

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

---

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского  
Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 2. С. 64–77.

**УДК 546.650 + 547.77 + 548.3 + 535.375**

## **КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ**

*Абхаирова С. В.*

*Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Республики Крым «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Россия  
E-mail: sysana70@gmail.com*

Исследованы молекулярные комплексы лантанидов с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-оном. Показано, что вытеснение из координационной сферы ОН-осцилляторов введением фенантролина или четырех хелатирующих лигандов в тетракис-комплексах значительно увеличивает интенсивность люминесценции катионов европия(III) и тербия(III), но практически не сказывается на интенсивности люминесценции других лантанидов.

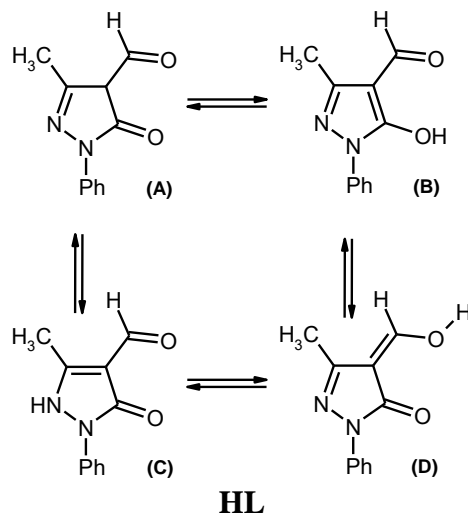
**Ключевые слова:** 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он, лантаниды, комплексы, люминесценция.

В координационной химии на протяжении последних лет поддерживается устойчивый интерес к комплексным соединениям лантанидов на основе 4-ацилпиразолонов и их производных. Особое внимание привлекают комплексы на основе 4-ацилпиразол-5-онов, которые можно рассматривать в качестве перспективных материалов для создания оптических светодиодов и ранней диагностики онкологических заболеваний [1–8]. Координационные соединения 4-ацилпиразолов и их производных представляют собой хорошо изученный класс веществ [6–21], однако некоторые лиганды данного класса остаются малоисследованными. К их числу относится 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (НЛ). Недостаточная изученность комплексов на основе этого лиганда связана с его относительной труднодоступностью и способностью альдегидной группы к окислению и димеризации.

Нами проанализированы структурные особенности и спектральные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном в качестве основного лиганда и серией дополнительных лигандов разной природы (вода, метанол, этанол и 1,10-фенантролин) [22–31].

### 1. Молекулярные координационные соединения лантанидов с 4-ацилпиразолонами

Известно, что 4-ацилпиразолоны образуют координационные соединения как в молекулярной, так и в анионной формах [10–19].



Исследуемые комплексы (1–10) синтезированы обменной реакцией натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (HL) с хлоридами или нитратами лантанидов при соотношении реагентов 3:1. Состав комплексов отвечает формуле  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{Solv}$  ( $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{EtOH}$ ) [22–24].

Образование комплексов подтверждает исчезновение в ИК-спектрах полос с максимумами поглощения в области  $1690$  и  $1668 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих валентным колебаниям альдегидной группы различных молекулярных форм 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около  $1635 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот. Кроме этого, появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области  $1324\text{--}1348 \text{ см}^{-1}$ , 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.

По данным рентгеноструктурного анализа, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он координирован в депротонированной енольной форме и связан с катионом лантанида через атомы кислорода, образуя шестичленный хелатный цикл, характерный для  $\beta$ -дикетонатов. Комплекс состава  $[\text{La}_2(\mu\text{-L})_3(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{MeOH}$  имеет биядерное строение (рис. 1). При этом, несмотря на распространённость среди лантанидов биядерных комплексов, в которых катионы металла связаны тремя кислородными мостиками, для 4-ацилпиразолонатов подобная димерная структура описана впервые. По данным рентгенофазового анализа

поликристаллических образцов, комплексы церия, празеодима и неодима изоструктурны комплексу лантана. Уменьшение радиуса центрального иона при переходе от катиона лантана к катиону самария(III) делает димерную структуру напряженной, по этой причине в комплексах данного и последующих лантанидов реализуется обычная для пиразолонатов мономерная структура с тремя или четырьмя хелатирующими лигандами [22].

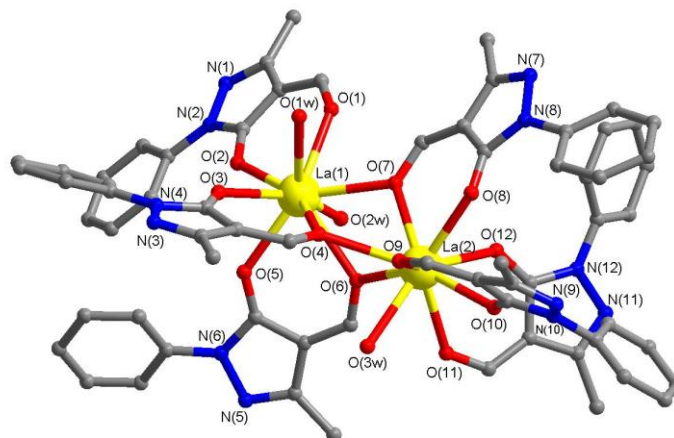


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса  $[La_2(\mu-L)_3(L)_3(H_2O)_3] \cdot 2MeOH$ .

