

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Евстифеев Игорь Сергеевич

**Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических
комплексов Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} и 4f-металлов с анионами
монокарбоновых кислот**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Кискин Михаил Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Торубаев Юрий Валентинович

кандидат химических наук, старший преподаватель Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова»
Белюсов Юрий Александрович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «21» октября 2020 года в 11 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ РАН.02.00.01 по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Автореферат разослан « » сентября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследования в области синтеза d-4f гетерометаллических комплексов преимущественно направлены на получение функциональных соединений, в которых реализуются заданные фотофизические и/или магнитные свойства. d-4f Комплексы с парамагнитными ионами могут проявлять магнитные эффекты, связанные с реализацией ферромагнитных обменных взаимодействий, переходом в магнитноупорядоченное состояние, проявлением магнитнокалорийного эффекта. Ионы d-металла в составе таких соединений могут участвовать в настройке геометрии координационного окружения иона лантанида и также могут рассматриваться в качестве диамагнитного «разбавителя», способствующего минимизации межионных взаимодействий парамагнитных центров, что особо важно для моноионных магнитов. d-Металлы в окружении органических ароматических лигандов формируют d-блок, который представляет собой антенну, способную участвовать в переносе поглощенной энергии возбуждения ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов, что может приводить к усилению эмиссии 4f-металла. Молекулярные d-4f комплексы могут быть использованы в качестве исходных для получения новых функциональных соединений каркасного строения, в том числе пористых структур.

Карбоксилатные ионы (RCO_2^- ; R = алифатические или ароматические заместители) являются одними из наиболее широко используемых мостиковых лигандов для сборки моно- и полиядерных комплексов, как гомометаллических с ионами d- или f-металлов, так и гетерометаллических, содержащих одновременно ионы d- и f-металлов. Благодаря донорной способности атомов кислорода, карбоксилатные группы могут связывать до пяти ионов металлов, что способствует формированию полиядерной структуры. Возможность изменения функции карбоксилат-аниона (монодентатная или хелатная координация, образование мостика между ионами металлов), как в присутствии, так и в отсутствие дополнительных донорных молекул, позволило за последние десятилетия выделить достаточно большое количество моно- и полиядерных координационных соединений, в том числе полимерного строения, которые обладают перспективными для практического применения оптическими, магнитными и/или каталитическими свойствами.

Поиск и разработка методов синтеза d-4f гетерометаллических карбоксилатных комплексов, проявляющих практически значимые физико-химические свойства, которыми можно управлять с помощью природы ионов металлов, лигандов и способов синтеза, представляет собой одну из актуальных задач фундаментальной неорганической химии.

Цель работы: Разработка подходов к синтезу полиядерных комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f переходных металлов с карбоксилатными (анионами пивалиновой, 2-нафтойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной и 4-фенилбензойной кислот) и N-донорными лигандами, в том числе гетерометаллических d-4f соединений, изучение

особенностей их строения, химической активности, люминесцентных и магнитных свойств, и выявление корреляций «структура-свойство».

Задачи работы. В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез карбоксилатных комплексов Zn(II) и Cd(II) с 2,2-бипиридилом, с 2,2':6',2''-терпиридином, с 1,10-фенантролином и его метил- и фенил-замещенными производными, и анионами пивалиновой и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот. Изучение оптических свойств полученных соединений. Использование полученных соединений в качестве прекурсоров для получения Zn(II)-Ln(III) и Cd(II)-Ln(III) гетерометаллических комплексов (Ln = Eu, Gd, Tb).
2. Синтез гомометаллических Ln(III) и гетерометаллических Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами 4-фенилбензойной кислоты (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). Изучение магнитных и фотолюминесцентных физико-химических свойств полученных комплексов.
3. Синтез высокоспиновых Cu(II)-Ln(III) гетерометаллических комплексов с анионами карбоновых кислот (пивалиновой, бензойной, 2-нафтойной, 2-фуранкарбоновой и 1-нафтилуксусной кислот; Ln = Eu, Gd, Tb, Dy). Исследование их химической активности и магнето-химических свойств.

Методология и методы исследования:

Объектами исследования выступали гомо- и гетерометаллические карбоксилатные комплексы Zn, Cd, Cu и Ln, полученные в кристаллическом виде по оригинальным методикам. В результате проведенных исследований синтезировано 51 новое соединение. Для идентификации, установления строения и фазовой чистоты полученных соединений, исследования их оптических и магнетохимических свойств в кристаллической фазе и в растворе были применены современные физико-химические методы: ИК-НПВО и УФ-видимая спектроскопия, фотолюминесценция, элементный, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, а также измерение магнитной восприимчивости и определение квантовых выходов фотолюминесценции. Молекулярное строение 33 новых соединений установлено методом монокристалльного РСА.

Научная новизна и практическая значимость работы:

Синтезированы новые моно- и биядерные карбоксилатные комплексы Zn и Cd с ароматическими N-донорными лигандами, исследовано влияние структурных особенностей лиганда и электронной конфигурации металла на оптические и фотолюминесцентные свойства полученных комплексов, а также на их строение, химическую активность и возможность использования в качестве прекурсоров для получения гетерометаллических систем с ионами лантанидов.

Разработан метод синтеза Cd(II)-Ln(III) карбоксилатных координационных полимеров (Ln = Eu, Gd, Tb) из пивалатов соответствующих металлов.

Показано, что 1D-полимеры $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) демонстрируют термостабильность (до 350 °С), в комплексе гадолиния реализуются слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, комплекс диспрозия относится к семейству магнетиков ($U_{\text{eff}} = 5 \text{ K}$), а комплекс $[\text{Tb}(4\text{-phbz})_3]_n$ проявляет металл центрированную эмиссию с квантовым выходом 24%.

Замещение пивалатных групп и N-донорных лигандов в известных комплексах $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\mu\text{-piv})_6(\text{MeCN})_2]$ позволило получить соединения нового состава $[\text{Zn}_2\text{Ln}(4\text{-phbz})_6(\text{NO}_3)(\text{L})_2] \cdot \text{solv}_x$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$; $\text{L} = \text{py}, \text{lut}, \text{bpy}$; $\text{solv} = \text{MeCN}, \text{H}_2\text{O}$). Выявлена зависимость фотофизических свойств от строения d-блока $\{\text{Zn}(4\text{-phbz})_3\text{L}\}$ ($\text{L} = \text{py}, \text{lut}, \text{bpy}$).

Разработаны подходы к конструированию Cu(II)-Ln(III) карбоксилатных полиядерных координационных соединений молекулярного и полимерного строения ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Определено влияние исходных неорганических солей и выбора карбоновой кислоты на строение образующихся соединений.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработка методов синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов Zn(II), Cu(II), Cd(II) и Ln(III) с анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами.
2. Анализ особенностей строения и кристаллической упаковки молекул комплексов.
3. Результаты физико-химических исследований полученных комплексов.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА, исследованием образцов спектроскопическими методами (ИК, УФ и видимая области), а также исследование чистоты образцов методом порошкового рентгеноструктурного анализа, обработка результатов и их анализ.

Апробация работы. Отдельные результаты исследований представлены на XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Казань, 2014 г.); X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2014 г.); International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects” (VI Razuvaev Lectures): (г. Нижний Новгород, 2015); Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 2015); IV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2016).

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН (тема № 44.1) при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-5522.2014.3, НШ-2357.2012.3, НШ-4473.2014.3) и программ Президиума РАН.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях (рекомендуемых к опубликованию ВАК) и тезисах 6 докладов на Российских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка использованной литературы. Материал изложен на 139 страницах текста и содержит 67 рисунков, 6 схем и 18 таблиц. Список использованной литературы включает 146 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы и ее финансировании, представлены научная новизна проведенных исследований и их практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор. Проведен анализ известных к настоящему времени методов синтеза и особенностей строения гетерометаллических карбоксилатных комплексов $M(II)-Ln(III)$ ($M = Cu, Zn, Cd$; Ln – ионы редкоземельных металлов) с N -донорными ароматическими лигандами.

Глава 2. Экспериментальная часть. Приведены методики синтеза и роста кристаллов обсуждаемых в диссертационной работе соединений, данные элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также описаны приборы, используемые для проведения рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, исследований термогравиметрических, магнитных и люминесцентных свойств.

Глава 3. Обсуждение результатов.

3.1. Синтез и строение гомометаллических соединений цинка(II) и кадмия(II).

Взаимодействием карбоксилатов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ ($\{M(piv)_2\}$, $[M_3(bzo)_6(EtOH)_x]$ ($M = Zn, x = 2$; $M = Cd, x = 3$, $piv =$ пивалат, $bzo = 3,5$ -ди-*трет*-бутилбензоат) и стехиометрического количества бидентатных хелатирующих N -донорных лигандов (2,2'-бипиридином (bpy), 1,10-фенантролином ($phen$), 2,9-диметил-1,10-фенантролином ($neocup$), 4,7-дифенил-1,10-фенантролином ($batho$), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролином ($bathocup$) и 2,2';6',2"-терпиридином ($terpy$)) получена систематическая серия координационных соединений моно- и биядерного состава $[M(O_2CR)_2(L)]$ или $[M_2(O_2CR)_4(L)_2]$ (табл. 1, рис. 1). Анализ молекулярных структур полученных соединений выявил различия в их строении, связанные с увеличением ионного радиуса, координационного числа (КЧ) и длин связей от Zn^{2+} к Cd^{2+} . Координационное число $Zn(II)$ в представленной серии соединений варьируется от 4 (1) до 5 (2, 3, 4 и 6) и 6 (вторая модификация 1*, 5, 7, 8), $Cd(II)$ демонстрирует координационные числа 6 (комплексы 11 и 12) и 7 (комплексы 9, 10, 13, 14 и 15).

