

Авторы сердечно поздравляют
члена-корреспондента РАН В.П. Федина
с 70-летним юбилеем!

УДК 543.442.3; 546.661; 547.771

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕЙТРАЛЬНОГО ТРИС-КОМПЛЕКСА Tb(III) С 4,4,5,5,6,6,6-ГЕПТАФТОР-1-(1-МЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-4-ИЛ) ГЕКСАН-1,3-ДИОНОМ

© 2024 г. И. В. Тайдаков^{1, 2, 3, *}, М. Т. Метлин¹, Д. А. Метлина^{1, **},
В. Е. Гончаренко^{1, 2}, Т. С. Власова³

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

² Национально-исследовательский институт "Высшая школа экономики", Москва, Россия

³ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: taidakov@gmail.com

**e-mail: metlinada@lebedev.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После правки 19.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

Исследовано взаимодействие 1,3-дикетона, содержащего 1-метил-1H-пиразол-4-ильный и перфторпропильный фрагменты с $\text{TbCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии NaOH в среде этанола. Структура и строение комплекса в кристаллическом виде исследованы методом монокристалльного РСА. Соединение $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{EtOH})_2]$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Геометрия координационного полиэдра $\{\text{LnO}_8\}$ соответствует квадратной антипризме. В кристаллах комплекса реализуются межмолекулярные взаимодействия $\text{N}\dots\text{H}-\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$ приводящие к образованию супрамолекулярных цепочек. При облучении УФ-светом комплекс проявляет характеристичную для иона Tb^{3+} зеленую люминесценцию, обусловленную переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 2-6$). Определены основные фотофизические параметры люминесценции и предложена схема передачи энергии в комплексе. Синтезированное соединение может представлять интерес как самостоятельный люминофор или в качестве исходного вещества для получения гетеролигандных комплексов путем замещения молекул этанола во внутренней координационной сфере.

Ключевые слова: 1,3-дикетоны, люминесценция, перенос энергии, тербий, координационные соединения

DOI: 10.31857/S0132344X24090064, **EDN:** LXJOXE

В настоящее время различные комплексные соединения лантаноидов, обладающие люминесцентными свойствами, являются предметом интенсивных исследований [1–3]. Такой повышенный интерес вызван возможностью использования данных соединений в качестве активного слоя органических светоизлучающих диодов (англ. OLED — organic light-emitting diode) [4, 5], активной среды перестраиваемых лазеров [6], флуоресцентных меток и красителей [7–9], сенсоров [10–13] и элементов защиты ценных бумаг [14, 15].

С точки зрения люминесцентных свойств, введение перфторированных заместителей в молекулу лиганда может приводить к подавлению нежелательных процессов безызлучательной релаксации и таким образом способствовать повышению квантового выхода люминесценции комплекса в целом [16–20].

Ранее мы сообщали о синтезе 1,3-дикетонов, содержащих фрагмент пиразола и перфторалкильный заместитель [21]. В рамках продолжающихся работ по изучению комплексообразования

этого нового класса гетероциклических лигандов в данной работе мы хотели бы обобщить данные по синтезу и структуре комплексного соединения Tb (III) с 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(1-метил-1*H*-пиразол-4-ил)-1,3-гександионом (HL).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лиганд HL синтезировали по методике [21]. $TbCl_3 \times 6H_2O$ (99.99%, "Ланхит", Россия) использовали без дополнительной очистки. Остальные реактивы и растворители квалификации "для синтеза" 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 выполняли титрованием ЭДТА после кислотного разложения комплекса.

Спектры оптического поглощения измеряли с использованием двухлучевого спектрофотометра JASCO V-770 (Япония), работающего в спектральном диапазоне 190–3200 нм. Эксперименты проводили с растворами исследуемых веществ в ацетонитриле (MeCN) при молярной концентрации около 10^{-6} моль/л. Растворы помещали в кварцевые кюветы из стекла КУ-1 с длиной оптического пути 1 см.

Для регистрации спектров фотolumинесценции, оптического возбуждения и внешнего квантового выхода фотolumинесценции в твердой фазе использовали спектрофлуориметр Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75–22-C (Horiba, Япония–Франция–Канада), с ФЭУ Hamamatsu R13456 в качестве детектора. Источником непрерывного возбуждения служила ксеноновая дуговая лампа мощностью 75 Вт. Для измерения квантового выхода использовали интегрирующую сферу G8 (GMP, Швейцария).

Спектры фосфоресценции в видимом спектральном диапазоне для координационных соединений иона Gd^{3+} регистрировали на том же спектрофлуориметре, используя импульсную ксеноновую лампу в качестве источника возбуждения. Твердые образцы помещали в кварцевые капилляры и охлаждались до 77 К в кварцевом криостате, наполненном жидким азотом. Кинетику люминесценции регистрировали на том же приборе, используя импульсную ксеноновую лампу с частотой повторения импульсов 100 Гц и длительностью импульса 50 мкс.

Синтез комплекса *трис*-(4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(1-метил-1*H*-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионата)(диэтанол) тербия(III) (I). Растворяли 3 ммоль лиганда HL (0.960 г) в 15 мл этанола при нагревании и добавляли по каплям раствор 1 ммоль (0.373 г) $TbCl_3 \times 6H_2O$ в 5 мл воды. Раствор фильтровали, после чего при 40°C вводили по каплям при сильном перемешивании 3 мл (3 ммоль) 1*M* этанольного раствора NaOH. Затем выдерживали при 45°C 2 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Осадок комплекса отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством воды, затем гексаном и сушили на воздухе при 30°C до постоянной массы. Для очистки полученное вещество затем перекристаллизовывали из абсолютного этанола и сушили при 20°C до постоянной массы. Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем медленного испарения насыщенного раствора комплекса I в этаноле. Выход 0.822 г (68%) бесцветного мелкокристаллического порошка.