Спектры люминесценции исследуемых комплексов содержат типичные для трехвалентных ионов лантанидов наборы полос излучения. Слабое взаимодействие 4f-орбиталей ионов лантанидов с лигандным окружением обуславливает характерные для каждого иона лантанида узкие полосы в спектрах люминесценции, вызванные переходами внутри f-оболочки. Значения интенсивности люминесценции в максимумах наиболее интенсивных полос ожидаемы для пар элементов Tb–Dy и Nd–Yb, а именно,  $I_{\text{люм}}(\text{Tb}) > I_{\text{люм}}(\text{Dy})$  и  $I_{\text{люм}}(\text{Yb}) > I_{\text{люм}}(\text{Nd})$ . Неожиданной оказалась более интенсивная люминесценция комплекса Sm(III) по сравнению с комплексом Eu(III) (рис. 2). Обычно в комплексах самария наблюдается безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, вследствие этого комплексы европия(III) имеют значительно более высокую интенсивность излучения по сравнению с аналогичными комплексами самария(III).

В исследуемых комплексах светимость комплексов европия сильно снижена ввиду критически большой величины энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида и, составляя  $3450 \text{ см}^{-1}$ , находится на верхней границе оптимального для β-дикетонатов европия диапазона  $2500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$  (правило Латва) [19]. Для самария величина зазора составляет  $2780 \text{ см}^{-1}$  и попадает внутрь оптимального диапазона. Следует отметить, что ранее аналогичная картина уже наблюдалась в случае комплексов с 1-фенил-3-метил-4-

ацилпиразол-5-онами. Квантовый выход для комплекса Sm(III) в данном случае оказался в 6 раз выше, чем для комплекса Eu(III) [20].

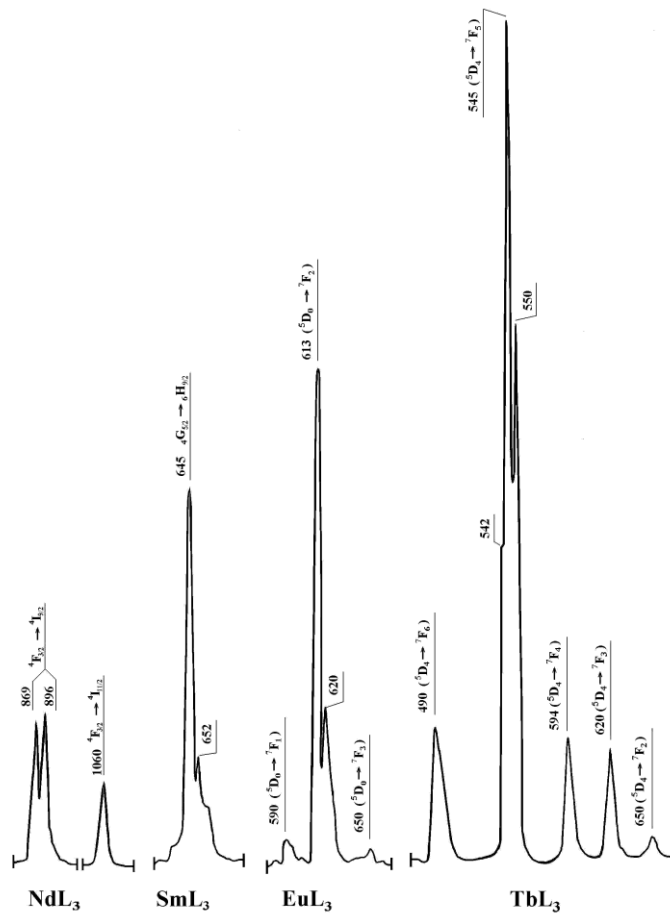


Рис. 2. Спектры люминесценции поликристаллических образцов комплексов неодима (соединение **4**), самария (соединение **5**), европия (соединение **6**) и тербия (соединение **8**).