На примере $neocup$ и $bathocup$ показано, что наличие метильных заместителей во втором положении молекулы 1,10-фенантролина способствует образованию моноядерных комплексов 3, 4, 11, 12, что, по-видимому, связано с стерическим

эффектом в координационной сфере ионов металлов, блокирующим формирование биядерной структуры. В отсутствие метильных заместителей цинк и кадмий с 1,10-фенантролином образуют биядерные комплексы. В свою очередь, увеличение дентатности лиганда, на примере *terpy*, способствует формированию моноядерных молекул (соединения **6** и **14**).

Пивалатные комплексы цинка(II) с *Bpy* и *Batho* имеют моноядерную структуру, их аналоги с ионом кадмия(II) являются биядерными. По результатам квантово-химических расчётов показано, что энергии стабилизации димеров близки для соединений обоих ионов металлов металлов (9–15 ккал/моль), но изучение поверхности потенциальной энергии в области диссоциации димеров показывает, что формирование димеров из двух моноядерных кадмиевых комплексов протекает безбарьерно и сопровождается выигрышем в энергии в 14.1 ккал/моль, что объясняет существование наблюдаемых в эксперименте димеров кадмия. Для цинка расчеты выявили наличие интермедиатов на пути их ассоциации, т.е. процесс димеризации комплексов должен сопровождаться преодолением энергетических затрат, что объясняет отсутствие биядерных пивалатных комплексов цинка с *bpy* и *batho*.

Табл. 1. Комплексы Zn и Cd, полученные в данной работе и структурно охарактеризованные (*n* – ядерность комплекса, КО – состав ближайшего координационного окружения атома металла, ФЛ – факт измерения фотолюминесцентных свойств)

| L | Zn ²⁺ | | | | Cd ²⁺ | | | |
|-----------------|------------------------|---|-----------------------------------|----|------------------|---|---------------------------------|----|
| | № | n | КО | ФЛ | № | n | КО | ФЛ |
| | piv⁻ | | | | | | | |
| <i>bpy</i> | 1 | 1 | ZnN ₂ O _{2/4} | + | 9 | 2 | CdN ₂ O ₅ | + |
| <i>phen</i> | 2 | 2 | ZnN ₂ O ₃ | + | 10 | 2 | CdN ₂ O ₅ | + |
| <i>neocup</i> | 3 | 1 | ZnN ₂ O ₃ | + | 11 | 1 | CdN ₂ O ₄ | + |
| <i>bathocup</i> | 4 | 1 | ZnN ₂ O ₃ | + | 12 | 1 | CdN ₂ O ₄ | + |
| <i>batho</i> | 5 | 1 | ZnN ₂ O ₄ | + | 13 | 2 | CdN ₂ O ₅ | + |
| <i>terpy</i> | 6 | 1 | ZnN ₃ O ₂ | + | 14 | 1 | CdN ₃ O ₄ | + |
| | bzo⁻ | | | | | | | |
| <i>phen</i> | 7 | 1 | ZnN ₂ O ₄ | - | - | - | - | - |
| <i>batho</i> | 8 | 1 | ZnN ₂ O ₄ | - | 15 | 1 | CdN ₂ O ₅ | - |

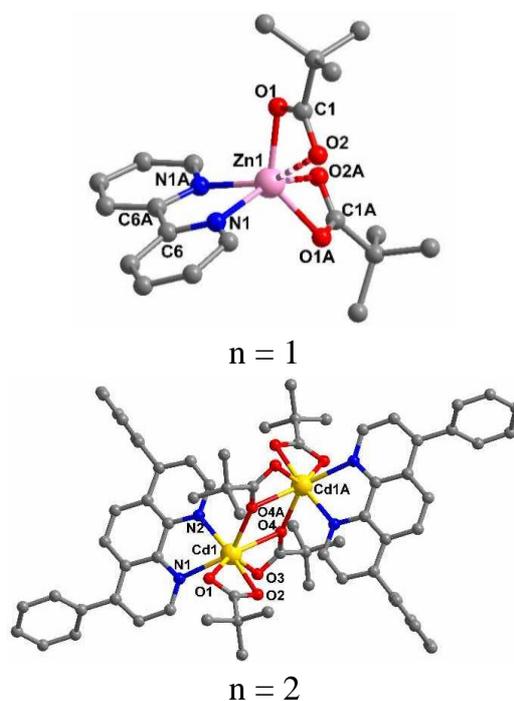


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **1** (*n* = 1) и **13** (*n* = 2)

3.2. Синтез и строение гомо- и гетерометаллических (Ln^{III}, Zn^{II}-Ln^{III} и Cd^{II}-Ln^{III}) соединений лантанидов(III).

Использование комплексов цинка(II) с *bpy* и *phen* в реакциях с нитратами лантанидов привело к выделению ранее известных Zn-Ln молекулярных комплексов [10].

Замещением пивалатных групп в [Zn₂Ln(NO₃)(μ-*piv*)₆(MeCN)₂] (Ln = Eu, Gd, Tb) на анионы 4-фенилбензойной кислоты в присутствии пиридина или 2,2'-бипиридила

в растворе ацетонитрила выделены кристаллы соединений $[Zn_2Eu(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2]$ (**16·Eu**, выход - 32%) и $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(bpy)_2]$ (**17·Ln**, Ln = Gd, Tb, выходы - 65-71%). Для оптимизации выхода и обеспечения возможности получения Zn_2Ln -аналогов с другими ионами лантанидов(III) была изучена обменная реакция нитратов металлов с 4-фенилбензойной кислотой в присутствии пиридина. Этот подход позволил выделить соединения состава $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2] \cdot xMeCN$ ($x = 0$; Ln = Eu (**16·Eu**) и $x = 2$; Ln = Eu, Gd, Tb (**16*·Ln**)) с выходами 40-61%. Аналогичная реакция с 2,3-лутидином (lut) также привела к образованию соединения $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(lut)_2] \cdot 2.75MeCN \cdot H_2O$ (**18·Eu**) с выходом 41%.

Комплексы **16·Ln**, **16*·Ln**, **17·Ln** и **18·Eu** имеют строение, характерное для трехъядерных Zn-Ln карбоксилатных соединений (рис. 2а). Металлокарбоксилатный остов этих соединений состоит из двух периферийных ионов цинка(II) и центрального иона лантанида(III), связанных между собой мостиковыми карбоксилатными группами. Каждый ион цинка(II) связывает по одной молекуле N-донорного лиганда. При переходе от пиридин-содержащих соединений **16·Eu** и **16·Eu*** к комплексу с 2,2'-бипиридилем, **17·Eu**, наблюдается увеличение угла Zn-Eu-Zn с 131.9° (для **16·Eu***) и 138.0° (для **16·Eu**) до 167.8° (для **17·Eu**). Остальные геометрические параметры для **17·Eu** близки к соответствующим значениям для **16·Eu** и **16·Eu***. Ранее было показано, что для комплексов $[Zn_2Eu(NO_3)(\mu-piv)_6(L)_2]$ (L = MeCN, lut, bpy) угол Zn-Eu-Zn меняется не столь значительно, от 138.6° до 148.5° [10], в текущем случае наблюдаемый эффект определяется стерическими взаимодействиями между координированными молекулами bpy и анионами 4-phbz в структуре комплекса.

Как показал анализ литературных данных, задача получения гетерометаллических карбоксилатных соединений Cd-Ln является достаточно непростой и в литературе описано лишь несколько примеров таких соединений (см. более подробную информацию в литобзоре диссертации). С учетом этого факта, представляется закономерным, что в реакции пивалата кадмия, нитрата гадолиния, 1,10-фенантролина и пивалиновой кислоты в среде ацетонитрила нам удалось выделить только кристаллы моноядерного комплекса гадолиния(III) - $[Gd(piv)_3(H_2O)_3] \cdot 2Hpiv$.

Замена нитрата лантанида на пивалат привела к выделению гетерометаллических соединений состава $[LnCd_2(piv)_7(H_2O)_2]_n \cdot MeCN$ (**19·Ln**, Ln = Eu, Gd, Tb) с выходами в 71-86%. Эта серия соединений является первым примером карбоксилатных гетерометаллических кадмий-лантанидных комплексов, полученных без использования сольвотермального метода синтеза.

В кристалле соединения **19·Eu** трехъядерные фрагменты $\{CdEuCd\}$ связаны друг с другом через хелатно-мостиковые карбоксилатные группы в полимерные цепи (рис. 2б). Строение трехъядерного фрагмента $\{CdEuCd\}$ аналогично для цинк- и кадмий-лантанидных трехъядерных карбоксилатных комплексов, пары ионов гетерометаллов связаны одной мостиковой и двумя хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами.

Изучение химической активности комплексов $19 \cdot \text{Ln}$ в реакциях с хелатирующими N-донорными лигандами, такими как bpy и phen, показало, что они претерпевают деструкцию с образованием новых и известных гомометаллических соединений ($[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{phen})_2]$, $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{bpy})_2]$ (**9**), $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (**10**)).

