ( $\text{O}\cdots\text{N}$  2.725(3) Å) и  $\text{O}(2\text{S})-\text{H}(2\text{S})\cdots\text{N}(6)$  ( $\text{O}\cdots\text{N}$  2.776(3) Å) и целого ряда слабых взаимодействий  $\text{CF}\cdots\text{H}(\text{Me})$ ,  $\text{F}\cdots\text{C}$ ,  $\text{F}\cdots\text{F}$  со средними длинами связей 3.228(3), 3.374(3) и 2.833(2) Å соответственно. Примечательно, что  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между отдельными пиразольными циклами в данной структуре не наблюдается.

В растворе в ацетонитриле комплекс I обнаруживает интенсивное поглощение УФ-излучения в диапазоне длин волн 250–370 нм, причем максимум приходится на длину волны ~315 нм (рис. 3). Поглощение обусловлено электронными  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в сопряженной системе лиганда, образованной пиразольным циклом и енолизованным дикетонным фрагментом. Слабые линии собственного поглощения иона  $\text{Tb}^{3+}$ , возникающие за счет запрещенных  $4f \rightarrow 4f$ -переходов при данных условиях в спектре не проявляются.



**Рис. 1.** Молекулярная структура соединения  $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{MeOH})_2]$ . Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды представлены с вероятностью 50%.

В кристаллическом состоянии комплекс I обладает яркой зеленой люминесценцией под действием УФ-излучения. В спектре возбуждения твердого I наблюдаются сильные полосы поглощения, соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в лиганде, которые также можно наблюдать и в растворе, что свидетельствует об эффективной передаче энергии электронного возбуждения от лигандов к центральному иону тербия, а также более слабые полосы, относящиеся к собственному  $4f \rightarrow 4f$ -поглощению иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Значения длин волн максимумов полос и соответствующие им переходы представлены на рис. 4.

Спектр эмиссии кристаллического комплекса I при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм представлен на рис. 5. Люминесценция лиганда не наблюдается, а четыре основных линии могут быть отнесены к переходам в ионе  $\text{Tb}^{3+}$ , происходящим с резонансного уровня  $^5D_4$  на более низкие энергетические уровни  $^7F_{6-3}$ . Наиболее интенсивный переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  соответствует полосе с максимумом при 548 нм (зеленая область спектра). Все полосы достаточно сильно расщеплены, что свиде-

тельствует о низкой симметрии лигандного окружения  $\text{Tb}^{3+}$ .

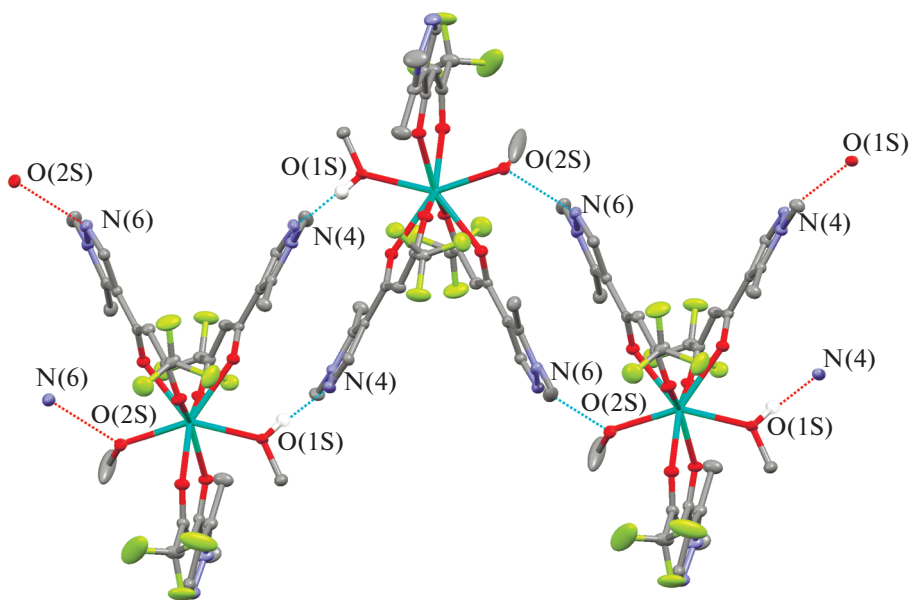
Время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\tau_{\text{набл}}$ ) в комплексе I равно 305 мкс (при возбуждении на длине волны 365 нм и регистрации на длине волны 548 нм), а абсолютный квантовый выход люминесценции составляет 6.5%. Ранее из спектров фосфоресценции комплекса  $[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{EtOH})_2]$  при 77 К мы определили значение энергии триплетного уровня  $T_1$  лиганда HL ( $19800 \text{ см}^{-1}$ ) и показали, что данный лиганд эффективно сенсibiliзирует люминесценцию ионов  $\text{Eu}^{3+}$  [14]. Значение энергии для первого возбужденного синглетного уровня  $S_1$  лиганда ( $36650 \text{ см}^{-1}$ ) нашли из анализа его спектров поглощения. Поскольку энергия резонансного уровня  $^5D_4$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  составляет  $20430 \text{ см}^{-1}$ , невозможно ожидать эффективной передачи энергии по пути  $T_1 \rightarrow ^5D_4$  в комплексе I. Однако измеренный квантовый выход люминесценции относительно высок, как и время жизни возбужденного состояния. Это заставляет думать, что в комплексе I реализуется более сложный путь передачи энергии, чем простой перенос с триплетного уров-