## 2. Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином

Известно, что β-дикетонаты лантанидов склонны к координации азотсодержащих оснований Льюиса [8, 9]. Характерной оказалась эта особенность и для 4-формилпиразолонатов. Взаимодействие комплексов LnL<sub>3</sub>·nSolv с 1,10-фенантролином приводит к образованию аддуктов состава [LnL<sub>3</sub>·Phen]·nH<sub>2</sub>O [26, 27]. Состав комплексов (**11-17**) подтвержден данными элементного и

термогравиметрического анализа. Сравнение ИК-спектров фенантролиновых комплексов **11–17** указывает на их однотипность.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов полученного разнолигандного комплекса тербия  $TbL_3 \cdot Phen$  показал, что катион тербия связан с депротонированными остатками 4-формилпиразол-5-она за счет координации с атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы и двумя молекулами фенантролина (рис. 3). Координационный полиэдр соответствует искаженной квадратной антипризме. Хелатные циклы, образованные с участием кислорода, сильно изогнуты, искажения хелатных циклов, образованных с участием атомов азота молекул фенантролина, имеют значительно меньшую величину.

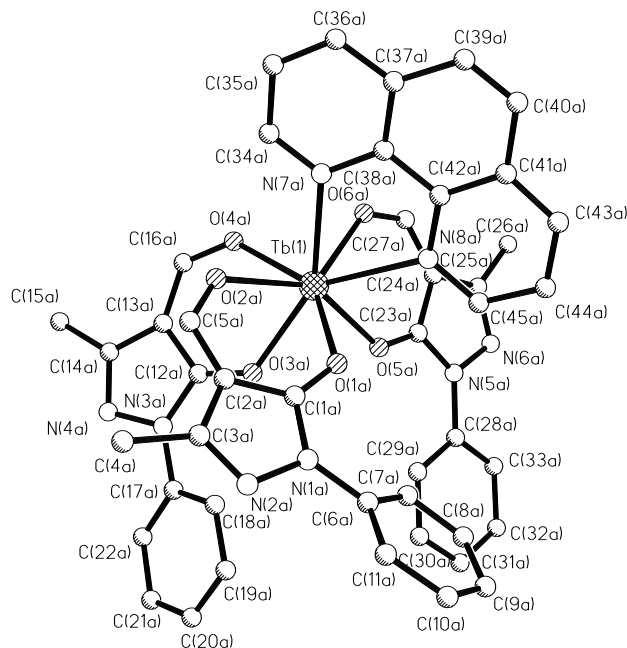


Рис. 3. Общий вид комплексной молекулы и нумерация атомов в  $TbL_3 \cdot Phen$  (соединение **15a**).

Исследование спектров люминесценции смешанолигандных комплексов показало, что использование фенантролина в качестве дополнительной фотоантенны позволяет селективно увеличить интенсивность люминесценции комплексов тербия и европия по сравнению с трис-хелатами в 17 и 15 раз соответственно. В случае сопутствующих им элементов –  $Dy(III)$  и  $Sm(III)$  – возрастание люминесценции меньше, как и следовало ожидать по аналогии с изученными ранее соединениями (табл. 1). По-видимому, в синтезированных комплексах реализуется эффективный перенос энергии возбуждения от пиразолонат-аниона на молекулу фенантролина, триплетный уровень которого

(20650 см<sup>-1</sup>) расположен ниже экспериментально найденных значений синглетного (E(S<sub>1</sub>) = 24150 см<sup>-1</sup>) и триплетного (E(T<sub>1</sub>) = 20700 см<sup>-1</sup>) уровней основного лиганда.

**Таблица 1.**  
**Интенсивность люминесценции разнолигандных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном**

Комплекс (№)	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	I <sub>люм.</sub> , отн. ед.
NdL <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O (4)	869, 896,	1
NdL <sub>3</sub> ·Phen·H <sub>2</sub> O (11)	1060	7
SmL <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (5)	645	35
SmL <sub>3</sub> ·Phen·2H <sub>2</sub> O (12)		70
EuL <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (6)	613	7
EuL <sub>3</sub> ·Phen·2H <sub>2</sub> O (13)		107
TbL <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (8)	546	14
TbL <sub>3</sub> ·Phen·2H <sub>2</sub> O (15)		238
DyL <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (9)	577	5
DyL <sub>3</sub> ·Phen·2H <sub>2</sub> O (16)		16
YbL <sub>3</sub> ·Phen (10)	980, 1005	21
YbL <sub>3</sub> ·Phen (17)		52

### 3. Анионные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном

Проведение реакции натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с солями лантанидов в соотношении 4 : 1 позволяет получить анионные комплексы состава Na[LnL<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**18-21**). Добавление в реакционную смесь иодида тетрабутиламмония позволяет выделить комплексы состава [NBu<sub>4</sub>][LnL<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**22-25**). Взаимодействие солей Ln<sup>3+</sup> с лигандом и щелочью в молярном соотношении 1:4:3 приводит к образованию анионных тетраакис-комплексов [H<sub>3</sub>O][LnL<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O (**26-29**) [28–31].