Найдено, %: C 33.96; H 2.64; N 7.27; Tb 13.31.

Для $45C_{34}H_{30}N_6O_8F_{21}Tb$

вычислено, %: C 33.79; H 2.50; N 6.95; Tb 13.15.

PCA бесцветного пластинчатого монокристалла соединения I проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest с использованием MoK_{α} -излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, φ - и ω -сканирование). Ввиду высокой степени анизотропии кристалла введен учет поглощения по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [22]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода в структуре помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели "наездника", атомы водорода гидроксильных фрагментов молекул спирта найдены из разностных карт электронной плотности и уточнены свободно. Вся работа проведена с использованием программных пакетов SHELX [23, 24] и OLEX2 [25]. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры кристалла приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры структуры I депонированы в Кембриджской структурной базе данных (CCDC № 2177645; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее комплексы некоторых лантаноидов с подобными пиразольными лигандами, содержа-

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{34}H_{30}N_6O_8F_{21}Tb$
M	1208.56
Температура, К	110(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
a , Å	9.9043(11)
b , Å	13.8875(15)
c , Å	16.8785(18)
α , град	106.921(4)
β , град	97.955(4)
γ , град	99.285(4)
V , Å ³	2149.3(4)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1.867
$\mu(MoK_{\alpha})$, мм ⁻¹	1.793
$F(000)$	1188
Диапазон θ , град	1.68–26.00
Всего отражений	18407
Независимых отражений (R_{int})	8369 (0.0844)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6814
Количество уточняемых параметров	642
R -факторы (по отражениям с $I > 2\sigma$)	$R_1 = 0.0473$, $wR_2 = 0.1105$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0624$, $wR_2 = 0.1228$
GOOF	1.019
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, $e / \text{\AA}^3$	1.918/–1.273

щими перфторированные заместители, были получены путем взаимодействия гидратированных гидроксидов $Ln(OH)_3 \times xH_2O$ ($Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}$) со спиртовыми растворами лигандов [26, 27] или путем взаимодействия солей лантаноидов (хлоридов или нитратов) со стехиометрически необходимым количеством лиганда и NaOH также в водно-спиртовой среде [28–30]. Реакция с гидроксидами лантаноидов возможна в виду достаточно высокой кислотности фторированных дикетонов [31], однако препаративно более сложна, чем одностадийный синтез. В данном случае удастся провести взаимодействие соли металла и лиганда в одну стадию ввиду достаточно низкой растворимости образующегося комплекса I (схема 1).

По данным рентгеноструктурного анализа, соединение I представляет собой молекулярный *трис*-комплекс (рис. 1), в котором атом тербия координирован шестью атомами кислорода карбонильных групп хелатирующих *b*-дикетонатных лигандов ($Tb-O$ 2.320(4)–2.440(3) Å). Помимо того координационная сфера лантанида дополнительно насыщена двумя молекулами этанола, которые координированы к центральному атому двумя атомами кислорода гидроксильной группы ($Tb-O$ 2.391(4), 2.403(3) Å). Таким образом, полиэдр атома тербия лучше всего описывается как квадратная антипризма с основаниями $O(1)O(2)O(3)O(1S)$ и $O(4)O(5)O(6)O(2S)$. Полученный комплекс изострукту-

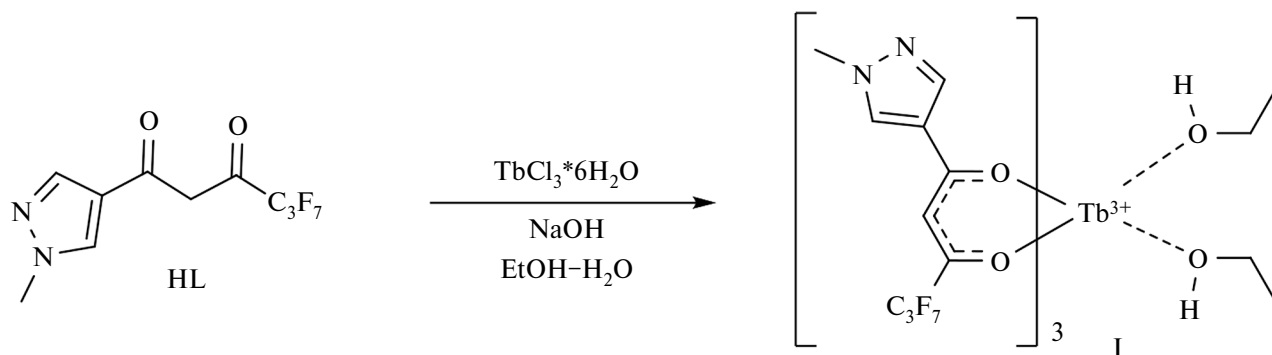


Схема 1. Синтез комплекса I.

рен аналогичным соединениям самария, европия [26] и гадолиния [28], что может быть объяснено схожими значениями ионных радиусов представленных лантанидов.

