

# ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С ПИРАЗИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2024 г. И. В. Калиновская<sup>1,\*</sup>, А. Н. Задорожная<sup>2</sup>, В. Г. Курявый<sup>1</sup>, Л. Д. Попов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
Владивосток, 690022 Россия

<sup>2</sup> Тихоокеанский государственный медицинский университет  
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Владивосток, 690002 Россия

<sup>3</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия  
\*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступило в редакцию 30 мая 2024 г.

После доработки 6 сентября 2024 г.

Принято к печати 6 сентября 2024 г.

Синтезированы соединения Eu(III) с пирaziновой кислотой и дополнительными азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Методами химического элементного, термического анализа и ИК спектроскопии установлен состав комплексов и способ координации карбоксилат-ионов. Выявлены наиболее термически устойчивые соединения. Изучены люминесцентные характеристики комплексных соединений. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции характерна для пиразината европия(III) с трифенилфосфиноксидом. Определено морфологическое строение и дисперсность комплексов.

**Ключевые слова:** термическая устойчивость, комплексы европия(III), пирaziновая кислота, люминесценция

**DOI:** 10.31857/S0044460X24060116, **EDN:** EYJVJK

## ВВЕДЕНИЕ

Установление взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств новых комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с ароматическими кислотами является актуальной задачей современной неорганической химии и материаловедения, что связано с возможностью их использования в оптоэлектронных устройствах, медицине и сельском хозяйстве [1–4]. Характерной особенностью такого класса соединений редкоземельных элементов является интенсивная люминесценция и высокая фотоустойчивость [5–7]. Помимо этого соединения лантаноидов должны обладать термической устойчивостью и хорошей растворимостью в органических растворителях.

Известно, что соединения европия(III) с обычными моно- и дикарбоновыми кислотами имеют небольшой квантовый выход люминесценции [6]. В литературе широко описаны свойства комплексов РЗЭ с бензойной кислотой и ее производными [8–12]. Наиболее высок квантовый выход люминесценции у комплексных соединений европия(III) с пиридинкарбоновыми кислотами, проявляющих наибольшую дентатность вследствие наличия в качестве заместителя атома азота. Известно, что введение дополнительного атома азота в бензольное кольцо кислоты приводит в большинстве случаев к эффективной передаче энергии на редкоземельный ион [13]. Так, в структуре пирaziновой кислоты в отличие от бензойной помимо атома углерода присутствуют два атома азота в ароматическом кольце,

что увеличивает комплексообразующую способность и может способствовать увеличению интенсивности люминесценции иона лантаноида. Сочетание высокой растворимости и люминесцентных свойств гидратов пиразинатов лантаноидов открывает перспективы использования их водных растворов для создания люминесцентных материалов и люминесцентных меток в биологических объектах. Известно, что пиразиновая кислота широко применяется в медицине для лечения устойчивых к пиразинамиду штаммов *Mycobacterium tuberculosis* [14].

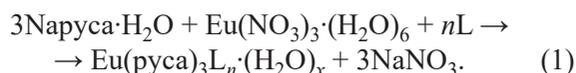
Следует отметить, что число работ, посвященных изучению состава, строения и спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений металлов с пиразиновой кислотой ограничено [15–18]. В работах [15, 16, 18] описаны кристаллические структуры 2-пиразинкарбоксилатов с некоторыми металлами: марганцем(II), кобальтом(II), никелем(II), медью(II) и европием(III). Кристаллическая структура  $[\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  состоит из зигзагообразных цепей, которые за счет межмолекулярных взаимодействий пиразиновых колец образуют трехмерный каркас. Молекула пиразиновой кислоты способна к различным типам координации при комплексообразовании [13, 19]. Авторами показано, что к иону металла кислота координируется не только атомом кислорода карбоксильной группы, но и атомом азота пиразинового кольца. В работе [13] показано, что некоторые соединения лантаноидов с пиразиновой кислотой являются хорошо растворимыми в большинстве растворителей, в том числе и в воде. Изучены спектрально-люминесцентные свойства соединения  $\text{Ce}(\text{pyca})_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ . Авторами показано, что его сине-зеленая люминесценция отнесена к люминесценции с переносом заряда [15]. С учетом этих практически важных свойств комплексов актуальным является синтез новых разнолигандных комплексных соединений с пиразиновой кислотой, изучение их строения и люминесцентных характеристик.

В настоящей работе синтезированы новые комплексные соединения европия(III) с пиразиновой кислотой состава  $\text{Eu}(\text{pyca})_3\text{L}_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ , где *pyca* – анион пиразиновой кислоты, *L* – дифенилгуанидин (*dphg*), 2,2' – дипиридил (*dipy*)  $n = 2$ ,  $x = 2$ ; 1,10 – фенантролин (*phen*), трифенилфосфиноксид (*trpo*)  $n = 1$ ,  $x = 1$ . Изучен их состав, способ координации

пиразиновой кислоты к  $\text{Eu}(\text{III})$ , термические и люминесцентные свойства, морфологическое строение и дисперсность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разнолигандные комплексные соединения европия(III) с пиразиновой кислотой получены при взаимодействии шестиводного нитрата европия(III) с натриевой солью пиразиновой кислоты и нейтральным лигандом по реакции (1):