Согласно рентгеноструктурным данным, координационные полиэдры лантанидов в комплексах [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][EuL<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O, [NBu<sub>4</sub>][EuL<sub>4</sub>], [NBu<sub>4</sub>][TbL<sub>4</sub>] имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы и построены атомами кислорода четырех депротонированных остатков енольной формы 4-формил-5-пиразолона. Хелатные циклы практически плоские. Длины связей лантанид-кислород депротонированной гидроксильной группы (2,353 – 2,372 Å) несколько короче связей лантанид-кислород карбоксильной группы (2,414 – 2,467 Å), что может свидетельствовать о преимущественной делокализации электронной плотности на атомах кислорода депротонированных гидроксильных групп. В комплексе [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][EuL<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O катионы натрия связаны с двумя атомами азота пиразольных гетероциклов, объединяя дискретные комплексные анионы в два взаимопроникающих трехмерных каркаса (рис. 4).

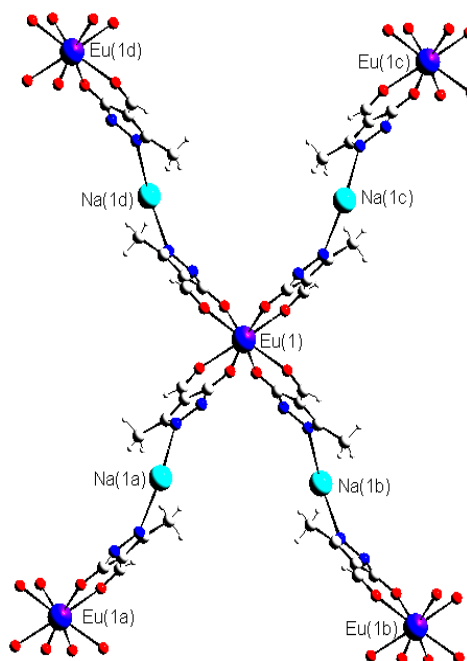


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры координационного соединения  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (комплекс **20a**). Разупорядоченные фенильные радикалы и молекулы воды не показаны.

Образование комплексов подтверждает исчезновение в ИК-спектрах полос с максимумами поглощения в области  $1690$  и  $1668 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих валентным колебаниям альдегидной группы различных молекулярных форм 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Максимумы полос поглощения валентных колебаний экзоциклической и эндоциклической СО-группы комплексов лежат в интервалах  $1633\text{-}1635 \text{ см}^{-1}$  и  $1364\text{-}1367 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Валентные колебания молекул воды проявляются в виде широкой полосы с максимумами поглощения при  $3340\text{-}3310$  и  $3250\text{-}3240 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих асимметричным и симметричным валентным колебаниям ОН-связей.

В ходе исследования структурно и спектрально охарактеризованы два представителя довольно редкого класса координационных соединений - тетраакис(4-ацилпиразолон-5-ат) лантанидатных кислот  $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{LnL}_4]^-$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что координационные полиэдры катионов  $[\text{H}_3\text{O}]^+$   $[\text{SmL}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{H}_3\text{O}]^+$   $[\text{EuL}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы, центральный атом которой связан с четырьмя депротонированными остатками лиганда, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рис. 5).

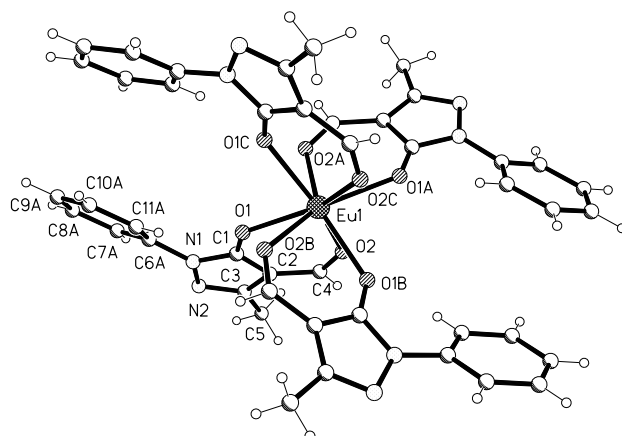


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса  $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{EuL}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  (соединение **28**).

Как уже отмечалось, интересной особенностью исследованной серии координационных соединений является необычное соотношение интенсивности люминесценции изоструктурных комплексов самария(III) и европия(III): интенсивность люминесценции комплексов самария в 10–50 раз больше (табл. 2).

Таблица 2.