Анализ кристаллический упаковки соединения I позволил выявить наличие ряда межмолекулярных взаимодействий (рис. 2) вида O—H...N (O(1S)...N(1) 2.726(6) Å, ∠O(1S)—H(1S)...N(1)

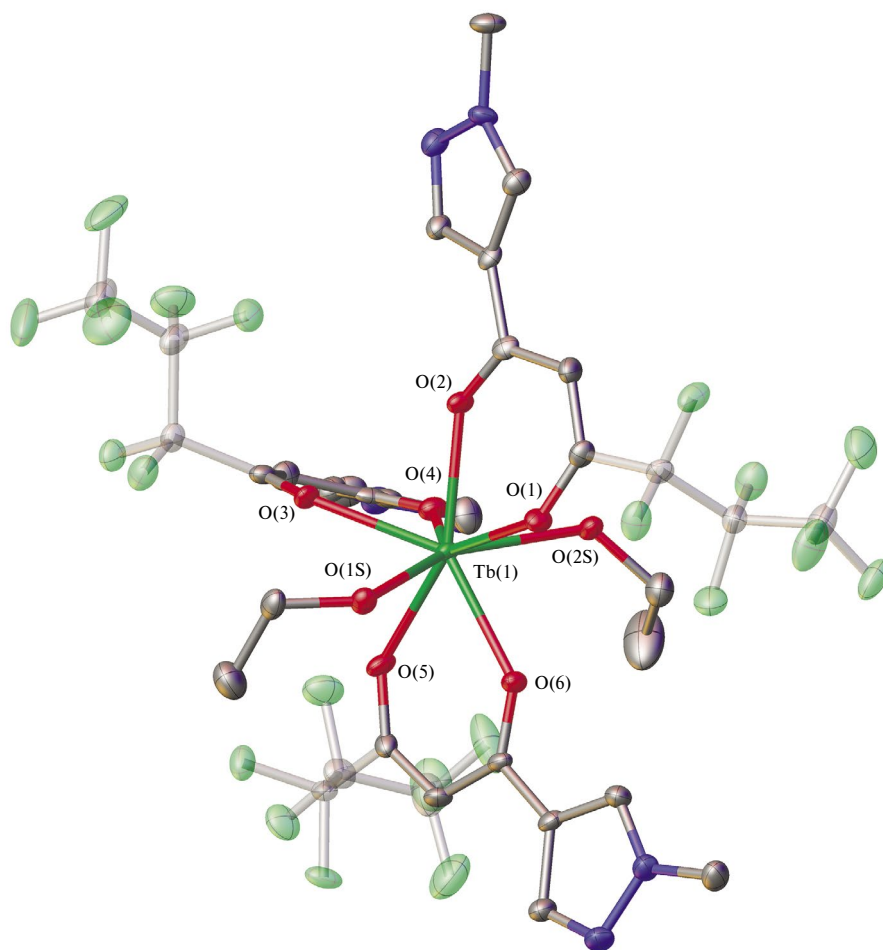


Рис. 1. Молекулярная структура соединения I. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов приведены с 50%-ой вероятностью, атомы водорода не представлены. Перфторированные заместители β -дикетонатного лиганда изображены полупрозрачными. Атомы тербия и его координационного окружения пронумерованы.

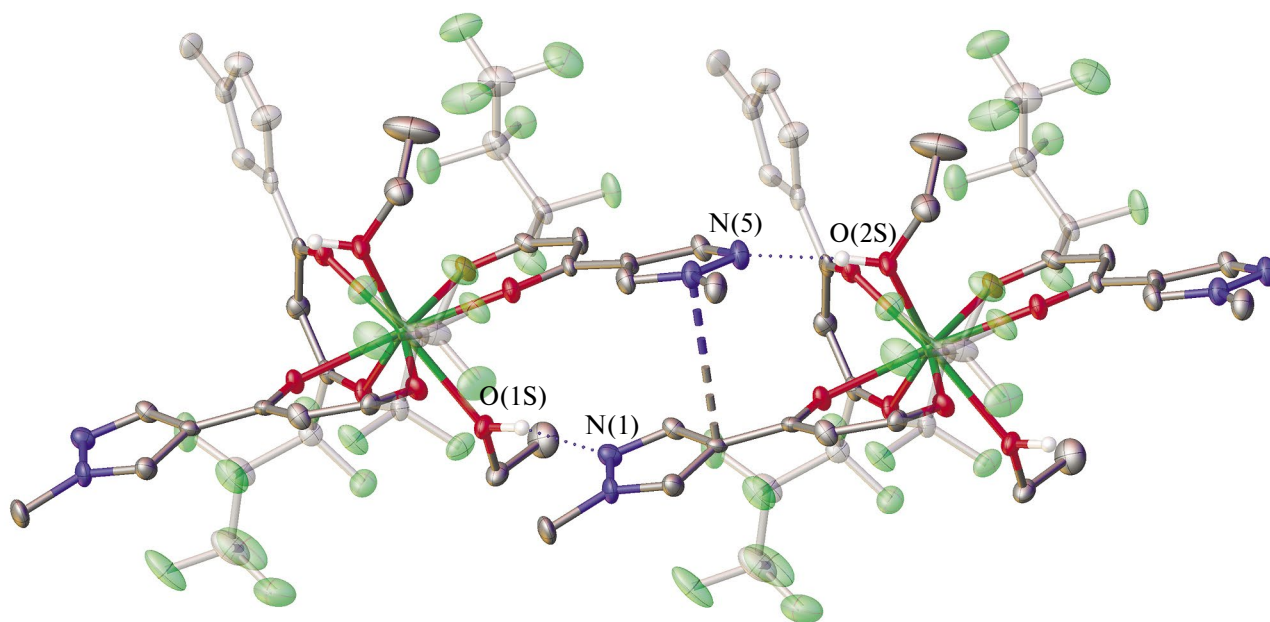


Рис. 2. Система водородных и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий, стабилизирующих кристаллическую упаковку соединения I. Водородные связи изображены точечными линиями, кратчайшее расстояние между π -системами — штриховой линией. Представлены только атомы водорода гидроксильных групп молекул этанола, а перфторированные заместители β -дикетонатного лиганда изображены полупрозрачными.