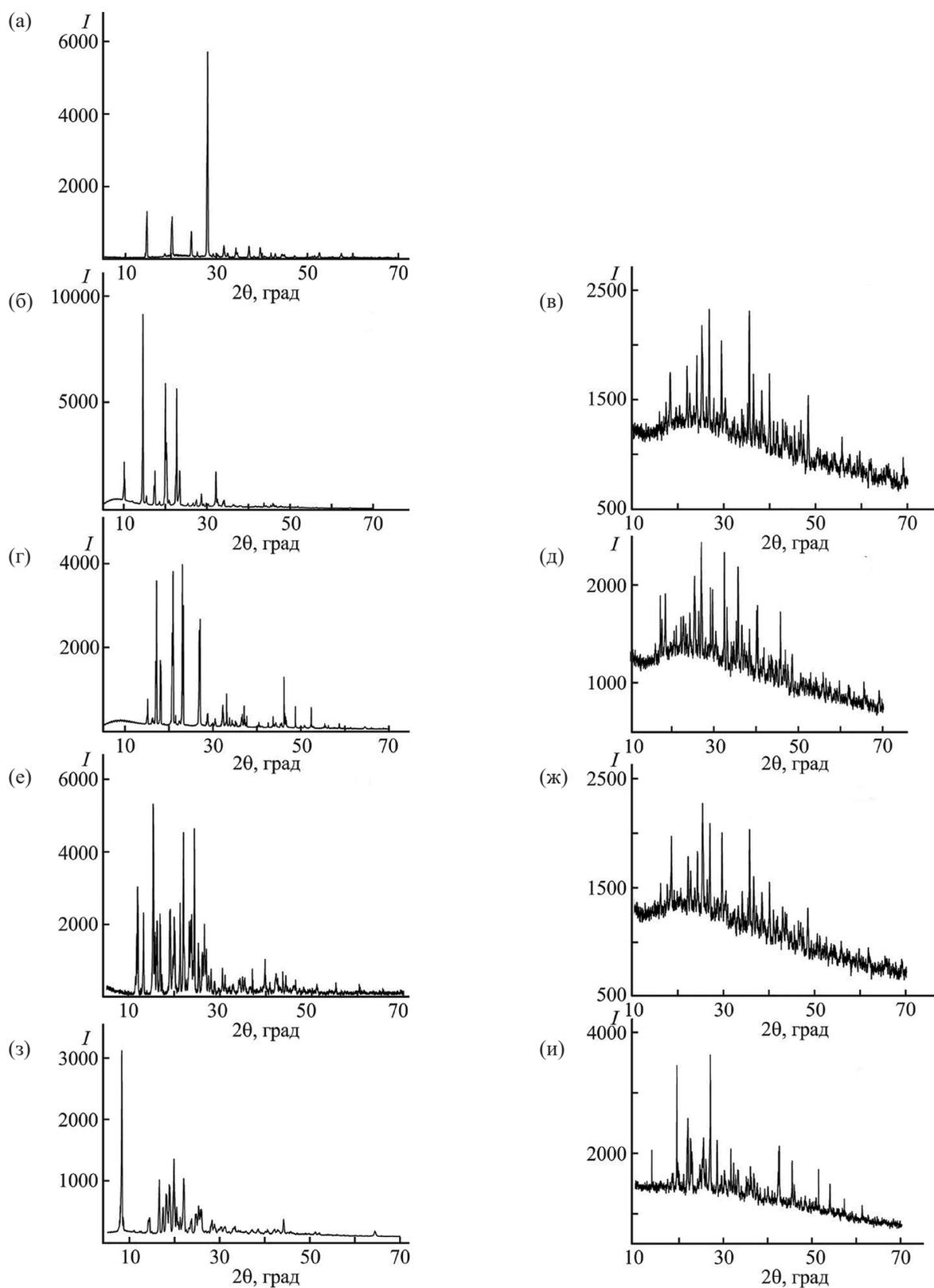
Полученные разнолигандные комплексные соединения  $\text{Eu}(\text{III})$  с пиразиновой кислотой не разлагаются при длительном хранении. На основании данных химического элементного анализа и термogrавиметрии был установлен состав комплексных соединений.

Синтезированные комплексные соединения представляют собой стекловидные мелкокристаллические порошки белого цвета, обладающие растворимостью в воде и донорном растворителе диметилформамиде.