Характеристика люминесценции анионных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном

Комплекс	f-f переходы	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$I_{\text{люм.}}$ , отн. ед.	Квантовый выход люминесценции, %
$[\text{H}_3\text{O}][\text{NdL}_4]$ (26)	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	872 896	7,6 7,6	–
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1060	6,8	
$[\text{H}_3\text{O}][\text{SmL}_4]$ (27)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	560	340	0,75
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	605	960	
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	1500	
$[\text{H}_3\text{O}][\text{EuL}_4]$ (28)	$^5D_0 \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	365	0,08
$[\text{H}_3\text{O}][\text{TbL}_4]$ (29)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	488	6500	27,9
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	546	21200	



Причина наблюдаемой аномалии, по-видимому, кроется в различной величине энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида [19]. Для катиона тербия этот зазор минимален, что обуславливает эффективный перенос энергии возбуждения на катион металла с последующим излучением. Собственная люминесценция лиганда в данном случае практически не наблюдается (рис. 6). При переходе к комплексу самария фосфоресценция лиганда становится более выраженной, а интенсивность люминесценции лантанида заметно уменьшается. Для комплексов европия и неодима четко регистрируется фосфоресценция лиганда и очень слабо проявляется люминесценция центрального иона.

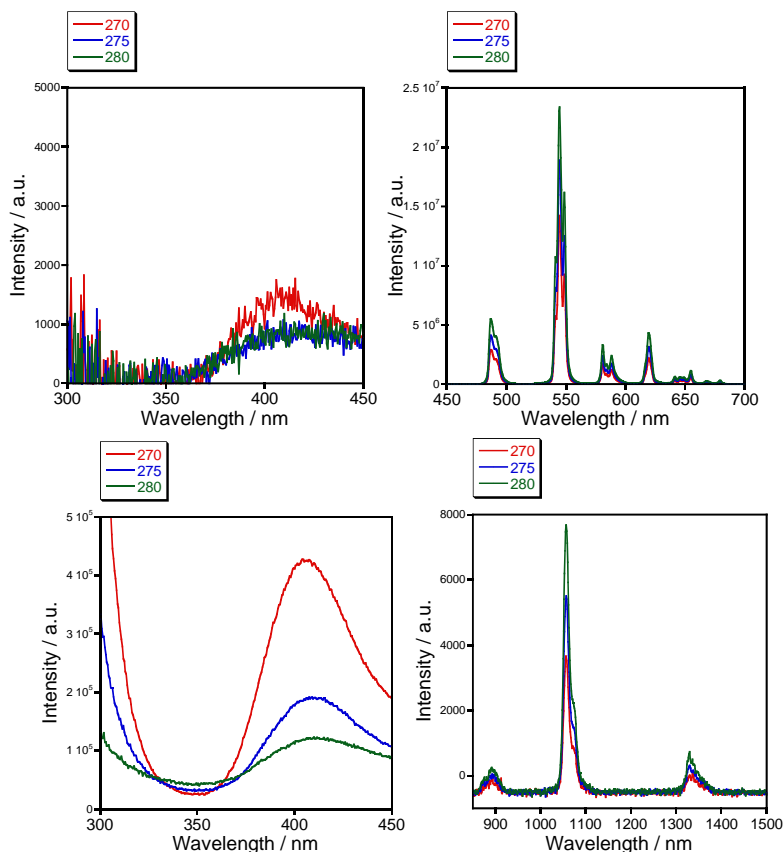


Рис. 6. Спектры люминесценции комплексов тербия (соединение **29**) (вверху) и комплекса самария (комплекс **27**) (внизу) при разных длинах волн возбуждения.

Результаты проведенного исследования показывают, что 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он является уникальным лигандом, позволяющим инициировать интенсивную люминесценцию катионов тербия(III) и самария(III) на фоне слабой

люминесценции остальных лантанидов, что позволяет рекомендовать эти комплексы в качестве излучающего материала при конструировании новых электролюминесцентных устройств.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-он координируется катионами лантанида в депротонированной енольной форме, образуя устойчивые шестичленные металлоциклы с делокализованными двойными связями.

Показано, что вытеснение молекул растворителя из координационной сферы 1,10-фенантролином, выполняющим роль дополнительной фотоантенны, позволяет увеличить интенсивность фотолюминесценции комплексов европия и тербия в 15 и 17 раз соответственно, а образование анионных тетраакис-комплексов  $[\text{LnL}_4]^-$  увеличивает интенсивность люминесценции комплексов тербия(III) в 430 раз.

Структурно и спектрально охарактеризованы устойчивые тетраакис-(4-формилпиразолон-5-ато) лантанидатные кислоты –  $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{LnL}_4]^-$  (Ln = Nd, Eu, Sm, Tb).