$160.9(2)^\circ$, $O(2S)\cdots N(5)$ $2.802(7)$ Å, $\angle O(2S)-N(2S)\cdots N(5)$ $174(2)^\circ$, $\pi\cdots\pi$ (кратчайшее расстояние $N(6)\cdots C(7)$ $3.539(7)$ Å), $C-F\cdots p$ ($F(21)\cdots C(19)$ $3.013(7)$ Å, $\angle C(23)-F(19)\cdots C(19)$ $169.2(4)^\circ$). Такая группа межмолекулярных взаимодействий обуславливает кристаллическую упаковку соединения в виде супрамолекулярных цепочек, дополнительно стабилизированных различными слабыми взаимодействиями вида $C-H\cdots O$ и $C-H\cdots F$.

Спектры поглощения растворов комплекса I и свободного лиганда HL в ацетонитриле представлены на рис. 3. Комплекс I проявляет выраженное поглощение в ультрафиолетовой области спектра от 220 до 380 нм, связанное с электронными $\pi-\pi^*$ -переходами внутри 1,3-дикетонного фрагмента. Коэффициент молярной экстинкции составляет порядка $90\,000$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ в спектральной полосе с максимумом на длине волны 325 нм для комплекса I. В его спектре не наблюдаются полосы собственного поглощения центрального иона Tb^{3+} , поскольку молярная экстинкция ($\epsilon \approx 10$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$) для иона значительно меньше, чем для органического лиганда HL.

Максимум в спектральной полосе 300–350 нм для раствора комплекса I смещен в коротковол-

новую область спектра на 20 нм относительно положения спектрального максимума для свободного лиганда HL. Это различие в спектрах поглощения может быть объяснено тем, что лиганд в составе комплекса жестко зафиксирован в енольной форме и, по-видимому, находится в частичном сопряжении с ароматическим фрагментом, в то время, как свободный лиганд в растворе находится в равновесном состоянии кето- и енольной форм. Энергия нижнего возбужденного синглетного уровня S_1 лиганда в комплексе I была определена по длинноволновому краю полосы поглощения в энергетическом представлении методом касательных. Энергия синглетного уровня S_1 составляет порядка $27\,400 \pm 100$ см $^{-1}$.

Спектр возбуждения ион-центрированной люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 300 К, при регистрации на длине волны 545 нм, представлен на рис. 4. В данном спектре выделяются две широкие полосы возбуждения в области 280–370 и 370–450 нм. Полоса в области 280–370 нм связана с возбуждением через электронные $\pi-\pi^*$ -переходы 1,3-дикетонного фрагмента. Присутствие полосы в области 370–450 нм может указывать на наличие дополнительного канала переноса энергии на ион либо посредством состояния с переносом заряда

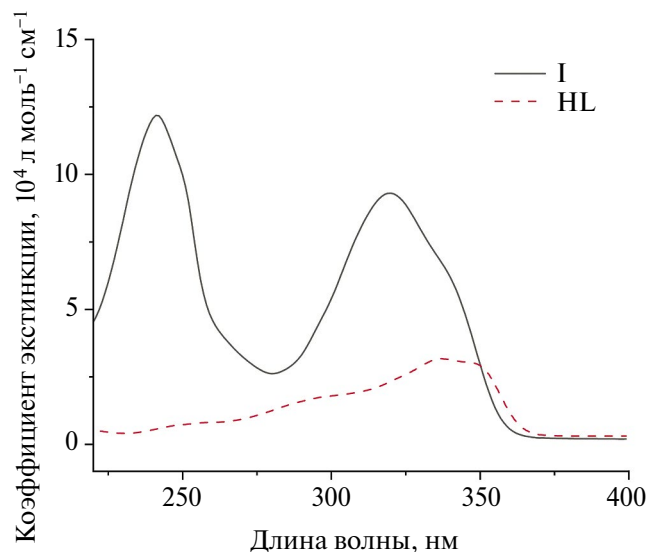


Рис. 3. Спектры поглощения растворов комплекса I (черная линия) и свободного лиганда HL (красная линия) в ацетонитриле, зарегистрированные при комнатной температуре.

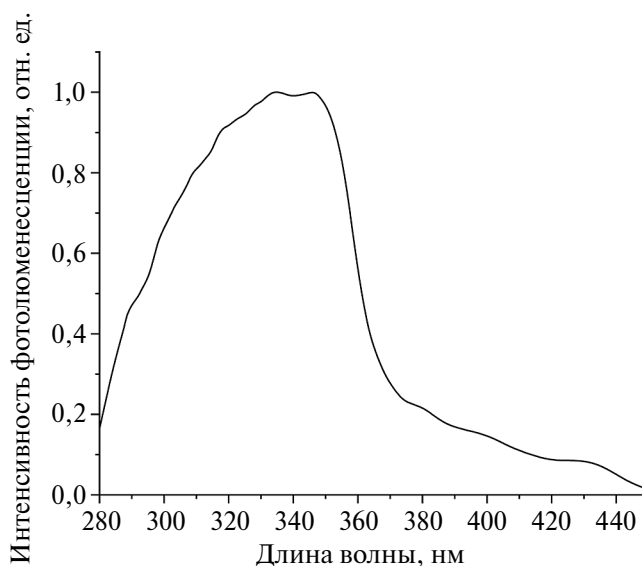


Рис. 4. Спектр возбуждения комплекса I в кристаллической фазе, зарегистрированный при комнатной температуре. Длина волны регистрации 545 нм.