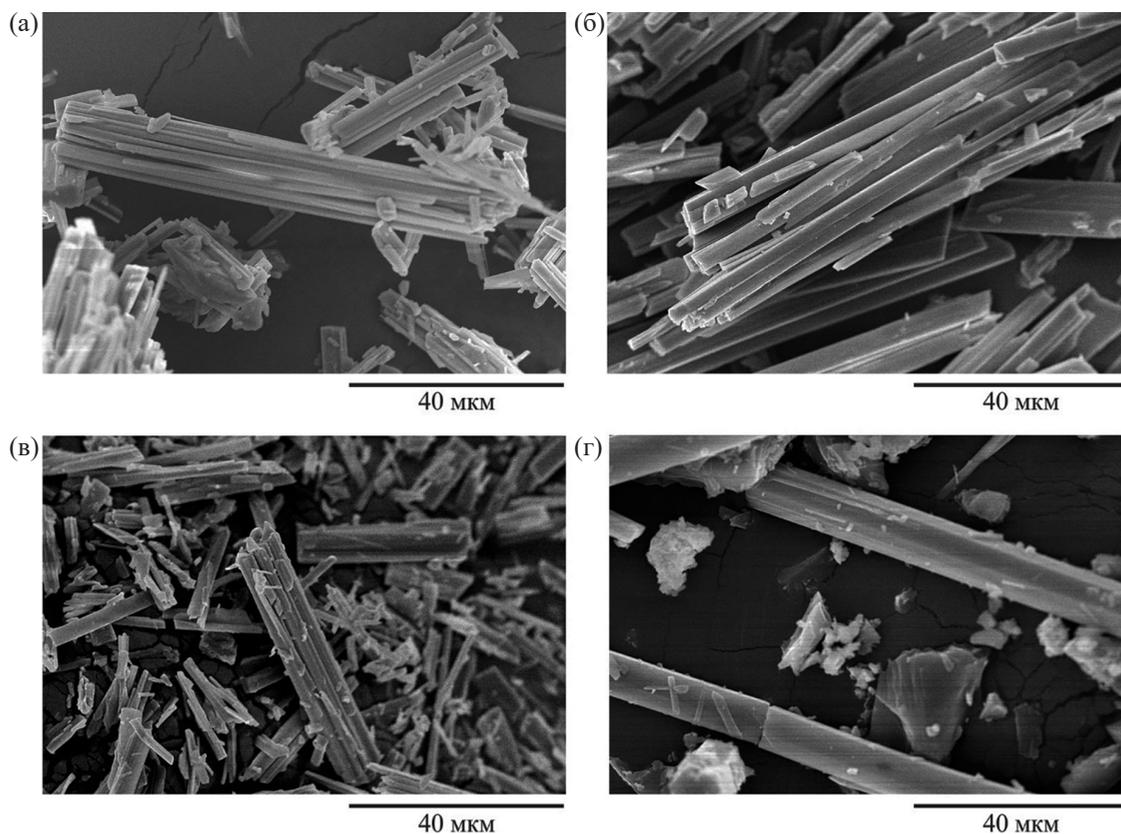
Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии определены кристаллографические параметры (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий) новых комплексных соединений европия(III) с пиразиновой кислотой и исходных веществ (пиразиновой кислоты и нейтральных лигандов). Фазовый анализ показал отсутствие линий исходных веществ в рентгенограммах (рис. 1).

Морфологическое строение и дисперсность синтезированных комплексных соединений изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Полученные соединения имеют однотипную форму кристаллов. Мелкокристаллические соединения европия(III) с пиразиновой кислотой состоят из стержнеобразных кристаллов (рис. 2). Просматриваются также и частицы осколочного типа. Средние размеры частиц кристаллов комплексных соединений: длина 4–400 мкм, ширина 1–10 мкм.

Для установления состава соединений, создания оптических полимерных материалов, применяемых в сельском хозяйстве и оптоэлектронике необходимо использовать термоустойчивые комплексные соединения редкоземельных элементов. В связи с этим



**Рис. 1.** Порошковые дифрактограммы руса (а), phen (б),  $\text{Eu}(\text{руса})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (в),  $\text{dipu}$  (г),  $\text{Eu}(\text{руса})_3(\text{dipu})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (д),  $\text{trpo}$  (е),  $\text{Eu}(\text{руса})_3\text{trpo}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{dphg}$  (з),  $\text{Eu}(\text{руса})_3(\text{dphg})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (и).



**Рис. 2.** Морфологическое строение пиразинатов европия:  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{tpro})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (в),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dphg})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (г).

нами было осуществлено изучение термического разложения соединений европия(III) с пиразиновой кислотой.

Термогравиметрический анализ разнолигандных комплексных соединений европия(III) с пиразиновой кислотой был проведен в интервале температур 30–800°C. На рис. 3 изображены кривые ТГ, ДТГ и ДТА синтезированных пиразинатов европия(III). На основании полученных кривых можно сделать вывод, что термическое разложение комплексных соединений происходит сложно – в несколько этапов, и сопровождается рядом эндо- и экзотермических эффектов.

На первом этапе термолиза (в интервале температур 88–200°C) наблюдается потеря молекул координированной воды, что хорошо согласуется с теоретическими рассчитанными данными. Данный процесс осуществляется в одну стадию и сопровождается эндотермическим эффектом.

При термическом разложении гидрата европия(III) с пиразиновой кислотой (от 157°C) наблюдается деструкция органической части комплексного соединения с выделением  $\text{CO}_2$ . В диапазоне температур от 180 до 525°C происходит отщепление как координированных нейтральных молекул (dphg, dipy, phen), так и аниона пиразиновой кислоты. Это отражается экзотермическими и эндотермическими пиками на кривой ДТА.

В случае пиразината европия(III) с трифенилфосфиноксидом на второй стадии термического разложения происходит отщепление одного пиразинат аниона. Этому процессу на кривой ДТА соответствует эндотермический эффект (184°C). Далее наблюдается отщепление молекул трифенилфосфиноксида и аниона пиразиновой кислоты (361–524°C).