### Список литературы

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109. – P. 4283–4359.
2. Кузьмина Н. П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н. П. Кузьмина, С. В. Елисеева // *Журн. неорганической химии*. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80–96.
3. Eliseeva S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences / S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bunzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39. – P. 189–227.
4. Crosby G. A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G. A. Crosby, R. E. Whan, I. I. Freeman // *J. Chemical Physics*. – 1962. – Vol. 66. – P. 2493–2505.
5. Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193–1216.
6. Bhaumic M. L. Time-resolved spectroscopy of europium chelates / M. L. Bhaumic, L. I. Nugent // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 43. – P. 1680–1688.
7. Whan R. E. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetone and dibenzoylmethane chelates / R. E. Whan, G. A. Crosby // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1962. – Vol. 8. – P. 315–327.
8. Amarasecara A. M. Structural, tautomerism of 4-acylpyrazolone Schiff bases and crystal structure of 5-methyl-2-phenyl-4-{1-[(pyridin-2-ylmethyl)amino]ethylidene}-2,4-dihydro-pyrazol-3-one / A. M. Amarasecara, O. S. Owereh, K. L. Lyssenko [et al.] // *Journal of Structural Chemistry*. – 2009. – Vol. 50. – P. 1159–1165.
9. Katritzky A. R. The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings: 1-Substituted 3-hydroxypyrazoles / A. R. Katritzky, F. W. Maine // *Tetrahedron*. – 1964. – Vol. 20(2). – P. 315–322.
10. Katritzky A. R. Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds / A. R. Katritzky, M. Karelson, P. A. Harris // *Heterocycles*. – 1991. – Vol. 32. – P. 329–369.
11. Kuznetsov M. L. Ab initio study of structure, protonation and complex formation of novel pyrazolone-5 derivatives / M. L. Kuznetsov, A. I. Dement'ev, V. V. Zhornik // *Journal of Molecular Structure: Theochem*. – 2001. – Vol. 571. – P. 45–57.
12. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans, J.-C. G. Bunzli, V. K. Pecharsky // in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Ed. by K. A. Gschneidner – Elsevier. – 2005. – Vol. 35. – P. 107–272.
13. Chmutova G. A. Derivatives of 1-phenyl-3-methylpyrazol-2-in-5-thione and their oxygen analogues in the crystalline phase and their tautomeric transformations in solutions and in the gas phase /

- G. A. Chmutova, O. N. Kataeva, H. Ahlbrecht [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2001. – Vol. 570. – P. 215–223.
14. Pettinari C. 1,6- $\beta$ -Diketones and Related Ligands / C. Pettinari, F. Marchetti and A. Drozdov // *Comprehensive Coordination Chemistry II*. – 2003. – Vol. 1. – P. 97–115.
  15. Uzoukwu A. B. The synthesis and crystal structures of 1-phenyl-3-methyl-4-butanolpyrazol-5-one and of two pyrazolonato complexes of iron / A. B. Uzoukwu, S. S. Al-Juaid, P. B. Hitchcock [et al.] // *Polyhedron*. – 1993. – Vol. 12. – P. 2719–2724.
  16. Cingolani A. First Structurally Characterized Silver(I) Derivatives with Nonfluorinated  $\beta$ -Diketones / A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2002 – Vol. 41(5). – P. 1151–1161.
  17. Marchetti F. Influence of sterically demanding groups on the structure and stability in the solid and solution state of (acylpyrazolonate)bis(phosphine)copper(I) derivatives / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* – 2000 – Vol. 299. – P. 65–79.
  18. Uzoukwu A. B. Pyrazolonato complexes of lead. Crystal structures of bis(1-phenyl-3-methyl-4-acetyl pyrazolonato)lead(II) and bis(1-phenyl-3-methyl-4-butanolpyrazolonato)lead(II) / A. B. Uzoukwu, P. U. Adiukwu, S. S. Al-Juaid [et al.] // *Inorganic Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 250. – P. 173–176.
  19. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala [et al.] // *J. Luminescence* – 1997. – Vol. 75. – P. 149–169.
  20. Pettinari C. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettinari, F. Marchetti, P. Riccardo [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – № 7. – P. 1409–1415.
  21. Marchetti F. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – P. 2909–2945.
  22. Шульгин В. Ф. Молекулярное строение и кристаллическая структура биядерного комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. – 2009. – Т. 22 (61), № 4. – С. 332–337.
  23. The lanthanide complexes with 4-formylpyrazolone-5 / S. V. Meshkova, Z. M. Topylova, V. F. Shul'gin, S. V. Abchairova [et al.] // *First International Conference on Luminescence of Lanthanides. Program and Abstracts Book*. 5–9 Sept. 2010, Odessa, Ukraine. – P. 92.
  24. Шульгин В. Ф. Координационные соединения лантанидов с 4-формилпиразолоном-5 / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, С. В. Абхаирова // *XVIII Украинская конференция по неорганической химии. Тезисы докладов*. – Харьков, 2011. – С. 14.
  25. Шульгин В. Ф. Анионные комплексы лантанидов с 4-формилпиразолоном-5 / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, С. В. Абхаирова // *International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry"*. – Sevastopol, 2011. – P. 128.
  26. Шульгин В. Ф. Кристаллическая структура анионных комплексов европия и тербия с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. – 2011. – Т. 24 (63), № 2. – С. 402–407.
  27. Шульгин В. Ф. Синтез, строение и люминесцентных свойства координационных соединений лантанидов с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Журнал неорганической химии* – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 476–483.
  28. Shul'gin V. F. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, S. V. Abchairova [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2013. – Vol. 402. – P. 33–38.
  29. Шульгин В. Ф. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Журнал неорганической химии* – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 769–774.
  30. Shul'gin V. F. Anionic Lanthanides Complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one as a new luminescent materials / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, S. V. Abchairova [et al.] // *Functional materials – 2013: Abstracts of International Conference "Functional Materials" ICFM'2013, Partenit, Ukraine, 29.09.–05.10. 2013*. – P. 363.