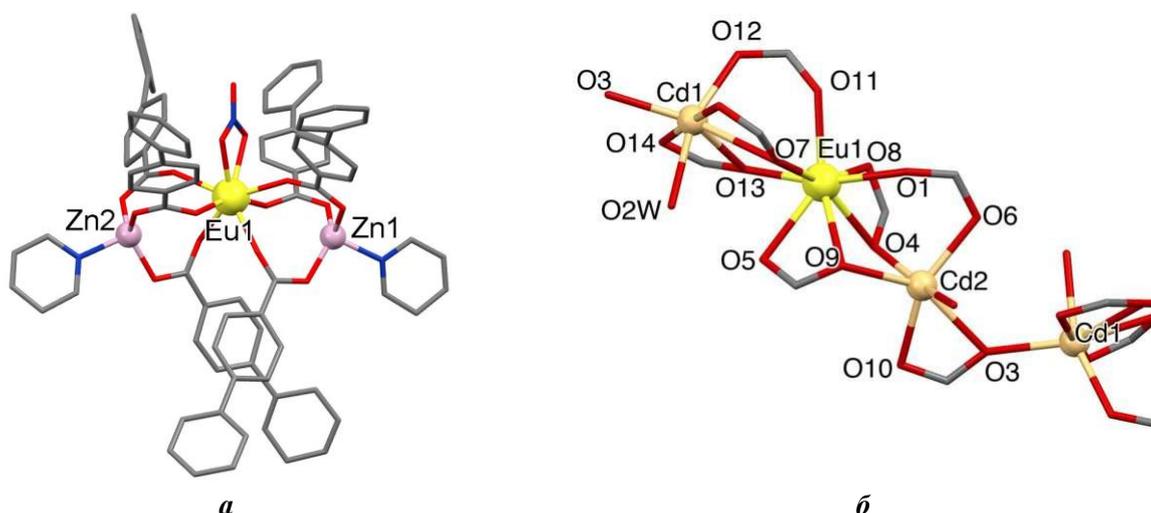


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $16 \cdot \text{Eu}$ (*a*, атомы водорода не показаны) и фрагмент полимерной цепи $19 \cdot \text{Eu}$ (*б*, атомы водорода и *трет*-бутильные группы не показаны).

Замещением карбоксилат-анионов в $[\text{EuCd}_2(\text{Piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($19 \cdot \text{Eu}$) на ароматические анионы 4-phbz^- в условиях сольвотермального синтеза привело к выделению гомометаллического координационного полимера $[\text{Eu}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($20 \cdot \text{Eu}$). В $20 \cdot \text{Eu}$ ионы $\text{Eu}(\text{III})$ связаны ароматическими карбоксилатными мостиками в цепь (рис. 3). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований образуются в растворе в течение двух месяцев. Сложность эксперимента, малый выход и долгая кристаллизация соединения стали причинами, по которым мы были вынуждены попытаться модифицировать методику получения данного соединения. На основе строения и состава целевого продукта был разработан метод получения данного соединения из ацетата европия(III) с практически количественным выходом. Полимеры $20 \cdot \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) с выходами 71-86% образуются в реакции стехиометрических количеств шестиводного ацетата $\text{Ln}(\text{III})$ с 4-бифенилкарбоновой кислотой в среде кипящего *o*-ксилола. Соединения $20 \cdot \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}$) с выходом 48-63% получены в реакции гексаводного нитрата $\text{Ln}(\text{III})$ с калиевой солью 4-бифенилкарбоновой кислоты в среде ацетонитрила. В качестве основания в этой реакции можно также использовать NEt_3 , что приводит к образованию чистых

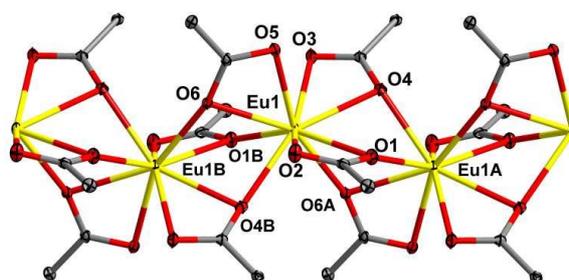


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи комплекса $[\text{Eu}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($20 \cdot \text{Eu}$) (фенильные фрагменты не показаны).

целевых продуктов (по данным РФА и элементного анализа), однако с меньшим выходом (30% для **20·Gd**).

Для **20·Eu** изучена термическая стабильность. В инертной атмосфере вещество плавится при $t_m = 297\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_m = 43.3\text{ кДж/моль}$), а медленное охлаждение приводит к повторной кристаллизации образца. На воздухе **20·Eu** начинает плавиться при $230\text{ }^\circ\text{C}$, частично разлагаясь, что может быть вызвано процессами окисления.

3.3. Гетерометаллические соединения меди(II) с лантанидами(III).

Соединение $[\text{Cu}_2\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ (**21·Gd**) получено в результате реакции нитратов меди(II) и гадолиния(III) с пивалиновой кислотой в среде ацетонитрила и с добавлением этанольного раствора NaOH с выходом 26%. Недостаток такой методики синтеза в образовании второго продукта обменной реакции – нитрата натрия, очистка от которого перекристаллизацией из полярных растворителей (MeCN, EtOH) сопровождается потерями целевого продукта. Нам удалось получить чистые (согласно данным РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа) соединения **21·Ln** (Ln = Gd, Eu, Tb, Dy) путем спекания пивалатов меди(II) и лантанида(III) в *o*-ксилоле при нагревании до $180\text{ }^\circ\text{C}$ (до полного удаления растворителя) с последующей перекристаллизацией из этанола (выходы 48-54%).

Структуру соединения **21·Ln** можно представить, как два треугольника $\text{Cu}_2\text{Gd}(\mu_3\text{-OH})$ с общей стороной Cu_2 , в которых пары атомов гетерометаллов связаны одной или двумя мостиковыми карбоксилатными и одной гидроксо-группой (рис. 4).

Варьируя соотношением реагентов в вышеупомянутом синтезе комплекса **21·Gd** нам удалось выделить новое гетерометаллическое соединение $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ (**22·Gd**). Исходя из состава **22·Gd** подобрано оптимальное соотношение исходных реагентов (выход 34%). Препятствием для выделения чистой фазы **22·Gd** в этом синтезе является одновременная

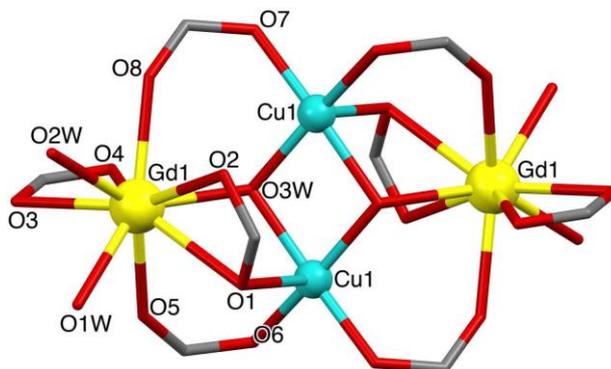


Рис. 4. Строение соединения **21·Gd** (трет-бутильные группы, сольватные молекулы этанола и атомы водорода не приведены).

кристаллизация второго продукта – нитрата натрия. С целью уменьшения количества образующегося NaNO_3 при выделении кристаллов **22·Ln** (Ln = Eu, Gd, Dy, Tb) мы использовали пивалат меди(II) вместо нитрата меди(II), что также позволило повысить выход продуктов реакций (выходы составили 50-60%).

Форма металлического каркаса **22·Gd** может быть описана как полый цилиндр, который сформирован чередующимися $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Gd}_3\}$ треугольными фрагментами (рис. ба), связанными между собой гидроксо- и карбоксилатными мостиками. Один из атомов Cu связан с треугольным фрагментом $\{\text{Gd}_3\}$ тремя OH-группами, в результате формируется кубаноподобный фрагмент.

Внутренняя полость комплекса **22·Gd** сформирована атомами меди и кислорода ОН-групп. Эта полость закрыта с обеих сторон двумя NO₃-анионами (Рис. 6б), каждый из которых образует 6 Н-связей с атомами водорода ОН-групп катионной части комплекса, при этом полость ($h = 6.7 \text{ \AA}$, $d_{\text{окр}} = 5.2 \text{ \AA}$) остается свободной.

В реакции пивалата меди(II) и нитрата гольмия(III) в щелочной среде (условия синтеза аналогичны получению **22·Gd**) с последующей перекристаллизацией продукта реакции из ацетона были получены кристаллы нового соединения [Cu₁₀Ho₉(piv)₂₃(μ₃-OH)₂₂(H₂O)₄]²⁺·2(NO₃⁻)·3Me₂CO·EtOH (**23·Ho**). Выход составил ~3%.

Соединение **23·Ho** имеет металлоостов, аналогичный соединению **22·Ln**, но два рядом расположенных (в одном треугольном Ho₃-фрагменте) атома гольмия(III) через одну μ₃-ОН и две μ₂-карбоксилатных группы связывают один атом меди(II), достраивая металлоостов молекулы до Cu₁₀Ho₉ (рис. 6в). Таким образом формируется еще один треугольный фрагмент CuHo₂. Этот результат показывает возможность наращивания металлоостова 18-ядерных молекул за счет присоединения дополнительного атома металла.

В результате попытки замещения атомов меди на атомы других d-металлов при взаимодействии комплекса **22·Ln** (Ln = Gd, Tb) с CoCl₂·6H₂O или ZnCl₂ были получены кристаллы общей формулы [Cu₉Ln₉(piv)₂₁(OH)₂₁(H₂O)(EtOH)₅Cl]²⁺·2(NO₃⁻) (**24·Ln**, Ln = Gd, Tb, выходы 5-54%), ионы цинка и кобальта в состав этих соединений не вошли, что подтверждено данными анализа на металлы атомно-адсорбционным методом.

Строение комплексов **24·Ln** (Ln = Gd, Tb) близко к вышеописанному **22**, однако основное отличие состоит в том, что в центральной полости располагается атом хлора Cl1, который выступает в качестве μ₃-мостикового лиганда, соединяющего три иона меди (рис. 6г).

На примере комплекса [Cu₉Gd₉(2-naph)₂₁(H₂O)₆(OH)₂₁Cl]⁺·2NO₃⁻·18H₂O (**25**) было показано, что комплексы с 18-ядерным металлоостовом могут быть получены и с 2-нафтоат анионом (2-naph⁻). Соединение **25** было выделено в реакции CuCl₂·2H₂O, Gd(NO₃)₃·6H₂O и 2-нафтойной кислотой в щелочной среде с выходом ~8%. По данным РСА строение металлогидрокарбоксилатного остова комплекса **25** близко к вышеописанному для **24**.