Проведенное термогравиметрическое исследование показало, что на термическую устойчивость разнолигандных комплексных соединений евро-

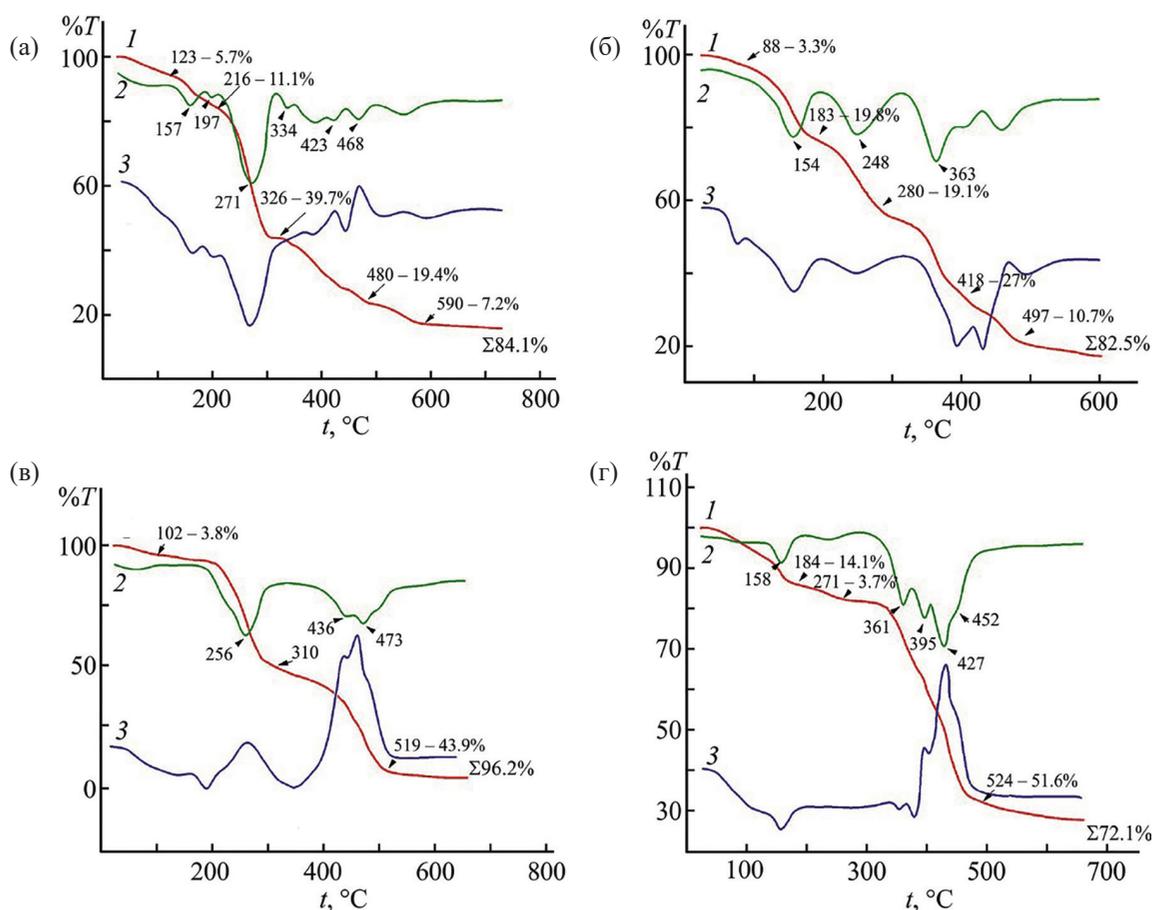


Рис. 3. Термограммы пиразинов европия(III):  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (а),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (б),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dphg})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (в),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3\text{trpo}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (г).

пия(III) с пиразиновой кислотой оказывает влияние, главным образом, координированный к иону европия нейтральный лиганд. Температура начала потери массы определяется устойчивостью к отщеплению нейтрального лиганда.

Конечным продуктом осуществляемого термического разложения всех комплексных соединений является образование в интервале температур 400–590°C оксида европия(III).

Согласно данным термогравиметрического анализа распад органической части синтезированных соединения европия(III) с пиразиновой кислотой, азот- и фосфорсодержащими лигандами начинается после 180°C. Таким образом, данные соединения являются термоустойчивыми и могут быть использованы в качестве добавок для внедрения в полимерные материалы.

Определение координации аниона пиразиновой кислоты и нейтральных лигандов к иону  $\text{Eu}(\text{III})$  осуществлялось методом ИК спектроскопии. Отнесение характеристических полос поглощения основных функциональных групп в их ИК спектрах проведено в соответствии с данными для пиразинов различных металлов и накопленными авторами сведениями в ходе систематического исследования координационных соединений редкоземельных элементов [16, 20–24].

В ИК спектрах исследуемых соединений поглощение карбонильной группы свободной кислоты  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1700\text{ см}^{-1}$  отсутствует (рис. 4). На наличие депротонированной карбоксильной группы пиразиновой кислоты в разнолигандных комплексных соединениях указывает исчезновение в ИК спектрах полосы деформационного колебания  $\text{OH}$ -группы при  $1000\text{ см}^{-1}$  [20].