31. Shul'gin V. F. Heteroleptic Complexes of Lanthanides with 4-Formyl-3-Methyl-1-Phenylpyrazol-5-one and 1,10-Phenanthroline/ O. V. Konnik, V. F. Shul'gin, S. V. Abkhairova, S. B. Meshkova, E. B. Rusanov, V. V. Minin // Russian Journal of Coordination Chemistry – 2014. – Vol. 40. – P. 28–33.

**COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANIDE WITH 3-METHYL-1-PHENYL-4-FORMYLPYRAZOLE-5-ONE**

*Abkhairova S. V.*

*State Budget Educational Institution of Higher Education of the Republic of Crimea  
Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Russian Federation  
E-mail: sysana70@gmail.com*

The article is devoted to the synthesis and study of the structure and luminescence properties of coordination compounds of lanthanide with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one. It has been established that the ligand belonging to aldehydoketones, when complexed, exhibits the basic properties inherent in  $\beta$ -diketones and 4-acylpyrazolones, introducing new features in the coordination-chemical behavior of ligands of this class. Neutral and multiligand complexes of lanthanides with phenanthroline, as well as anionic tetrakis complexes, were investigated. The composition and structure of the complexes are determined from the data of elemental and thermogravimetric analysis, IR and luminescence spectroscopy, thermogravimetry, X-ray phase and X-ray diffraction analysis.

As a result of undertaken studies it was established that 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one forms stable coordination compounds with lanthanides in deprotonated enol form. Relieving of steric strains in coordination polyhedron due to small size of hydrogen atom of formyl group allows for realization in coordination compounds of 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one with cations of lanthanum(III), cerium(III), praezodmium(III) and neodimium(III) of rare for this class dimeric structure with bridging pyrazolone anions. It is shown that the formation of binuclear complexes in which metal cations are bound by three oxygen bridges is rather characteristic for lanthanides. However, only one binuclear structure with three oxygen bridges is registered for lanthanide  $\beta$ -diketonates.

The study of complexes' luminescence spectrum showed that displacement of OH-oscillators from coordination sphere by means of appending of phenantroline in complexes and of four chelated ligands in tetrakis-complexes significantly increases the intensity of luminescence of cations of europium(III) and terbium(III), but almost not affects the intensity of luminescence of other lanthanides.

A feature of the tris complexes is the coordination unsaturation of the lanthanide cation, which is compensated for by the addition of solvent molecules (water, methanol, ethanol). When attempts are made to excite ion luminescence in complexes with low-molecular-weight additional ligands, a considerable part of the excitation energy is transferred to vibrational levels of OH bonds, which effectively extinguishes the radiation processes. Anomalously high intensity of luminescence was detected for molecular and

anionic complexes of samarium (III) with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one compared to similar complexes of europium (III). The singularity of the samarium (III) complexes is the transfer of energy from the resonant level to the highly located sublevels of the ground state. This process is realized due to nonradiative transitions and leads to dissipation of excitation energy and a decrease in the quantum yield of luminescence. As for the europium (III) cation this process is suppressed due to the absence of high-lying sublevels of the ground state, the luminescence intensity of its complexes is 1-2 orders of magnitude higher than the luminescence intensity of similar samarium (III) complexes.

Among the ways of practical application of the complexes studied the most promising is their use as materials for the creation of highly efficient electroluminescent devices.