Замена нитрата европия(III) на трифлат европия(III) в реакции взаимодействия с пивалатом меди(II) в щелочной среде (MeCN/EtOH) приводит к образованию нового соединения [EuCu₂(piv)₇(H₂O)₂]_n·1.5_nC₂H₅OH (**26**, рис. 5). Выход составил ~31%.

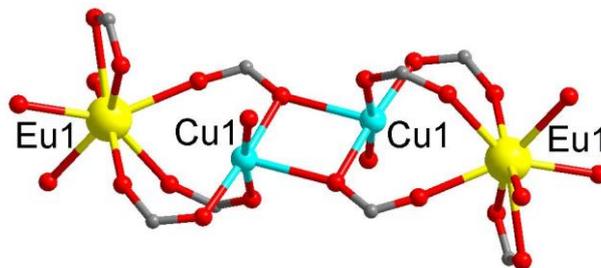


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки полимеров и **26** (б) (трет-бутильные заместители и атомы водорода не приведены).

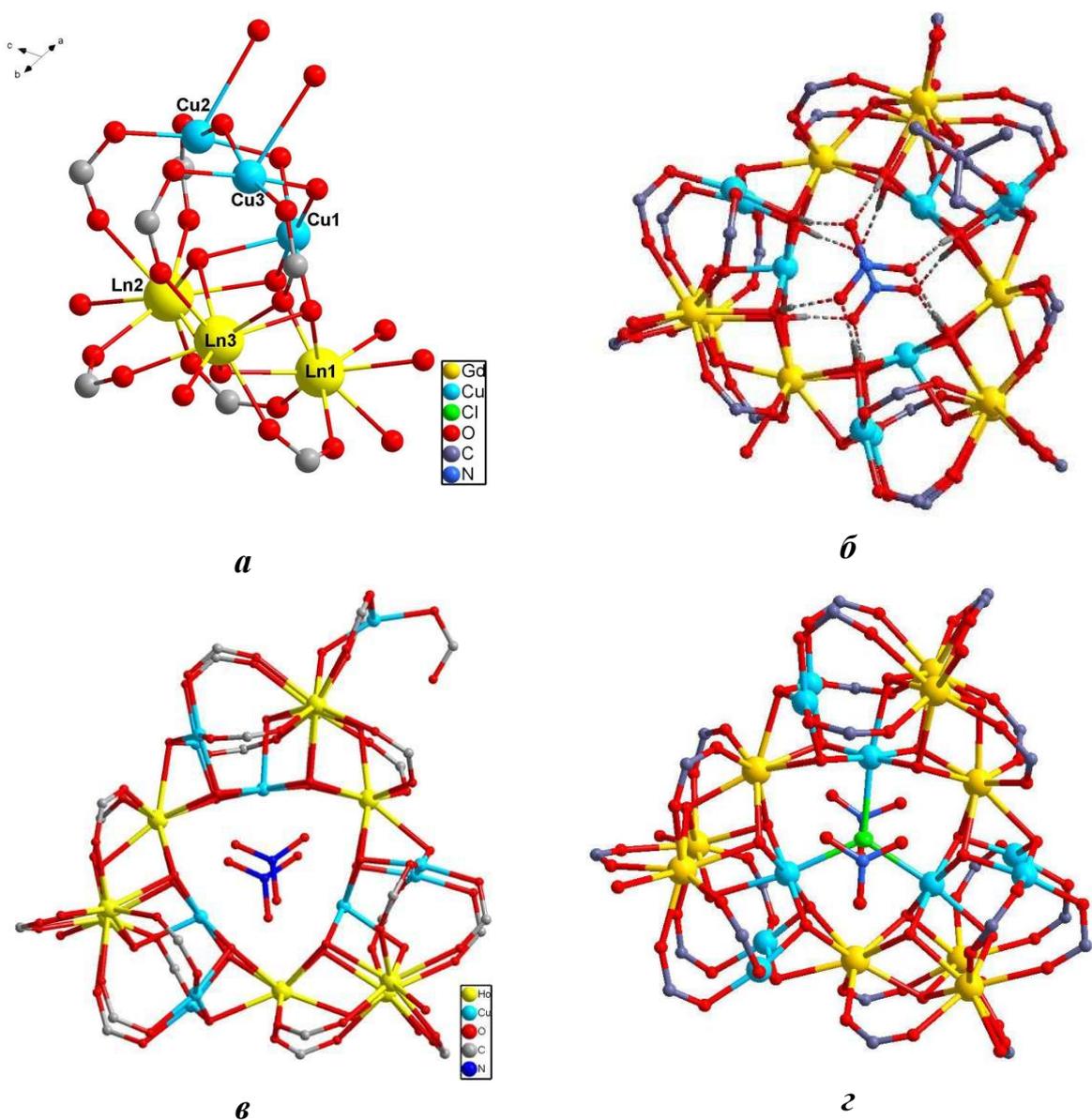


Рис. 5. Строение $\{Cu_3\}$ и $\{Gd_3\}$ фрагментов (*a*), формирующих структуру соединений $22 \cdot Gd$ (*б*), $23 \cdot Ho$ (*в*), $24 \cdot Gd$ (*г*) (*трет*-бутильные группы карбоксилатных лигандов, сольватные молекулы и атомы водорода не приведены).

Соединение **26** представляет собой 1D полимер, в котором в качестве элементарного звена можно выделить линейные трехъядерные фрагменты $\{Cu_2Eu(piv)_7(H_2O)_2\}$ (такое строение типично и для молекулярных комплексов, стабилизированных N-донорными лигандами), состоящие из двух ионов меди(II) и одного центрального иона европия(III), попарно связанных между собой шестью карбоксилатными мостиками (рис. 6б). Атом Eu1 находится в окружении шести атомов кислорода шести мостиковых карбоксилатных групп и двух атомов кислорода хелатно координированной пивалатной группы. Связывание трехъядерных

фрагментов $\{Cu_2Eu\}$ в 1D полимерную цепь происходит через атом кислорода мостиковой карбоксилатной группы соседнего фрагмента.

Кристаллы соединения **26**, находящиеся под слоем маточного раствора, подвержены постепенному разрушению (со временем наблюдалась потеря

кристалличности вещества и переход синих кристаллов в голубой порошок) при длительном контакте раствора с воздухом. Мы предположили, что это может быть связано с взаимодействием комплекса с CO_2 воздуха и генерацией карбонат-анионов, которые могут входить в состав комплекса с разрушением полимера **26**. Выделить кристаллы при перекристаллизации порошка нам не удалось. Мы смоделировали такой процесс аналогичной реакцией, где в качестве среды проведения реакции использовали этанол, иона лантанида – гадолиний. При длительном выдерживании реакционной смеси на воздухе были выделены кристаллы комплекса $[\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6(\text{piv})_{10}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+} \cdot (\text{CO}_3^{2-})(\text{piv}^-)(\text{Otf}^-)(\text{H}\text{piv}) \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$ (**27**, количество молекул воды и спирта из данных РСА уточнить не удалось вследствие их разупорядоченности). Выход составил ~3%.

Металлоостов **27** имеет псевдокубическую O_h симметрию, в которой шесть атомов Gd(III) находятся в вершинах правильного октаэдра, а двенадцать атомов Cu(II) расположены в центре каждого из 12 ребер октаэдра (как показано на рис. 7а). Полиэдр, образованный 12 атомами меди, может быть описан как кубический тетрадекаэдр, содержащий восемь треугольных и шесть плоскочватратных граней, закрытый со сторон шести квадратных граней шестью атомами Gd(III) , образуя при этом кубоктаэдрический металлоостов. $\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6$ металлокаркас скреплен 24 мостиковыми $\mu_3\text{-OH}$ группами, каждая из которых связана с одним Gd и двумя Cu , при этом каждый $\text{Gd}(\mu_3\text{-OH})_4$ фрагмент имеет форму квадратной пирамиды с атомами O в ее основании, а в фрагменте $\text{Cu}(\mu_3\text{-OH})_4$ атомы O расположены в вершинах квадрата, центрированного атомом меди. Металлокаркас окружают десять пивалатных групп и семь атомов кислорода принадлежащих OH -группами или молекулам воды. Четыре из десяти пивалатных групп выступают в роли моста $\mu_2\text{-O, O'}$ между атомами Gd и Cu , остальные шесть координированы хелатно, по одной на каждом атоме гадолиния.

В центре металлокаркаса $\{\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6\}$ располагается разупорядоченный по двум позициям дианион CO_3^{2-} , который координирован близлежащими атомами меди (рис. 7б). Наблюдаемое встраивание CO_3^{2-} дианиона в полость металлоостова $\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6$ -молекулы с образованием координационных связей с атомами Cu подобно тому, что наблюдалось для анионов ClO_4^- или NO_3^- в ранее известных $\{\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6\}$ карбоксилатных соединениях (см. Литобзор диссертации).

Влияние природы заместителя при карбоксилатной группе на состав и строение Cu-Ln комплексов мы изучили на примере 2-фуранкарбоновой, 1-нафтилуксусной и бензойной карбоновых кислот. Выше уже упоминалось, что соединения **21·Ln** и **22·Ln** могут быть получены с использованием нитратов металлов. В процессе их синтеза в качестве побочного продукта образуются нитраты щелочных металлов. Очистка от нитратных примесей приводит к значительным потерям целевого продукта. Чтобы снизить количество выделяемого NaNO_3 мы предприняли попытку использования в синтезе продукт реакции нитратов металлов, меди и лантанида, с щелочью (вместо щелочного раствора нитратов металлов). При взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с NaOH в среде MeCN/EtOH образовывался коричневый осадок. Мы предполагаем, что этот осадок является смесью соединений, в состав которых входят

ОН- и NO₃-группы. В результате реакций такой смеси с 2-фуранкарбоновой, 1-нафтилуксусной и бензойной карбоновыми кислотами (Cu : Gd : NaOH : RCOOH = 1 : 1 : 4.3 : 2.35) были выделены биядерные соединения [Cu₂(fur)₄(MeCN)₂]·2MeCN (**28**, с выходом 11%) и [Cu₂(NaphAc)₄(MeCN)₂]·2MeCN (**29**, с выходом 24%), и полиядерный комплекс [Cu₃₆Gd₂₄(μ-OH)₁₂(μ₃-OH)₆₀(PhCO₂)₆₀(NO₃)₆(MeCN)₂(H₂O)₁₀]·6(NO₃⁻)·7MeCN (**30**, с выходом 18%), соответственно.