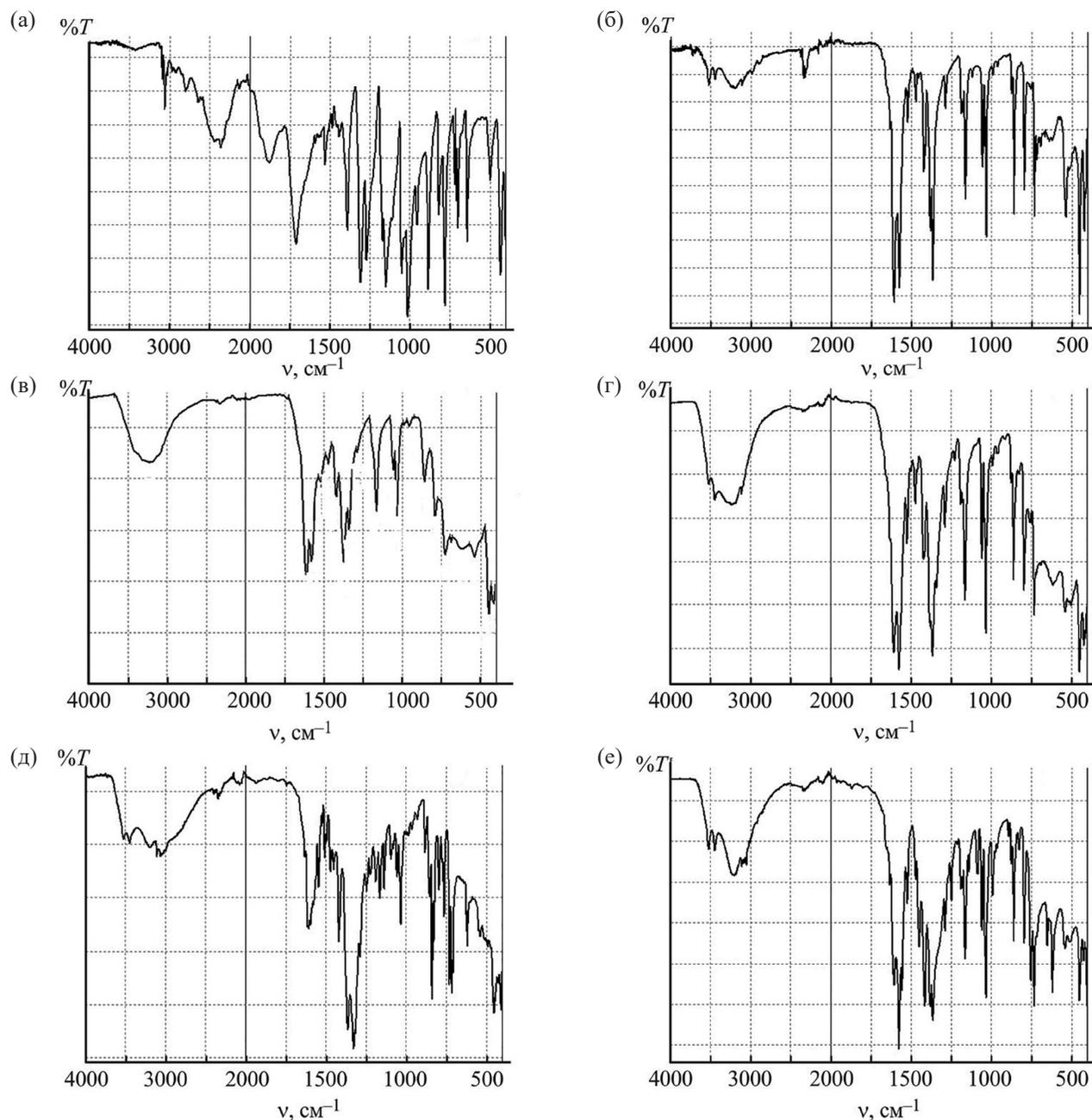


Рис. 4. ИК спектры образцов: руса (а),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3\text{tpno}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (в),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dphg})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (г),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (д),  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (е).

Интенсивные полосы при  $1620\text{--}1610$ ,  $1420\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ , которые относятся к  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  соответственно. Разность частот  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  составляет  $190\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ , что, согласно данным [21, 22], свидетельствует о монодентатной координации  $\text{COO}^-$ -группы ионом  $\text{Eu}(\text{III})$ .

Наряду с ними, в ИК спектрах также присутствуют полосы, соответствующие колебаниям связей с европием:  $\nu(\text{Eu}\text{--}\text{O})$   $615\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . Полосы средней интенсивности в области  $540\text{--}560\text{ cm}^{-1}$  характерны для связи  $\text{Eu}\text{--}\text{N}$  и подтверждают координацию пиразиновой кислоты через атомы азота бензольного

кольца [16]. Следовательно, независимо от нейтрального лиганда координация пиразиновой кислоты в соединениях к атому европия осуществляется монодентатно карбоксильными группами и атомами азота. Поглощение при  $1580\text{--}1510\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлено валентными колебаниями связей  $\text{C}=\text{C}$  пиразиновой кислоты.