с лиганда на лиганд (LLCT), либо внутрилигандного переноса заряда (ILCT). Эту спектральную полосу нельзя отнести к состоянию с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT), поскольку ион Tb^{3+} обладает слишком высоким потенциалом восстановления для фотовосстановления. В спектре отсутствуют характерные полосы, связанные с резонансным возбуждением центрального иона Tb^{3+} , что свидетельствует об эффективной сенсбилизации через лигандное окружение.

Спектры люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при возбуждении на длине волны 355 нм, зарегистрированные при 77 и 300 К, представлены на рис. 5. Спектры демонстрируют сложную структуру полос ион-центрированной люминесценции в видимом спектральном диапазоне. Соотнесение f^*-f -переходов иона Tb^{3+} спектральным полосам в спектре проведено на основе литературных данных [32]. Важно отметить, что в спектрах не наблюдается вклада со стороны флуоресценции и фосфоресценции лиганда L, что также указывает на эффективную передачу энергии электронного возбуждения от донора-лиганда к акцептору-иону.

При температуре 300 К полосы люминесценции оказываются неоднородно уширенными, что затрудняет анализ Штарковской структуры уровней энергии иона Tb^{3+} и симметрии координационного полиэдра комплекса I. Регистрация

эмиссии комплекса I при 77 К позволяет разрешить структуру полос ион-центрированной люминесценции. В табл. 2 представлены энергии Штарковских компонент f^*-f -переходов в ионе Tb^{3+} .

Комплекс I демонстрирует ярко-зеленую ($X = 0.31$, $Y = 0.62$) ион-центрированную лю-

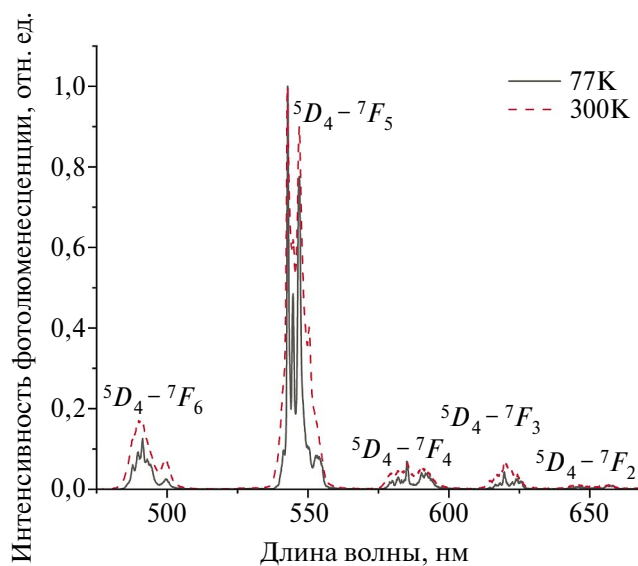


Рис. 5. Спектры люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 77 К (черная линия) и 300 К (красная линия). Длина волны источника возбуждения 355 нм.

Таблица 2. Энергии штарковских компонент f^*-f -переходов иона Tb^{3+} для комплекса I

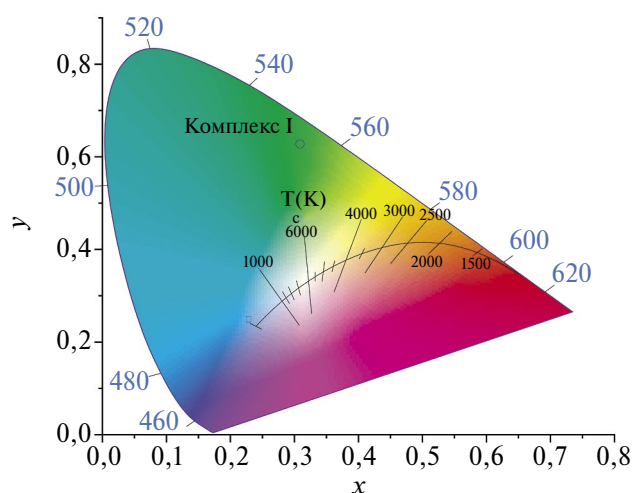
f^*-f -переходы в ионе Tb^{3+}	Энергия, $см^{-1}$
$^5D_4 - ^7F_6$ (490 нм)	20 500
	20 423
	20 354
	20 287
	20 223
	20 014
$^5D_4 - ^7F_5$ (545 нм)	18 475
	18 422
	18 362
	18 283
	18 236
	18 173
$^5D_4 - ^7F_4$ (585 нм)	17 268
	17 243
	17 185
	17 143
	17 088
	16 940
$^5D_4 - ^7F_3$ (620 нм)	16 893
	16 842
	16 272
	16 221
	16 177
	16 137
$^5D_4 - ^7F_2$ (645 нм)	16 062
	16 027
	15 984
	15 480

минесценцию с высоким квантовым выходом 4.2% для такого класса соединений иона тербия. Диаграмма в цветовом пространстве CIE 1931 (International Commission on Illumination) для эмиссии комплекса I представлена на рис. 6.