**Keywords:** 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one, lanthanide, complexes, luminescence.

### References

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chemical Reviews*, **109**, 4238 (2009).
2. Kuz'mina N. P., Eliseeva S. V., Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complexes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **51**, 73 (2006).
3. Eliseeva S. V. and Bunzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 189 (2010).
4. Crosby G. A., Whan R. E., Freeman I. I. Spectroscopic studies of rare earth chelates, *J. Chemical Physics*, **66**, 2493 (1962).
5. Katkova M. A., Vitukhnovskii A. G., Bochkarev M. N., Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes, *Russ Chem Rev.*, **74**, 1089 (2005).
6. Bhaumic M. L., Nugent L. I., Time-resolved spectroscopy of europium chelates, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1680 (1965).
7. Whan R. E., Crosby G. A., Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethanate chelates, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **8**, 315 (1962).
8. Amarasecara A. M., Owereh O. S., Lyssenko K. L. [et al.] Structural, tautomerism of 4-acylpyrazolone Schiff bases and crystal structure of 5-methyl-2-fenyl-4-{1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-ethylidene}-2,4-dihydro-pyrazol-3-one, *Journal of Structural Chemistry*, **50**, 1159 (2009).
9. Katritzky A. R., Maine F. W. The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings: 1-Substituted 3-hydroxypyrazoles, *Tetrahedron*, **20**, 315 (1964).
10. Katritzky A. R., Karelson M., Harri P. A. Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds, *Heterocycles*, **32**, 329 (1991).
11. Kuznetsov M. L., Dement'ev A. I., Zhornik V. V., Ab initio study of structure, protonation and complex formation of novel pyrazolone-5 derivatives, *Theochem.*, **571**, 45 (2001).
12. Binnemans K., Bünzli J.-C. G., Pecharsky V. K., Rare-earth beta-diketonanes, *Elsevier*, **35**, 107 (2005).
13. Chmutova G. A., Kataeva O. N., Ahlbrecht H. [et al.] Derivatives of 1-phenyl-3-methylpyrazol-2-in-5-thione and their oxygen analogues in the crystalline phase and their tautomeric transformations in solutions and in the gas phase, *Journal of Molecular Structure*, **570**, 215 (2001).
14. Pettinari C., Marchetti F., Drozdov A., 1,6-β-Diketones and Related Ligands, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **1**, 97 (2003).
15. Uzoukwu A. B., Al-Juaid S. S., Hitchcock P. B. [et al.] The synthesis and crystal structures of 1-phenyl-3-methyl-4-butanolypyrazol-5-one and of two pyrazolonato complexes of iron, *Polyhedron*, **12**, 2719 (1993).
16. Cingolani A., Marchetti A., Pettinari C. [et al.] First Structurally Characterized Silver(I) Derivatives with Nonfluorinated β-Diketones, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002).
17. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., [et al.] Influence of sterically demandig groups on the structure and stability in the solid and solution state of (acylpyrazolonate)bis(phosphine)copper(I) derivatives, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000).

18. Uzoukwu A. B., Adiukwu P. U., Al-Juaid S. S., [et al.] Pyrazolonato complexes of lead. Crystal structures of bis(1-phenyl-3-methyl-4-acetyl pyrazolonato)lead(II) and bis(1-phenyl-3-methyl-4-butanoylpyrazolonato)lead(II), *Inorganic Chimica Acta*, **250**, 173 (1996).
19. Latva M., Takalo H., Mukkala V. M. [et al.] Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Luminescence*, **75**, 149 (1997).
20. Marchetti F., Pettinari C., Riccardo P. [et al.] Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **7**, 1409 (2002).
21. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2909 (2005).
22. Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Konnic O. V., Kiskin V. F., Eremenko I. L., Molecular and crystal structure of the binuclear lanthanum complex with 5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazole, *Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University*, **22**, 332 (2009).
23. Meshkova S. B., Topylova Z. M., Shul'gin V. F., Abchairova S. V. [et al.] The lanthanide complexes with 4-formylpyrazolone-5, *First International Conference on Luminescence of Lanthanides*, Book of Abstracts, 92 (Odessa, 5-9 Sept. 2010).
24. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abkhairova S. V. Coordination compounds of lanthanides with 4-formylpyrazole-5, *XVIII Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry*, Book of Abstracts, Book of Abstracts, 14 (Kharkov, 2011).
25. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abkhairova S. V. Anionic complexes of lanthanides with 4-formylpyrazolone-5, *International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry"*, Book of Abstracts, 128 (Sevastopol, 2011).
26. Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Konnic O. V. [et. al.] The crystal structure of anionic complexes of europium and terbium with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazolone-5, *Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University*, **24**, 402 (2011).
27. Shul'gin V. F., Abchairova S. V., Konnic O. V. [et al.] Synthesis, structure and luminescence of lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **57**, 476 (2012).
28. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abchairova S. V. [et al.] The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion, *Inorg. Chim. Acta*, **402**, 33 (2013).
29. Shul'gin V. F., Abchairova S. V., Konnic O. V. [et al.], Anionic lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **58**, 769 (2013).
30. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abchairova S. V. [et al.] Anionic Lanthanides Complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one as a new luminescent materials, *Functional materials, 2013: Abstracts of International Conference "Functional Materials" ICFM'2013*, 363. (Partenit, Ukraine, 29.09.–05.10. 2013).
31. Konnic O. V., Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Meshkova S. B., Rusanov E. B., Minin V. V. Heteroleptic Complexes of Lanthanides with 4-Formyl-3-Methyl-1-Phenylpyrazol-5-one and 1,10-Phenanthroline, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **40**, 28 (2014).