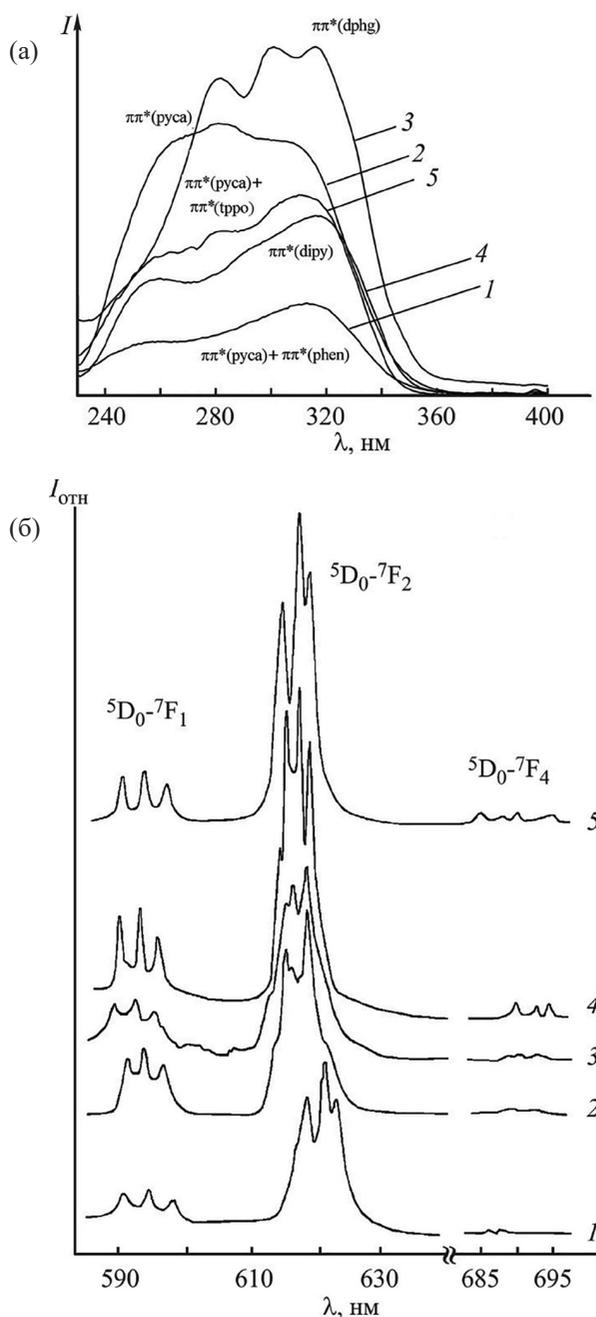
О координации фосфорсодержащего лиганда к пиразинату европия указывает появление характерической полосы поглощения  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в области  $1180\text{ см}^{-1}$ . Причем полоса поглощения  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ИК спектре полученных соединений смещена в сторону низких частот по сравнению с ее положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов [ $\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1210\text{--}1195\text{ см}^{-1}$ ] на  $15\text{--}30\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации последних через фосфорильный кислород [23].

В ИК спектре  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dphg})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  наблюдается полоса поглощения в области  $3450\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к валентным колебаниям  $\text{NH}$ -группы дифенилгуанидина соответственно. В области  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  регистрируется размытая полоса, обусловленная валентными колебаниями молекул воды [23].

Спектры возбуждения люминесценции разнолигандных соединений европия(III) с пиразиновой кислотой состоят из широкой высокочастотной полосы, обусловленной полосами поглощения лигандов. В спектрах возбуждения разнолигандных соединений европия присутствуют полосы  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходов пиразиновой кислоты и соответствующего азот- или фосфорсодержащего нейтрального лиганда (рис. 5а), что приводит к эффективной передаче энергии как с триплетных уровней кислоты, так и с уровней нейтрального лиганда на европий.

Синтезированные разнолигандные соединения европия(III) с пиразиновой кислотой люминесцируют как  $293\text{ К}$  (рис. 5б), так и при  $77\text{ К}$  красным цветом. Спектры люминесценции соединений европия при комнатной температуре и  $77\text{ К}$  однотипны. Общий характер спектров люминесценции по ряду полученных соединений европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами сохраняется. Спектры люминесценции дискретны, отчетливо можно выделить полосы  ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$  ( $j = 1\text{--}4$ ) переходов.

В спектрах люминесценции комплексных соединений наиболее интенсивные полосы относятся



**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б): 1 –  $\text{Eu}(\text{pyca})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , 3 –  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dphg})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , 4 –  $\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , 5 –  $\text{Eu}(\text{pyca})_3\text{trpo}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $293\text{ К}$ ).

к электродипольному  ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$  переходу. Данный переход является наиболее чувствительным к замене нейтрального лиганда в разнолигандных комплексах: наблюдается перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменения в структуре расщепле-

ния штарковских компонент  ${}^7F_2$ -уровня. В спектрах люминесценции комплексных соединений в области электродипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  перехода наблюдается до 4 компонент. Интенсивность полос магнитно-дипольного перехода  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  на порядок ниже интенсивности полос электродипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  перехода. Расщепление полос магнитнодипольного  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  перехода существенно меняется при замене нейтрального лиганда, что указывает на вхождение его в координационную сферу иона европия(III). Наибольшей интенсивностью люминесценции среди полученных комплексных соединений обладает соединение европия(III) с трифенилфосфиноксидом.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, получены новые люминесцирующие, термоустойчивые разнолигандные комплексные соединения европия(III) с пиразиновой кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Показано, что при термоллизе комплексных соединений отрыв молекулы воды и нейтрального лиганда происходит в две стадии с эндотермическими эффектами. Разнолигандные комплексные соединения устойчивы до  $180^\circ\text{C}$ . Методом ИК спектроскопии установлено, что в комплексах пиразиновая кислота координируется к европию монодентатно карбоксильными группами и атомами азота бензолных колец. Наибольшей интенсивностью люминесценции среди полученных комплексных соединений обладает соединение европия(III) с трифенилфосфиноксидом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия(III) с пиразиновой кислотой использовали  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  (Ч, АО «Вектон»), пиразиновую кислоту (Clearsynth), дифенилгуанидин (97%, АО «Вектон»), трифенилфосфиноксид (99%, Acros organics), 1,10-фенантролин (98%, Acros organics), 2,2'-дипиридил (99%, Acros organics), NaOH (ХЧ, АО «Вектон»), 25%-ный водный раствор аммиака (ЧДА, ООО «Сигма Тек»), этиловый спирт (95%, ООО «Гиппократ»). Для термогравиметрии применяли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ч, АО «Вектон»), который прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Элементный анализ комплексных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector

Instruments). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание европия устанавливали весовым методом: прокаливая навеску вещества до постоянной массы  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Рентгенографическое исследование соединений проводили порошковым методом. Порошкограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») при  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Термогравиметрическое исследование проводили с использованием дериватографа Q-1000 (Paulik–Paulik) в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения – прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ч, АО «Вектон»), скорость нагревания –  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . ИК спектры поглощения образцов регистрировали на приборе Shimadzu IR Tracer–100 на приставке ATR. Образцы соединений в виде порошка наносили на приставку. Съемку спектров проводили в диапазоне  $4000$ – $350\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре с разрешением  $8\text{ см}^{-1}$ . Для изучения люминесцентных свойств использовали спектрофлуориметр Shimadzu RF-5000 (293 К). Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 315\text{ нм}$ ) и возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 618\text{ нм}$ ) образцов соединений снимали в порошке. Для определения размеров частиц и их морфологического строения использовали электронный сканирующий микроскоп Hitachi S5500 и приставку для локальной энергодисперсионной спектроскопии Thermo Scientific.

**Синтез  $\text{Nаруса} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Смесь  $0.06\text{ г}$  NaOH, растворенного в  $10\text{ мл}$  дистиллированной воды, и  $0.201\text{ г}$  пиразиновой кислоты, растворенной в  $30\text{ мл}$  95%-ного этилового спирта, перемешивали в течение  $20\text{ мин}$  при  $30^\circ\text{C}$ . Полученный раствор соли использовали далее без дополнительной очистки.

**Общая методика синтеза разнолигандных соединений  $\text{Eu}(\text{III})$ .** К полученному раствору натриевой соли пиразиновой кислоты добавляли нейтральный лиганд ( $0.27\text{ г}$  дифенилгуанидина или  $0.28\text{ г}$  трифенилфосфиноксида или  $0.18\text{ г}$  2,2'-дипиридила или  $0.2\text{ г}$  1,10-фенантролина), растворенный в  $10\text{ мл}$  95%-ного этилового спирта и  $0.22\text{ г}$   $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ , растворенного в  $5\text{ мл}$  дистиллированной воды. pH реакционной смеси доводили до  $6$ – $7$  10%-ным раствором аммиака. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при  $50^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{ ч}$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из 50%-ного водно-этанольного раствора. Сушили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Eu(пуса)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**. Выход 0.24 г (86%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3000–3500 (C–H, O–H), 1612 [ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ], 1582, 1519 (C=C); 1474, 1420, 1370 и 1343 [ $\nu_s(\text{COO}^-)$ ], C–N, C=C], 617 (Eu–O), 540 (Eu–N). Найдено, %: C 33.57; H 2.25; N 15.42; Eu 27.42. EuC<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 32.32; H 2.33; N 15.08; Eu 27.29.

**Eu(пуса)<sub>3</sub>(dphg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**. Выход 0.38 г (78%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3450 (NH), 3100–3300 (C–H, O–H), 1620 [ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ]; 1580, 1530 (C=C); 1484, 1420, 1380 и 1350 [ $\nu_s(\text{COO}^-)$ ], C–N, C=C] 640 (Eu–O), 540 (Eu–N). Найдено, %: C 50.57; H 4.25; N 17.42; Eu 15.22. EuC<sub>41</sub>H<sub>39</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 50.26; H 3.98; N 17.16; Eu 15.50.

**Eu(пуса)<sub>3</sub>trpo·H<sub>2</sub>O**. Выход 0.30 г (74%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3000–3500 (C–H, O–H), 1610 [ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ]; 1560, 1520 (C=C); 1480, 1430, 1390 и 1350 [ $\nu_s(\text{COO}^-)$ ], C–N, C=C], 1180 (P–O), 650 (Eu–O), 550 (Eu–N). Найдено, %: C 48.47; H 3.18; N 10.28; Eu 18.60. EuC<sub>33</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>P. Вычислено, %: C 48.85; H 3.4; N 10.75; Eu 18.12.