Для определения энергии нижнего триплетного уровня T_1 был использован комплекс гадолиния $[Gd(L)_3(EtOH)_2]$ (II) с полностью аналогичным комплексу I лигандным окружением, синтезированный нами ранее [28].

Положение триплетных уровней большинства известных из литературы лигандов из класса 1,3-дикетонатов оказывается ниже резонансного уровня иона Gd^{3+} , что препятствует прямой передаче энергии от донора-лиганда к акцептору-иону Gd^{3+} . Отсутствие такой передачи способствует излучательной релаксации из триплетно-

CIE 1931

**Рис. 6.** Диаграмма цветности (цветовое пространство CIE 1931) для эмиссии комплекса I.

го состояния в основное синглетное состояние. Однако данный переход запрещен правилами отбора по спину, что приводит к низкой интенсивности эмиссии и сравнительно длительным временам жизни возбужденного состояния. Слабая эмиссия к тому же конкурирует с безызлучательной релаксацией. Таким образом, фосфоресценция комплекса II наблюдается только при низких (77 К) температурах.

Энергия нижнего триплетного уровня T_1 лиганда L была оценена с помощью метода касательных по краю высокоэнергетической полосы в спектре фосфоресценции для комплекса II, зарегистрированном при температуре 77 К (рис. 7). Энергия триплетного уровня T_1 , определенная с помощью данной методики, составляет $21\,700\text{ см}^{-1}$.

В простейшем случае затухание интенсивности люминесценции объясняется двухуровневой моделью (релаксация строго одного возбужденного состояния) и подчиняется моноэкспоненциальному закону:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{t_{\text{obs}}}},$$

где наблюдаемое время затухания t_{obs} определяется как

$$t_{\text{obs}} = \frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}},$$

где k_{rad} и k_{nr} — константы скорости излучательной и безызлучательной релаксации соответственно.

Кинетики фотолюминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 77 и 300 К представлены на рис. 8. Затухание люминесценции комплекса II может быть аппроксимировано моноэкспоненциальной зависимостью. Рассчитанные таким образом времена затухания составляют 533 и 51 мкс при 77 и 300 К соответственно.

Увеличение в 10 раз времени затухания люминесценции при охлаждении до 77 К комплекса I связано с "вымораживанием" колебаний связей в молекуле и уменьшением константы скорости безызлучательной релаксации k_{nr} . Из энергетической диаграммы (рис. 9) следует, что ширина зазора между триплетным уровнем лиганда L и резонансным уровнем 5D_4 иона Tb^{3+} составляет величину порядка 1000 см^{-1} , что соизмеримо с энергией тепловых колебаний решетки при 300 К. Это приводит к тому, что миграция энергии возбуждения "заиклиивается" между этими двумя уровнями, и в конечном счете энергия релаксирует безызлучательно. В свою очередь, охлаждение комплекса I до 77 К приводит к уменьшению энергии колебаний решетки и, как следствие, к уменьшению вероятности обратного теплового переноса энергии электронного возбуждения.

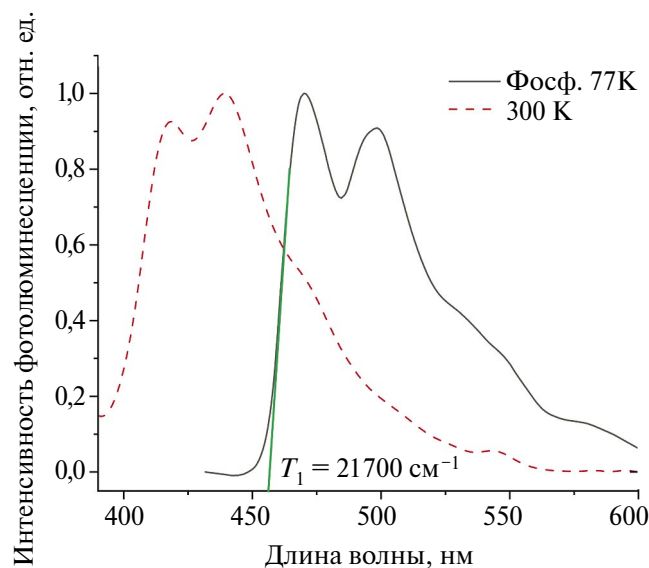


Рис. 7. Спектры флуоресценции (красная линия) при 300К и фосфоресценции (черная линия) при 77К для комплекса II в кристаллической фазе. Длина волны возбуждения 355 нм.

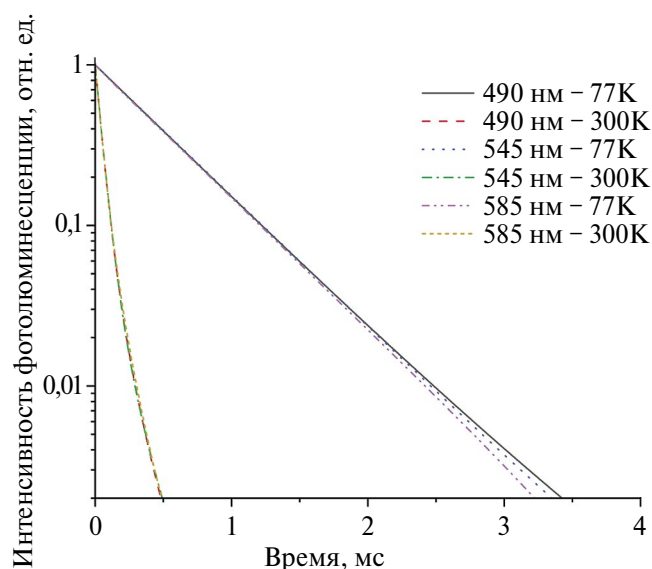


Рис. 8. Кинетики люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 77 и 300 К. Длина волны возбуждения 355 нм.