**Таблица 2.** Некоторые длины связей (Å) и углы (град) в соединении **I**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Tb(1)O(6)	2.3343(16)	Tb(1)O(5)	2.3706(16)
Tb(1)O(3)	2.3373(16)	Tb(1)O(4)	2.3847(15)
Tb(1)O(1)	2.3417(16)	Tb(1)O(2S)	2.4184(16)
Tb(1)O(2)	2.3600(16)	Tb(1)O(1S)	2.4198(16)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(6)Tb(1)O(3)	143.34(6)	O(5)Tb(1)O(2S)	71.18(6)
O(6)Tb(1)O(1)	74.59(6)	O(4)Tb(1)O(2S)	140.63(6)
O(3)Tb(1)O(1)	142.01(6)	O(6)Tb(1)O(1S)	88.02(6)
O(6)Tb(1)O(2)	145.61(6)	O(3)Tb(1)O(1S)	101.00(6)
O(3)Tb(1)O(2)	70.70(6)	O(1)Tb(1)O(1S)	76.83(6)
O(1)Tb(1)O(2)	71.91(6)	O(2)Tb(1)O(1S)	77.09(6)
O(6)Tb(1)O(5)	72.60(5)	O(5)Tb(1)O(1S)	139.76(5)
O(3)Tb(1)O(5)	78.06(6)	O(4)Tb(1)O(1S)	68.88(5)
O(1)Tb(1)O(5)	127.86(6)	O(2S)Tb(1)O(1S)	149.02(6)
O(2)Tb(1)O(5)	136.38(5)	O(3)Tb(1)O(4)	72.26(5)
O(6)Tb(1)O(4)	78.33(6)	O(1)Tb(1)O(4)	136.58(6)
O(2)Tb(1)O(4)	122.64(6)	O(3)Tb(1)O(2S)	85.27(6)
O(5)Tb(1)O(4)	72.76(5)	O(1)Tb(1)O(2S)	79.78(6)
O(6)Tb(1)O(2S)	105.05(6)	O(2)Tb(1)O(2S)	76.53(6)

ня лиганда на резонансный уровень иона тербия, видимо, с вовлечением возбужденных синглетных ( $S_1$  или более высоких) уровней лиганда, имеющих достаточную энергию. Подобные аномальные пу-

ти передачи энергии были рассмотрены еще в классической работе Сато [15], однако для доказательства этого требуются дополнительные фотофизические измерения.

**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки соединения  $[Tb(L)_3(MeOH)_2]$ .

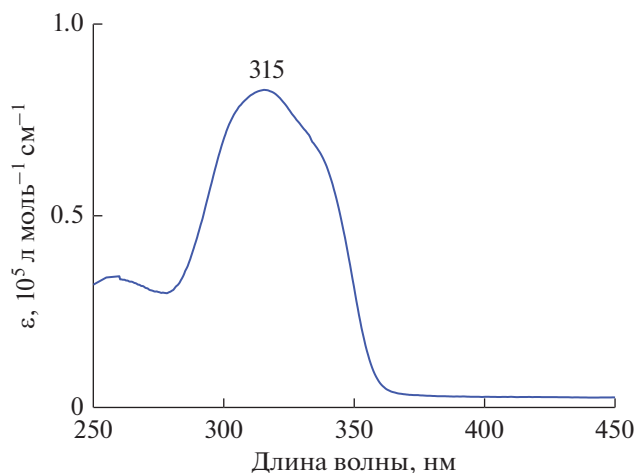


Рис. 3. Спектр поглощения  $5 \times 10^{-5}$  М раствора комплекса  $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{MeOH})_2]$  в ацетонитриле.