Соединения **28** и **29** имеют строение типа «китайский фонарик», типичное для тетракарбоксилатных комплексов меди(II).

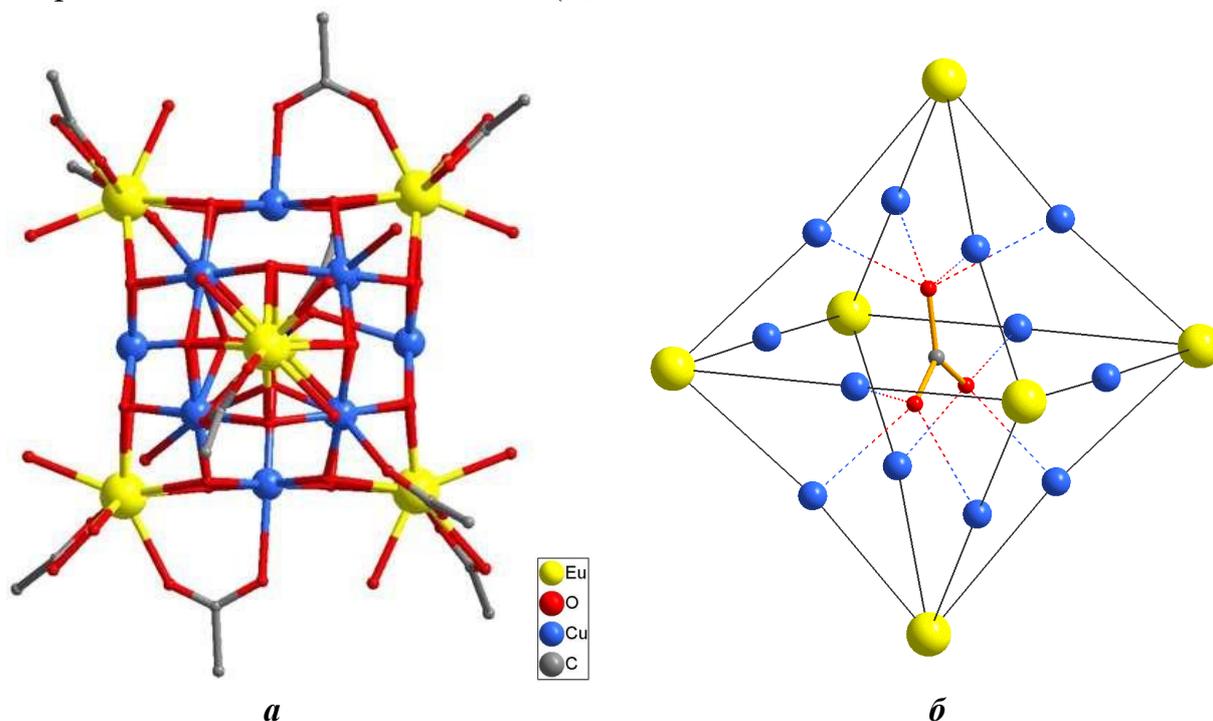


Рис. 7. *a* – Молекулярная структура соединения **27** (атомы водорода, метильные заместители в карбоксилатных группах и сольватные молекулы не показаны). *б* – Фрагмент комплекса **27**, демонстрирующий координацию дианиона CO₃²⁻.

Молекулярное строение комплекса **30** аналогично строению ранее описанного соединения {Cu₃₆Gd₂₄} (**31**) [11]: циклическая структура (рис. 8*a,б*) состоит из чередующихся фрагментов {Dy₄(OH)₄} и {Cu₆(OH)₈(NO₃)}, связанных ОН- и карбоксилатными мостиковыми группами. Главное отличие полученной структуры комплекса от известной **31** заключается в кристаллической упаковке. **30** кристаллизуется в пространственной группе *Pbca*, **31** - *P-1*, металлоциклы в **31** расположены компланарно относительно друг друга, а в **30** металлоциклы расположены в кристалле под углом около 80° (рис. 8*в,г*).

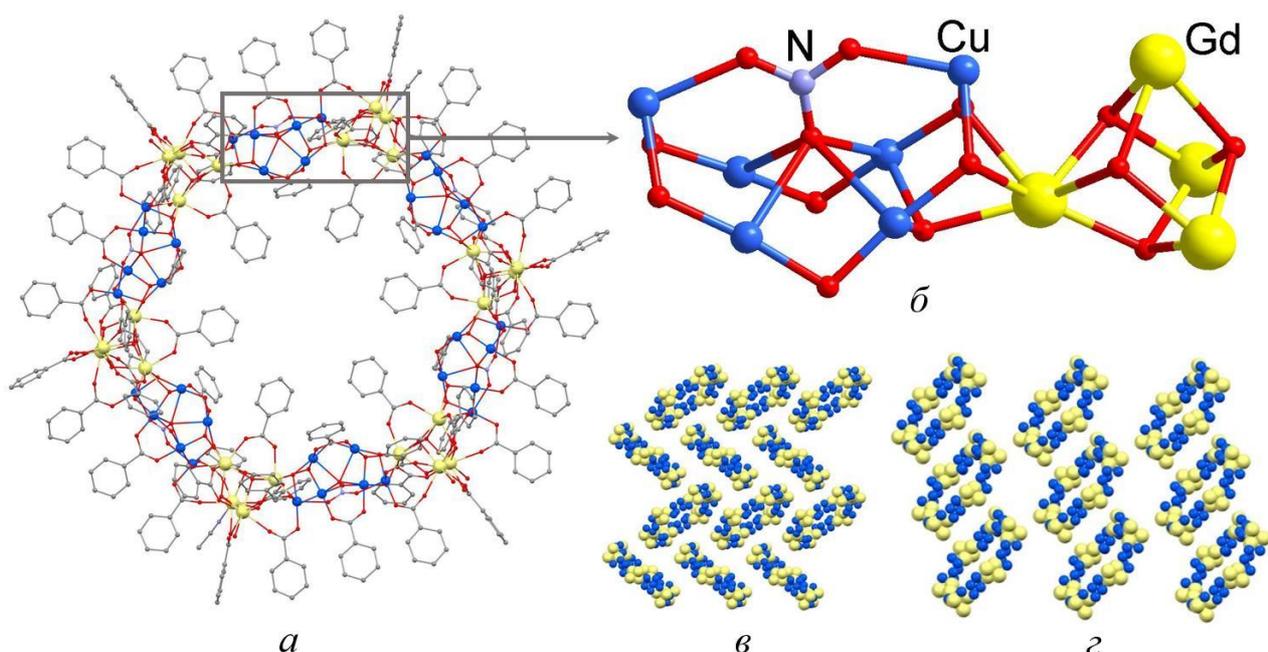


Рис. 8. Молекулярная структура соединения **30** (*a*, атомы водорода и сольватные молекулы не приведены), фрагменты металлостова **30** (*б*, показаны атомы металлов, NO₃-группа и мостиковые атомы O) и кристаллической упаковки соединений **30** (*в*) и **31** (*г*) (показаны только атомы металлов).

Помимо обозначенных путей синтеза Cu-Ln комплексов имеется еще возможность введения мостикового N-донорного лиганда, что продемонстрировано реакцией пивалата меди и нитрата гадолиния с пиразином (pyz) в MeCN, из которой был выделен кристаллический продукт состава [Cu₃Gd₂(piv)₈(NO₃)₄(pyz)₃]_n (**32**) с выходом ~16%.

По данным РСА соединение **32** представляет собой 3D-координационный полимер, элементарным звеном которого являются пентаядерные фрагменты {Cu₃Gd₂}, в которых ионы металлов связаны мостиковыми карбоксилатными группами (рис. 9). Пентаядерные фрагменты представляют собой два биядерных CuGd-фрагмента со схожей геометрией связанных друг с другом через один атом меди. Шесть координированных молекул пиразина связывают пентаядерный фрагмент с шестью соседними Cu₃Gd₂-фрагментами.

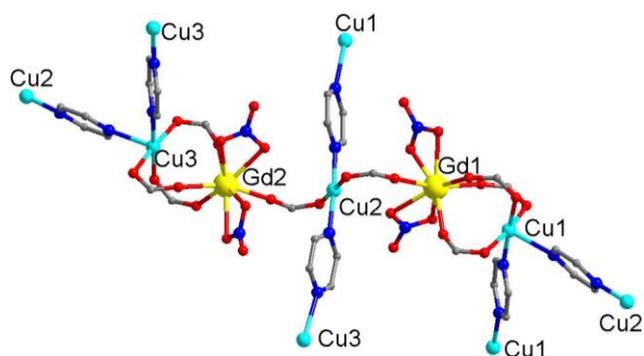


Рис. 9. Фрагмент кристаллической упаковки полимеров **32** (*трет*-бутильные заместители и атомы водорода не приведены).

На основании литературных и полученных данных можно заключить, что в качестве наиболее часто повторяющихся фрагментов в карбоксилатных соединениях выступают биядерные CuLn(O₂CR)_{3/4} и трехъядерные Cu₂Ln(O₂CR)_{6/8}, которые являются основой для построения соединений большей ядерности и полимеров. Нарращивание металлостова карбоксилатных Cu-Ln комплексов может

осуществляться за счет введения дополнительных полидентатных лигандов, в особенности ОН-групп, компактных и способных связывать в малом объеме до 3 атомов металла различной природы. «Настройка» геометрии металлоостова представляет собой особую многопараметровую задачу, включающую выбор растворителя для проведения реакции, источника ОН-групп, присутствия N-донорных лигандов, соотношения ионов металлов Cu : Ln. Так же было показано влияние присутствия NO₃-групп в реакционной смеси в качестве структурообразующего внешнесферного лиганда или темплата, без которого невозможно образование 18-ядерных Cu-Ln комплексов цилиндрического строения. На примере пивалиновой, бензойной и 1-нафтойной кислот показано влияние заместителя при карбоксилатной группе на строение формирующихся полиядерных Cu-Ln соединений.