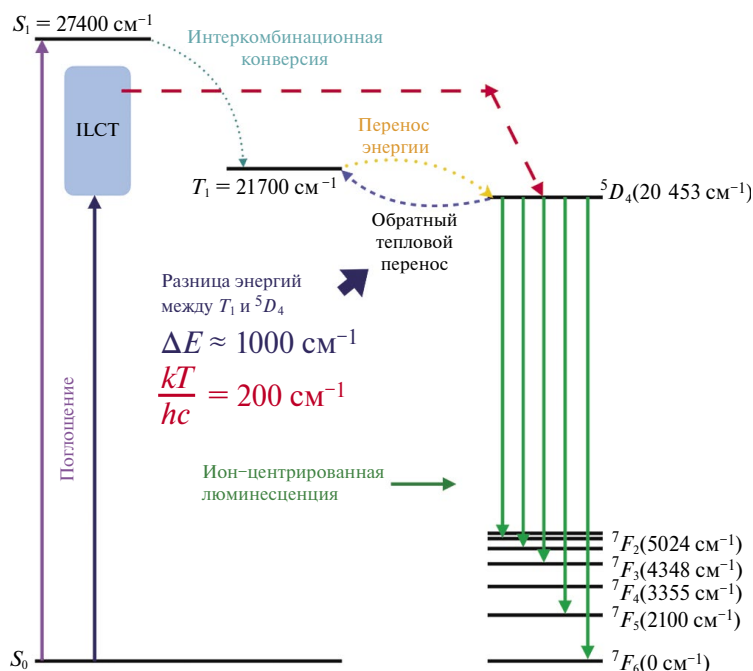


Рис. 9. Энергетическая диаграмма комплекса I и возможные пути передачи энергии возбуждения в данном комплексе.

Полученное время затухания люминесценции (533 мкс) комплекса I при 77 К сопоставимо с излучательным временем затухания для иона Tb^{3+} , известным из литературных данных [33]. Таким образом, можно предположить, что обратный тепловой перенос энергии является основным механизмом тушения излучения иона.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтетическая часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FFZZ-2022-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Costa I.F., Blois L., Paolini T.B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 502. P. 215590. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Saloutin V.I., Edilova Y. O., Kudyakova Y. S. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 22. P. 7894. <https://doi.org/10.3390/molecules27227894>
- De Sa G.F., Malta O. L., de Mello Donegá C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 196. № 1. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5)
- Chauhan A., Kumar A., Singh G. et al. // *J. Rare Earths*. 2024. V. 42. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.006>
- Wu A., Huo P., Yu G. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 10. № 22. P. 2200952. <https://doi.org/10.1002/adom.202200952>
- Ilmi, R., Kansız, S., Dege, N., Khan, M.S. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2019. V. 377. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.036>
- Bryleva Y.A., Arteme'v A.V., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 31. P. 13869. <https://doi.org/10.1039/D1NJ02441H>
- Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V. et al. // *IEEE Sens. J.* 2019. V. 19. № 17. P. 7365–7372. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2916498>
- Zairov R.R., Shamsutdinova N. A., Fattakhova A. N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1325–1331. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1456-2>
- Jia Y., Wang J., Zhao L., Yan B. // *Talanta*. 2022. V. 236. P. 122877. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122877>
- Lyubov D.M., Neto A.N.C., Fayoumi A. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. № 18. P. 7176. <https://doi.org/10.1039/d2tc01289h>
- Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // *Food Chem.* 2024. P. 138747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>
- Wang L., Shi C., Zhang C. et al. // *Adv. Mater. Technol.* 2021. V. 6. № 8. P. 2100078. <https://doi.org/10.1002/admt.202100078>

14. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Adv. Mater. 2024. P. 2311939.
https://doi.org/10.1002/adma.202311939
15. de Azevedo L.A., Gamonal A., Maier-Queiroz R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 29. P. 9261–9270.
https://doi.org/10.1039/d1tc01357b
16. Korshunov V.M., Metlina D. A., Kompanets V. O. et al. // Dyes and Pigments. 2023. V. 218. P. 111474.
https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111474
17. de Oliveira T.C., de Lima J.F., Colaço M.V. et al. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 747.
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046
18. Ilmi R., Iftikhar K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2017. V. 333. P. 142.
https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.014
19. Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozevich S.A. et al. // J. Lumin. 2018. V. 196. P. 161.
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006
20. Varaksina E.A., Kiskin M.A., Lyssenko K.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. №. 45. P. 25748.
https://doi.org/10.1039/d1cp02951g
21. Taydakov I.V., Krasnoselsky S.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. V. 47. P. 695.
https://doi.org/10.1007/s10593-011-0821-1
22. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Germany: Univ. of Göttingen., 1997.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
http://doi.org/10.1107/S2053273314026370
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
http://doi.org/10.1107/S2053229614024218
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
26. Metlin M.T., Belousov Y.A., Datskevich N.P. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 10. P. 2187.
https://doi.org/10.1007/s11172-022-3645-5
27. 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
28. Taidakov I.V., Vitukhnovskii A.G., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 783.
https://doi.org/10.1134/S0036023613070218
29. Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A. et al. // Dyes Pigments. 2020. V. 181. P. 108558.
https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108558
30. Metlin M.T., Goryachii D.O., Aminev D.F. et al. // Dyes Pigments. 2021. V. 195. P. 109701.
https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109701
31. Petrov A.I., Lutoshkin M.A., Taydakov I.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 6. P. 1074.
https://doi.org/10.1002/ejic.201403052
32. Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃. Argonne, IL (United States): Argonne National Lab., 1978.
33. Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V. // Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Springer Series on Fluorescence. V. 7. Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. P. 1.
https://doi.org/10.1007/4243_2010_3