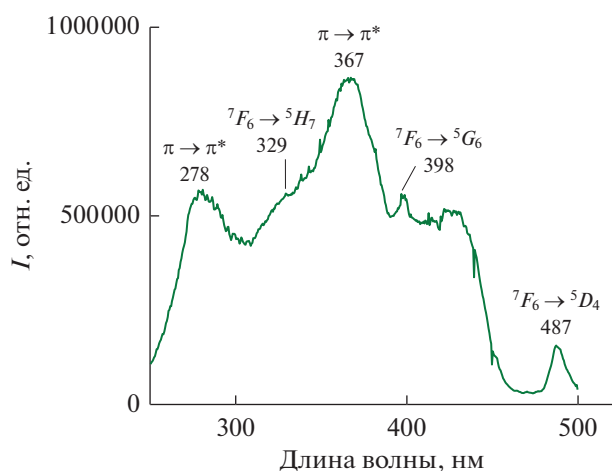


Рис. 4. Спектр возбуждения кристаллического комплекса I при 300 К ( $\lambda_{\text{эм}} = 545$  нм).

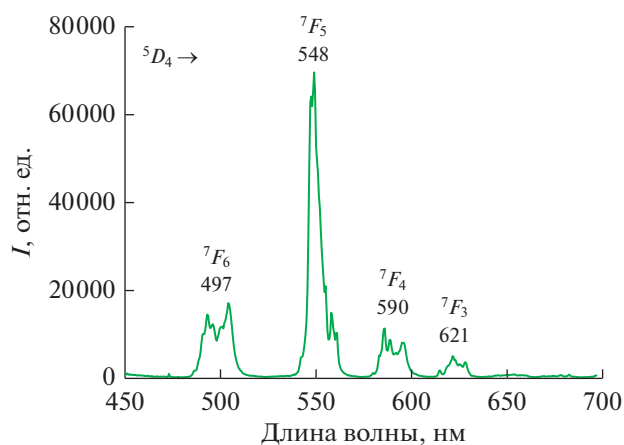


Рис. 5. Спектр эмиссии кристаллического комплекса I при 300 К ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурного исследования и Е.А. Вараксиной (ФИАН) за помощь в регистрации фотофизических данных. Рентгенодифракционные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00272).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исакова В.Г., Хлебникова Т.С., Лахвич Ф.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 10. С. 849.
- Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1099.
- Cary S.K., Livshits M., Kozimor, S.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3782.
- Bünzli, J.-C.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 5058.
- Базуев Г.В., Курбатова Л.Д. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 981.
- Тайдаков И.В., Красносельский С.С. // Химия гетероцикл. соед. 2011. № 6. С. 843.
- Тайдаков И.В., Зайцев Б.Е., Красносельский С.С. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 8. С. 1570.
- Тайдаков И.В., Зайцев Б.Е., Лобанов А.Н. и др. // Журн. неорганич. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 943 (Taidakov I.V., Zaitsev B.E., Lobanov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 870). <https://doi.org/10.1134/S0036023612060241>
- Тайдаков И.В., Лобанов А.Н., Старикова З.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 9. С. 567 (Taidakov I.V., Krasnosel'skii S.S., Lobanov A.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 680). <https://doi.org/10.1134/S107032841309008X>
- Тайдаков И.В., Старикова З.А., Красносельский С.С. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 6. С. 334 (Taidakov I.V., Lobanov A.N., Vitukhnovskii A.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 437). <https://doi.org/10.1134/S1070328413050072>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. С. 112.
- Lyle S.J., Witts A.D. // Inorg. Chim. Acta. 1971. V. 5. P. 481.
- Bauer H., Blanc J., Ross D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 23.
- Varaksina E.A., Ambrozevich S.A., Taidakov I.V. et al. // J. Lumin. 2018. V. 196. P. 161.
- Sato S., Wado M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. P. 1955.