3.4. Фотофизические свойства полученных соединений

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований фотофизических свойств карбоксилатных комплексов цинка и кадмия с bpy, phen, neocup, bathocup, batho, terpy, Cd₂Ln пивалатных 1D полимеров, а так гомо- и гетерометаллических комплексов лантанидов с анионом 4-фенилбензойной кислоты.

3.4.1. Фотолюминесцентные свойства комплексов Zn и Cd с хелатирующими лигандами

Сравнение электронных спектров поглощения в УФ-видимой области растворов (MeCN, C = 5·10⁻⁵ M) исследуемых лигандов (bpy, phen, neocup, bathocup, batho, terpy) и полученных в рамках исследования карбоксилатных комплексов цинка(II) и кадмия(II) выявило наличие батохромных сдвигов, наиболее выраженных для комплексов цинка(II). На основании анализа совокупности структурных (РСА) и спектральных (¹H и ¹³C ЯМР) данных показано, что полная диссоциация молекул комплексов при взаимодействии с молекулами растворителя не наблюдается. Наличие широких полос поглощения в электронных спектрах свободных лигандов и их комплексов обусловлено π-π* и n-π* переходами в ароматических лигандах. Исследования спектров люминесценции (твердые образцы, комнатная температура) лигандов и комплексов на их основе показали, что максимумы полос возбуждения лигандов и соответствующих комплексов близки и в некоторых случаях совпадают. Комплексообразование лиганда ионами цинка(II) и кадмия(II) приводит к сдвигу полос лиганд-центрированной люминесценции в синюю область спектра.

3.4.2. Фотолюминесцентные свойства комплексов [LnCd₂(Piv)₇(H₂O)₂]_n·MeCN (19·Ln, Ln = Eu, Tb)

Для 19·Ln (Ln = Eu, Tb) были изучены фотолюминесцентные свойства твердых образцов при комнатной температуре. Для них наблюдается достаточно интенсивная люминесценция в красной и зеленой областях спектра при прямом возбуждении иона лантаноида(III). Наличие только узких полос в спектрах возбуждения обоих комплексов, связанных с переходами ионов металлов в состояния с большей энергией, говорит об отсутствии во внутренней координационной сфере Ln³⁺ лигандов,

способных к эффективному поглощению возбуждающей энергии и её дальнейшей передаче к иону лантаноида(III). Этот вывод полностью соответствует структурным данным. Время жизни возбуждённого состояния ионов европия(III) и тербия(III) достаточно велико (табл. 2), что может быть связано с малым возмущением локального поля иона.

Табл. 2. Фотофизические параметры комплексов **19·Eu** и **19·Tb** : время жизни (τ), излучательная (A_{rad}) и безызлучательная (A_{nrad}) скорости релаксации, внутренний квантовый выход ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$).

| Комплекс | $\tau, \mu\text{s}$ | $A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$ | $A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$ | $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}, \%$ |
|--------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 19·Eu | 1600 | 349 | 276 | 56 |
| 19·Tb | 2100 | - | - | - |

3.4.3. Фотофизические свойства комплексов $\text{Ln}(\text{4-phbz})_3]_n$ (**20·Ln**; Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) и $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{4-phbz})_6(\text{NO}_3)(\text{L})_2] \cdot x\text{Solv}$ (L = py (**16·Ln**), lut (**18·Eu**), bpy (**17·Ln**); Ln = Eu, Gd, Tb)

Для твердых образцов **20·Ln** (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho), **16·Ln** (Ln = Eu, Gd, Tb), **17·Ln** (Ln = Eu, Gd, Tb) и **18·Eu** были изучены фотолюминесцентные свойства при комнатной температуре и спектры фосфоресценции при температуре 77 К.

Энергии триплетных уровней (E_T) карбоксилатного лиганда, 4-фенилбензоат аниона, в составе комплекса **20·Gd** и d-блоков $\{\text{Zn}(\text{4-phbz})_3\text{py}\}$ и $\{\text{Zn}(\text{4-phbz})_3\text{bpy}\}$ в составе комплексов **16·Ln** и **17·Ln** были определены из спектров фосфоресценции образцов **20·Gd**, **16·Gd** и **17·Gd**. E_T для 4-фенилбензоат аниона соответствует 22500 см^{-1} , а E_T d-блока, в состав которого входят атом цинка(II), 4-фенилбензоат анион и пиридин, равна 22700 см^{-1} . E_T d-блока комплекса **17·Gd** (22200 см^{-1}) может определяться как анионом 4-фенилбензойной кислоты ($E_T = 22500 \text{ см}^{-1}$), так и молекулой 2,2'-бипиридила ($E_T = 23500 \text{ см}^{-1}$). Значения $\Delta E(T_1-^5D_J)$ для аниона 4-phbz и d-блоков $\{\text{Zn}(\text{4-phbz})_3\text{py}\}$ и $\{\text{Zn}(\text{4-phbz})_3\text{bpy}\}$ лежат в предпочтительном диапазоне для сенсбилизации эмиссии ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Спектры люминесценции комплексов Eu^{3+} - **16·Eu**, **17·Eu**, **18·Eu**, **20·Eu** - содержат узкие полосы на длинах волн 580, 593, 616-618, 651-653, 700 нм, которые соответствуют электронным переходам $^5D_0-^7F_J$ ($J=0-4$) иона европия(III) (рис. 10а). Наиболее интенсивная полоса относится к гиперчувствительному переходу $^5D_0-^7F_2$. Особенности электронного строения иона европия(III) позволяют использовать спектроскопические данные (наличие и мультиплетность пиков, соответствующих определенным переходам) для установления симметрии его ближайшего координационного окружения (табл. 3). Причины частичного несоответствия обсуждаются в тексте диссертации.

Табл. 3. Группы симметрии координационного окружения иона Eu^{3+} , определенные на основе спектроскопических данных ($\Gamma_{\text{Слюм}}$) и на основе данных РСА ($\Gamma_{\text{РСА}}$).

| Комплекс | 16·Eu | 17·Eu | 18·Eu | 19·Eu | 20·Eu |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\Gamma_{\text{Слюм}}$ | C_{2v} | S_4 | C_{2v} | C_{2v} | C_{2v} |
| $\Gamma_{\text{РСА}}$ | C_{2v} | D_{2d} | D_{2d} | C_{2v} | C_s |

Спектры эмиссии комплексов Tb^{III} (**16·Tb**, **17·Tb**, **20·Tb**) содержат полосы на длинах волн 490-491, 546-547, 587-588, 621 нм, связанные с переходами ⁵D₄-⁷F_J (J=6-3) иона тербия(III) и слабую полосу ⁵D₄-⁷F₂ перехода. Наиболее интенсивная полоса соответствует ⁵D₄-⁷F₅ переходу.

На основе зарегистрированных спектров люминесценции для соединений **16·Eu**, **18·Eu**, **17·Eu**, **16·Tb**, **17·Tb**, **20·Eu**, **20·Tb** были получены диаграммы цветности эмиссии (рис. 10б). Координаты цветности комплексов Eu смещаются в более красную область в ряду: **18·Eu**, **17·Eu**, **16·Eu**, **20·Eu**. Комплексы Tb имеют эмиссию в зеленой области видимого спектра, при этом координаты цветности комплекса **20·Tb** смещены в более синюю область относительно **16·Tb** и **17·Tb**.

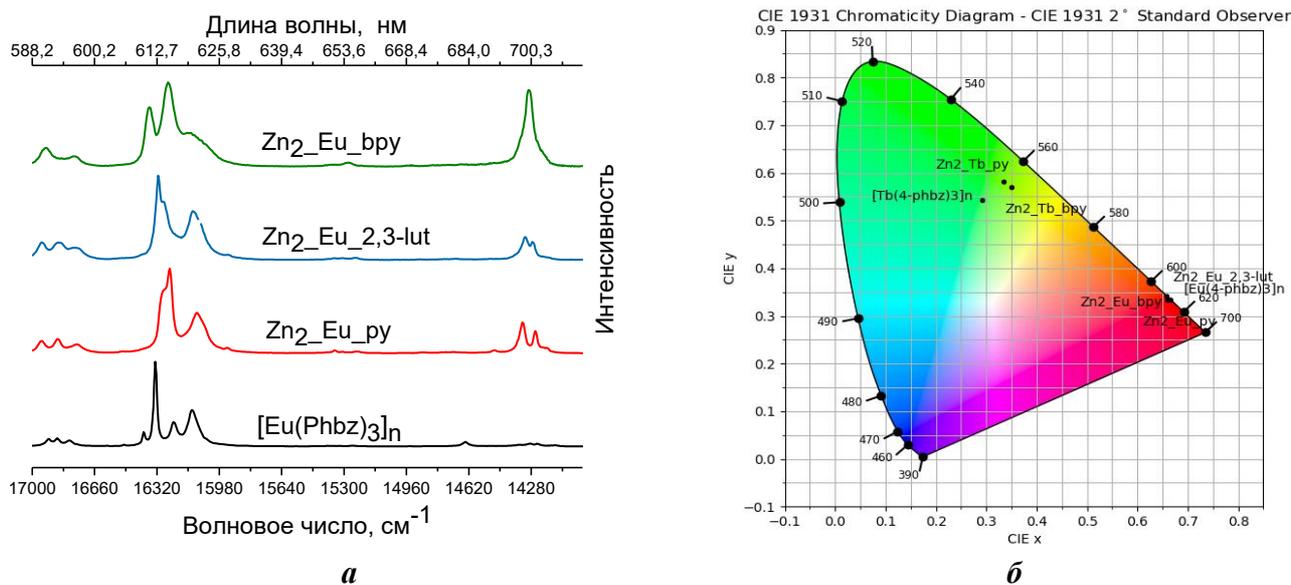


Рис. 10. Спектры эмиссии (а) и координаты цветности эмиссии (б) образцов **16·Eu** (Zn₂_Eu_py), **18·Eu** (Zn₂_Eu_2,3-lut), **17·Eu** (Zn₂_Eu_bpy), **16·Tb** (Zn₂_Tb_py), **17·Tb** (Zn₂_Tb_bpy), **20·Eu** ([Eu(phbz)₃]_n), **20·Tb** ([Tb(phbz)₃]_n).