**Eu(пуса)<sub>3</sub>(dipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**. Выход 0.35 г (81%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3000–3600 (C–H, O–H), 1620 [ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ]; 1550, 1520 (C=C); 1450, 1420, 1390 и 1350 [ $\nu_s(\text{COO}^-)$ ], C–N, C=C], 640 (Eu–O), 550 (Eu–N). Найдено, %: C 48.65; H 3.84; N 16.75; Eu 17.19. EuC<sub>35</sub>H<sub>29</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 48.30; H 3.34; N 16.10; Eu 17.49

**Eu(пуса)<sub>3</sub>phen·H<sub>2</sub>O**. Выход 0.29 г (79%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2900–3600 (C–H, O–H), 1610 [ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ], 1520 (C=C); 1425, 1360 и 1325 [ $\nu_s(\text{COO}^-)$ ], C–N, C=C], 640 (Eu–O), 560 (Eu–N). Найдено, %: C 50.21; H 5.62; N 3.68; Eu 17.84. EuC<sub>27</sub>H<sub>19</sub>N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 49.94; H 5.20; N 3.24; Eu 17.57.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Задорожная Анна Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1494-3769>

Калиновская Ирина Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6858-6595>

Попов Леонид Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9565-8005>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (номер темы государственного задания 0265-2014-0001).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de Sá G.F., Malta O.L., de Mello Donegá C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva E.F., Jr. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 196. P. 165. doi 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
2. Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1157. P. 14. doi 10.1016/j.molstruc.2017.11.035
3. Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 601. P. 293. doi 10.1016/j.jallcom.2014.01.165
4. Hasegawa Y., Nakanishi T. // *RSC. Adv.* 2015. Vol. 5. P. 338. doi 10.1039/C4RA09255D
5. Deacon G.B., Forsyth C.M., Junk P.C., Leary S.G. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2008. Vol. 634. N 1. P.91. doi 10.1002/zaac.200700359
6. Николаев А.А., Кулясов А.Н., Панюшкин В.Т. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 1. С. 131. doi 10.31857/S0044460X21010145; Nikolaev A.A., Kulyasov A.N., Panyushkin V.T. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. P. 2498. doi 10.1134/S1070363220120439
7. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // *J. Chem. Sci.* 2013. Vol. 4. N 5. P. 1939. doi 10.1039/C3SC22126A
8. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Савченко Н.Н. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1780. doi 10.1134/S0044460X19110192; Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Savchenko N.N. // *Russ. J. Gen. chem.* 2019. Vol. 89. N 11. P. 2285. doi 10.1134/S1070363219110197
9. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Привар Ю.О. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 2. С. 238. doi 10.31857/S0044460X21020074; Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Privar Yu.O. // *Russ. J. Gen Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 196. doi 10.1134/S1070363221020079
10. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I.V., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 12660. doi 10.1039/C5DT01161B
11. Serward C., Hu N.X. Wang J. // *Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. Vol. 1. P. 134. doi 10.1039/B007866M
12. Bukvetskii B.V., Kalinovskaya I.V. // *J. Fluoresc.* 2017. Vol. 27. N 3. P. 773. doi 10.1007/s10895-016-2009-7
13. Mesquita M.E., Sa G.F., Malta O.L. // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 250. P. 417. doi 10.1016/S0925-8388(96)02561-3
14. Киселева Е.А. // *Вестн. ЦНИИТ.* 2021. С. 68. doi 10.7868/S2587667821050289
15. Eliseeva S.V., Mirzov O.V., Troyanov S.I., Vitukhnovsky A.G., Kuzmina N.P. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 374. P. 293. doi 10.1016/j.jallcom.2003.11.123

16. Гасанова С.С., Гасанова У.М., Мамедова Л.Н., Мовсумов Е. // Евразийский союз ученых. 2020. Т. 81. № 12. С. 24. doi 10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.81.1155
17. Kunkely H., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2002. Vol. 151. P. 45. doi 10.1016/S1010-6030(02)00171-5
18. Ptasiwicz-Bak H., Leciejewicz J., Zachara J. // J. Coord. Chem. 1995. Vol. 36. P. 317. doi 10.1080/00958979508022682
19. Андреев Г.Б., Буданцева Н.А., Перминов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 1. С. 35.
20. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
21. Misra S.N., Singh M. // J. Ind. Chem. Soc. 1983. Vol. 60. N 2. P. 115.
22. Pimentel P.M., Oliveira V.S., Silva Z.R., Melo D.M.A., Zinner L.B., Vicentini G., Bombieri G. // Polyhedron. 2000. Vol. 19. P. 2651. doi 10.1016/S0277-5387(01)00868-3
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.

## Thermal and Luminescent Properties of Multi-Ligand Complexes of Europium(III) with Pyrazine-2-carboxylic Acid

I. V. Kalinovskaya<sup>1,\*</sup>, A. N. Zadorozhnaya<sup>2</sup>, V. G. Kuryavyi<sup>1</sup>, and L. D. Popov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

<sup>2</sup> Pacific State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, Vladivostok, 690002 Russia

<sup>3</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Received May 30, 2024; revised September 6, 2024; accepted September 6, 2024

Eu(III) compounds with pyrazine-2-carboxylic acid and nitrogen- and phosphorus-containing neutral ligands were synthesized. Using the methods of chemical elemental and thermal analysis and IR spectroscopy, the composition of the complexes and the method of coordination of carboxylate ions were established. The most thermally stable compounds have been identified. The luminescent characteristics of complex compounds have been studied. It was found that the maximum luminescence intensity is characteristic of europium(III) pyrazinate with triphenylphosphine oxide. The morphological structure and dispersion of the complexes were determined.

**Keywords:** thermal stability, europium(III) complexes, pyrazine-2-carboxylic acid, luminescence