Neutral Terbium(III) Tris(complex) with 4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)hexane-1,3-dione: Synthesis, Structure, and Spectral Luminescence Properties

I. V. Taidakov^{a, b, c, *}, M. T. Metlin^a, D. A. Metlina^{a, **}, V. E. Goncharenko^{a, b}, and T. S. Vlasova^c

^a Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b National Research Institute Higher School of Economics, Moscow, Russia

^c Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: taidakov@gmail.com

**e-mail: metlinada@lebedev.ru

The reaction of 1,3-diketone containing 1-methyl-1H-pyrazol-4-yl and perfluoropropyl fragments with TbCl₃·6H₂O in the presence of NaOH in ethanol is studied. The molecular and crystal structures of the complex are studied by single-crystal X-ray diffraction (XRD). Compound [Tb(L)₃(EtOH)₂] crystallizes in the triclinic crystal system with the space group. The geometry of the coordination polyhedron {LnO₈} corresponds to a square antiprism. Intermolecular interactions N...H—O, C—H...O, and C—H...F leading to the formation of supramolecular chains are observed in crystals of the complex. The UV-irradiated complex exhibits green luminescence caused by transitions 5D₄ → 7F_j (j = 2–6) characteristic of the Tb³⁺ ion.

The main photophysical luminescence parameters are determined, and the scheme of energy transfer in the complex is proposed. The synthesized compound can be of interest as an independent luminophore or as the initial substance for the synthesis of heteroligand complexes by the substitution of ethanol molecules in the internal coordination sphere.

Keywords: 1,3-diketones, luminescence, energy transfer, terbium, coordination compounds

REFERENCES

- Costa I.F., Blois L., Paolini T.B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 502. P. 215590.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Saloutin V.I., Edilova Y. O., Kudyakova Y. S. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 22. P. 7894.
<https://doi.org/10.3390/molecules27227894>
- De Sa G.F., Malta O. L., de Mello Donegá C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 196. № 1. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5)
- Chauhan A., Kumar A., Singh G. et al. // *J. Rare Earths*. 2024. V. 42. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.006>
- Wu A., Huo P., Yu G. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 10. № 22. P. 2200952.
<https://doi.org/10.1002/adom.202200952>
- Ilmi, R., Kansız, S., Dege, N., Khan, M.S. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2019. V. 377. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.036>
- Bryleva Y.A., Arteme'v A.V., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 31. P. 13869.
<https://doi.org/10.1039/D1NJ02441H>
- Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V. et al. // *IEEE Sens. J.* 2019. V. 19. № 17. P. 7365–7372.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2916498>
- Zairov R.R., Shamsutdinova N. A., Fattakhova A. N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1325–1331.
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1456-2>
- Jia Y., Wang J., Zhao L., Yan B. // *Talanta*. 2022. V. 236. P. 122877.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122877>
- Lyubov D.M., Neto A.N.C., Fayoumi A. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. № 18. P. 7176.
<https://doi.org/10.1039/d2tc01289h>
- Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // *Food Chem.* 2024. P. 138747.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>
- Wang L., Shi C., Zhang C. et al. // *Adv. Mater. Technol.* 2021. V. 6. № 8. P. 2100078.
<https://doi.org/10.1002/admt.202100078>
- Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // *Adv. Mater.* 2024. P. 2311939.
<https://doi.org/10.1002/adma.202311939>
- de Azevedo L.A., Gamonal A., Maier-Queiroz R. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. № 29. P. 9261–9270.
<https://doi.org/10.1039/d1tc01357b>
- Korshunov V.M., Metlina D. A., Kompanets V. O. et al. // *Dyes and Pigments*. 2023. V. 218. P. 111474.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111474>
- de Oliveira T.C., de Lima J.F., Colaço M.V. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 194. P. 747.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>
- Ilmi R., Iftikhar K. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2017. V. 333. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.014>
- Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozevich S.A. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 196. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006>
- Varaksina E.A., Kiskin M.A., Lyssenko K A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. №. 45. P. 25748.
<https://doi.org/10.1039/d1cp02951g>
- Taydakov I.V., Krasnoselsky S.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011. V. 47. P. 695.
<https://doi.org/10.1007/s10593-011-0821-1>
- Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Germany: Univ. of Göttingen., 1997.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
<http://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3. <http://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Metlin M.T., Belousov Y.A., Datskevich N.P. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. № 10. P. 2187.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3645-5>
- 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>
- Taidakov I.V., Vitukhnovskii A.G., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 7. P. 783.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613070218>
- Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A. et al. // *Dyes Pigments*. 2020. V. 181. P. 108558.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108558>

30. *Metlin M.T., Goryachii D.O., Aminev D.F. et al.* // Dyes Pigments. 2021. V. 195. P. 109701. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109701>
31. *Petrov A.I., Lutoshkin M.A., Taydakov I.V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 6. P. 1074. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403052>
32. *Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M.* Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃. Argonne, IL (United States): Argonne National Lab., 1978.
33. *Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V.* // Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Springer Series on Fluorescence. V. 7. Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. P. 1. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3