В спектрах гетерометаллических комплексов как европия, так и тербия, имеется слабая широкая полоса, вероятнее всего, относящаяся к состояниям с переносом заряда LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) и MLCT (metal-to-ligand charge transfer), которые часто наблюдается в комплексах с переходными металлами и оказывают заметное влияние на эффективность переноса энергии к иону лантанида и наблюдаемый общий квантовый выход.

По результатам фотофизических измерений комплекс [Eu(4-phbz)₃]_n (**20·Eu**) показывает относительную слабую эффективность сенсibilизации ($\eta = 28\%$) с последующим невысоким общим квантовым выходом (14%) и временем жизни $\tau = 1100$ мкс (табл. 4).

Квантовый выход для комплекса тербия **20·Tb** равен 24%. Время жизни люминесценции ⁵D₄ возбужденного состояния для **20·Tb** составляет $\tau = 750$ мкс, таким образом анион 4-фенилбензойной кислоты эффективно сенсibilизирует эмиссию иона Tb³⁺.

Факт низкого квантового выхода для **20·Eu** является неожиданным, поскольку энергия триплетного уровня $E(T_1) = 22500$ см⁻¹ для 4-phbz лиганда благоприятна для

усиления эмиссии иона Eu^{3+} , о чем свидетельствуют данные корреляционной диаграммы Латва для комплексов Eu^{3+} на основе лигандов с аналогичными энергиями триплетных уровней. Низкий квантовый выход может быть обусловлен коротким расстоянием $\text{Eu} \dots \text{Eu}$ в цепочках **20·Eu**, что может способствовать быстрой передаче энергии между соседними ионами Eu^{3+} и концентрационному тушению люминесценции. В спектре оптического возбуждения комплекса **20·Eu** присутствует широкая полоса 340-450 нм, которая отсутствует в спектре возбуждения комплекса **20·Tb**, что указывает на её принадлежность к LMCT переходу. Из-за низкого окислительно-восстановительного потенциала Eu^{3+} (-0.35 В), т.е. он может восстанавливаться до Eu^{2+} , после чего перейти либо в возбуждённое состояние Eu^{3+*} , либо в основное состояние безызлучательным путём. Таким образом, появляется дополнительный путь тушения люминесценции иона Eu^{3+} , что может являться ещё одной из причин более низкого квантового выхода по сравнению с комплексом тербия(III).

По результатам фотофизических измерений ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм) комплексы **16·Eu**, **18·Eu** и **17·Eu** показывают среднюю эффективность сенсibilизации ($\eta = 54\%$, 50% и 77% , соответственно) с последующим общим квантовым выходом (Q_L^{Ln}) около 40% и временем жизни $\tau = 1830$ мкс для **16·Eu**, $Q_L^{\text{Ln}} = 31\%$ и $\tau = 1770$ мкс для **18·Eu**, $Q_L^{\text{Ln}} = 62\%$ и $\tau = 1540$ мкс для **17·Eu**. Это подтверждает наши предположения об эффективности усиления люминесценции иона лантанида d-блоком, в состав которого входят анионы 4-phbz и молекулы пиридина, 2,3-лутидина или 2,2'-бипиридила.

Табл. 4. Фотофизические параметры комплексов **16·Ln–20·Ln** (Ln = Eu, Tb): время жизни (τ), излучательная (A_{rad}) и безызлучательная (A_{nrad}) скорости релаксации, внутренний (Q_L^{Ln}) и общий (Q_L^{Ln}) квантовые выходы, эффективность сенсibilизации (η). $a - \lambda_{\text{ex}} = 340$ nm, $b - \lambda_{\text{em}} = 615$ (Eu), $c - \lambda_{\text{em}} = 545$ (Tb) nm, $d - \lambda_{\text{ex}} = 380$ nm.

| Комплекс | $A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$ | $A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$ | τ, ms | | $Q_L^{\text{Ln}}, \%$ | $Q_L^{\text{Ln}}, \%$ | $\eta, \%$ |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| | | | T=77K | T=300K | | | |
| 20·Eu | 460 | 450 | - | 1.10 ^{db} | 50 | 14 ^d | 28 |
| 20·Tb | - | - | - | 0.75 ^{dc} | - | 24 ^d | - |
| 16·Eu | 400 | 143 | - | 1.83 ^{ab} | 74 | 40 ^a | 54 |
| 16·Tb | - | - | - | 1.46 ^{ac} | - | 12 ^a | - |
| 18·Eu | 350 | 210 | - | 1.77 ^{ab} | 62 | 31 ^a | 50 |
| 17·Eu | 530 | 125 | 1.54 ^{ab} | 1.54 ^{ab} | 81 | 62 ^a | 77 |
| 17·Tb | - | - | 1.53 ^{ac} | 1.04 ^{ac} | - | 22 ^a | - |

Квантовые выходы для комплексов **16·Tb** и **17·Tb** ниже, чем для аналогичных комплексов европия - **16·Eu** и **17·Eu** - и составляют 12% и 22% , соответственно (при $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм), а время жизни люминесценции $^5\text{D}_4$ возбужденного состояния равно $\tau = 1460$ мкс для **16·Tb** и $\tau = 1040$ мкс для **17·Tb**. Можно предположить, что перенос энергии с триплетного уровня d-блока комплекса на $^5\text{D}_1$ уровень иона европия(III) ($\Delta E(\text{T}_1-^5\text{D}_1) = 3700 \text{ см}^{-1}$) протекает более эффективно, чем на $^5\text{D}_4$ уровень иона тербия(III) ($\Delta E(\text{T}_1-^5\text{D}_4) = 2200 \text{ см}^{-1}$).

Разность в значениях квантовых выходов исследованных может быть связана потерей энергии в результате возникновения состояний с переносом заряда LLCT и MLCT. Предположительно, в комплексах тербия происходит обратный перенос энергии на триплетные уровни и состояния с переносом заряда. В европий содержащих комплексах наблюдается положительный эффект d-блока обусловленный низкой величиной безызлучательной дезактивации в результате более эффективной изоляции ионов лантаноидов от высокочастотных колебаний и, возможно, дополнительной стабилизацией молекул комплексов в кристалле межмолекулярными взаимодействиями.

3.5. Магнетохимические свойства полученных соединений

3.5.1. Магнитные свойства для $\text{Ln}(\text{4-phbz})_3)_n$ ($20 \cdot \text{Ln}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

Магнитные свойства комплексов $[\text{Ln}(\text{4-phbz})_3)_n$ ($20 \cdot \text{Ln}$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) характеризовали измерением зависимости значений χT от температуры в диапазоне от 2 до 300 К (рис. 11а). Анализ кривой χT для комплекса $[\text{Gd}(\text{4-phbz})_3)_n$ в рамках модели обменных взаимодействий в полимерной цепи (детали расчетов приведены в статье [2]) выявил слабые обменные взаимодействия между ионами металлов в цепочке ($J = -0.053 \text{ см}^{-1}$, $g = 1.98$). Магнитное поведение образцов $[\text{Ln}(\text{4-phbz})_3)_n$ ($20 \cdot \text{Ln}$, $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) в значительной степени обусловлено уменьшением термической заселенности уровней энергии кристаллического поля основных J -мультиплетов ионов Ln^{III} ($\text{Tb}^{\text{III}} - S = 3, L = 3, {}^7\text{F}_6$, $\text{Dy}^{\text{III}} - S = 5/2, L = 5, {}^6\text{H}_{15/2}$, $\text{Ho}^{\text{III}} - S = 2, L = 6, {}^5\text{I}_8$) с понижением температуры; в меньшей степени обменными взаимодействиями между ионами металлов в цепи (что показано на примере комплекса $20 \cdot \text{Gd}$; кроме того, при низких температурах (ниже 10 К) характер изменения магнитной восприимчивости может определяться эффектом Зеемана. Анализ магнитного поведения комплексов $[\text{Ln}(\text{4-phbz})_3)_n$ ($20 \cdot \text{Ln}$, $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) в рамках теории кристаллического поля приведен в статье [2]).

Измерения в АС-режиме динамической магнитной восприимчивости при низких температурах для полимера $20 \cdot \text{Dy}$ показали отчетливый частотно-зависимый сигнал $\chi''(T)$ даже в нулевом поле постоянного тока с максимумом около 7800 Гц, который изменяется весьма незначительно с температурой. Это указывает на то, что квантовое туннелирование с характерным временем $\tau_{\text{QTM}} \sim 2 \cdot 10^{-5}$ с доминирует в механизме релаксации намагниченности в нулевом поле в интервале температур 2-10 К. Были проведены дополнительные АС-измерения в постоянном поле 1000 Э (рис. 11б). Исходя из анализа полученных результатов, наилучшее соответствие экспериментальных данных $\tau(1/T)$ в области температур 2-4 К описывается с учетом релаксации намагниченности по Орбаху и Раману со следующими значениями энергетического барьера $U_{\text{eff}} = 6 \text{ К}$ и времени релаксации $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-5}$ с.

В результате экспериментальные и теоретические результаты показывают, что координационному полимеру $20 \cdot \text{Dy}$ свойственно относительно невысокое значение U_{eff} и быстрое квантовое туннелирование намагниченности (вследствие особенности

строения координационного полиэдра иона Dy^{3+} и наличия обменных взаимодействий между ионами металлов в полимерной цепочке), что в результате приводит к отсутствию отрицательной аксиальной анизотропии.

Комплексы $[Ln(4-phbz)_3]_n$ с не-Крамеровскими ионами ($Ln = Tb, Ho$) не проявляют свойства SMM из-за наличия немагнитного синглетного основного состояния.

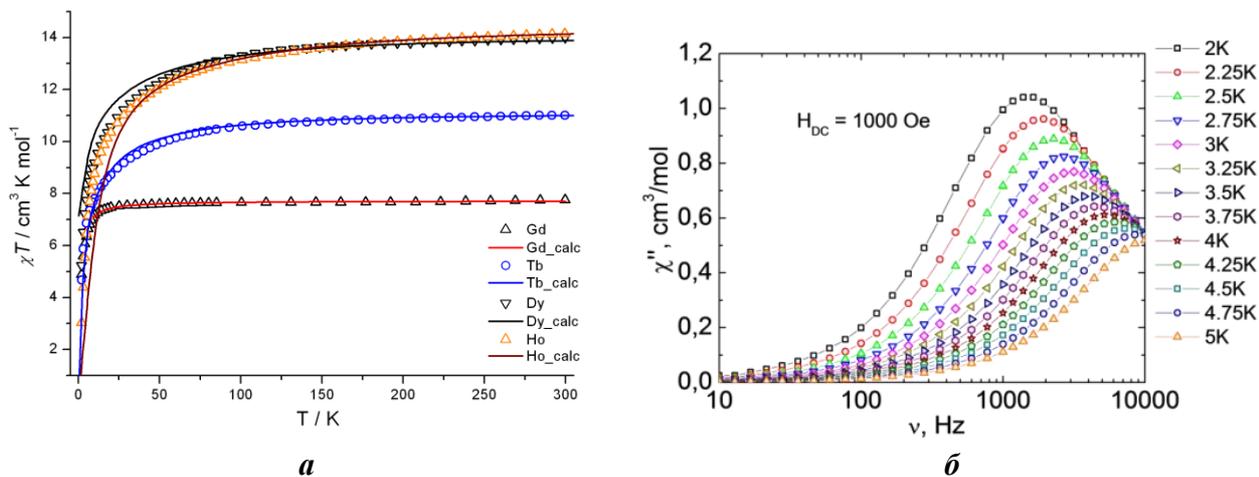


Рис. 11. *a* - Температурные зависимости χT для $[Ln(4-phbz)_3]_n$ ($20 \cdot Ln$; $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho$). Линии соответствуют симуляции экспериментальных данных. *б* - Частотные зависимости мнимой (χ'') части динамической магнитной восприимчивости для $20 \cdot Dy$ в интервале температур от 2 до 4 К в поле 1000 Э.

3.5.2. Магнитные свойства $[Cu_2Ln_2(OH)_2(piv)_8(H_2O)_4] \cdot 4EtOH$ ($21 \cdot Ln$; $Ln = Gd, Dy, Tb$)

Для соединений $21 \cdot Ln$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$) проведены исследования магнитных свойств в температурном интервале 2-300 К.

Зависимость $\chi^1(T)$ для комплекса $21 \cdot Gd$ подчиняется закону Кюри-Вейса ($\chi = C/(T-\theta)$) со значениями $C = 17.13 \text{ см}^3\text{К/моль}$ и $\theta = -1.1 \text{ К}$. Значение $C = 17.13$ несколько выше теоретического ($16.5 \text{ см}^3\text{К/моль}$) чисто-спинового значения для двух ионов меди(II) и двух ионов гадолиния(III), что скорее всего, определяется отличием g -фактора ионов меди(II). Отрицательное значение θ указывает на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами металлов, реализуемых через мостиковые гидроксо-группы.

Измерения динамической магнитной восприимчивости для соединения $21 \cdot Dy$ показывают, что только при приложении внешнего магнитного поля (оптимальная величина – 1000 Э) на графиках зависимости мнимой компоненты χ'' от частоты наблюдаются сигналы. Отсутствие мнимой компоненты χ'' в нулевом внешнем магнитном поле говорит о доминировании квантового туннелирования в механизме релаксации намагниченности. Экспериментальные данные зависимости времени релаксации от обратной температуры аппроксимируются законом Аррениуса со следующими параметрами: потенциальный барьер переориентации намагниченности молекулы $U_{\text{eff}} = 11.5 \text{ К}$ и время релаксации $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Невысокое значение U_{eff} может быть обусловлено наличием внутримолекулярных обменных взаимодействий

между ионами металлов, способствующих уменьшению энергетического барьера, что наблюдалось ранее для подобных $\{Cu_2Ln_2\}$ -комплексов в работе [12].

Исследования магнитных свойств в динамическом режиме показали, что для соединения $21 \cdot Tb$ не наблюдается внефазовых сигналов в нулевом и ненулевом полях (1000, 2000 и 5000 Э).

3.5.3. Магнитные свойства $[Cu_9Ln_9(piv)_{21}(\mu_3-OH)_{21}(OH)(EtOH)_5]^{2+} \cdot 2(NO_3)^-$ ($22 \cdot Ln$; $Ln = Gd, Dy$)

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $22 \cdot Gd$ подчиняется закону Кюри-Вейсса с параметрами $C = 76.06 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ и $\theta = -2.38 \text{ К}$. Значение χT при 300 К и параметр C , определенный из экспериментальных данных, близки к расчетному ($74.25 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) для девяти ионов меди(II) ($S = 1/2$, $g = 2$, $C = 0.75 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$) и девяти ионов гадолиния(III) ($S = 7/2$, $L = 0$, ${}^8S_{7/2}$, $g = 2$). Отрицательное значение θ указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между высокоспиновыми ионами металлов.

Исследования магнитных свойств в динамическом режиме показали, что для соединения $22 \cdot Dy$ не наблюдается внефазовых сигналов в нулевом и ненулевом полях (1000 Э).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза новых полиядерных Cu-Ln гетерометаллических комплексов ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$), в том числе установлено, что формирование 18-ядерных Cu-Ln комплексов и их аналогов $\{Cu_{10}Ho_9\}$, $\{Cu_{12}Gd_6\}$ и $\{Cu_{36}Gd_{24}\}$ определяется структурообразующим эффектом неорганических нитрат- или карбонат-анионов, их отсутствие или недостаток ОН-групп в реакционной смеси способствует формированию 1D координационного полимера $\{Cu_2Eu\}_n$ или молекулярного тетраядерного комплекса $\{Cu_2Ln_2\}$. Показано, что комплекс $\{Cu_2Dy_2\}$ проявляет свойства молекулярного магнита ($U_{\text{eff}} = 11.5 \text{ К}$ ($H = 1 \text{ кЭ}$)).
2. Получена серия изоструктурных 1D координационных полимеров $[Ln(4-phbz)_3]_n$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho$). На примере комплекса $[Eu(4-phbz)_3]_n$ продемонстрирована их термостабильность до 350 °С. Магнитное поведение полимера $[Gd(4-phbz)_3]_n$ определяется реализацией слабых обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами металлов в цепочке. Комплекс $[Dy(4-phbz)_3]_n$ проявляет свойства молекулярного магнита, значение барьера переориентации намагниченности соответствует $U_{\text{eff}} = 6 \text{ К}$ ($H = 1 \text{ кЭ}$).
3. Разработана методика получения Ln-Cd гетерометаллических координационных полимеров $[LnCd_2(Piv)_7(H_2O)_2]_n \cdot nMeCN$ ($Ln = Gd, Eu, Tb$) из пивалатов соответствующих металлов в мягких условиях.
4. Предложено два синтетических подхода (обменная реакция солей металлов в присутствии N-донорных лигандов и замещение карбоксилат-анионов в предорганизованных молекулярных комплексах $[Zn_2Ln(NO_3)(\mu-piv)_6(MeCN)_2]$) к

синтезу Zn-Ln комплексов общего состава $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(L)_2] \cdot xSolv$ (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, 2,3-lut, bpy).

- Показано, что ионы цинка(II) и кадмия (II) образуют моно- или биядерные соединения состава $[M(O_2CR)_2(L)]$ или $[M_2(O_2CR)_4(L)_2]$ с ионами пивалиновой и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот и хелатирующими N,N'- и N,N',N''-донорными лигандами (L = bpy, phen, batho, neocup, bathocup, terpy). На основании квантово-химических расчетов и экспериментальных данных установлено, что ядерность пивалатных комплексов цинка(II) и кадмия (II) с bpy и batho определяется наличием переходного состояния на пути образования этих соединений.
- Показано, что энергия триплетного уровня (E_T) аниона 4-фенилбензойной кислоты или *d*-блока, частью которого она является, лежит в предпочтительном диапазоне для сенсбилизации эмиссии ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . В зависимости от состава комплекса $[Zn_2Gd(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2] \cdot xSolv$ (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, 2,3-lut, bpy) E_T варьируется от 22200 cm^{-1} для $[Zn_2Gd(4-phbz)_6(NO_3)(bpy)_2]$ до 22500 cm^{-1} для $[Gd(4-phbz)_3]_n$ и 22700 cm^{-1} для $[Zn_2Gd(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2]$. При переходе от Ln- к Zn_2Ln -комплексам увеличивается время жизни эмиссии Eu^{3+} и Tb^{3+} , квантовый выход уменьшается для Ln = Tb, предположительно, в следствии обратного переноса энергии, но увеличатся для Ln = Eu, как результата низкой величины безызлучательной дезактивации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- Gogoleva N. V. Heterometallic trinuclear {CdII—MII—CdII} pivalates (M = Mg, Ca, or Sr): ways of assembly and structural features / N. V. Gogoleva, M. A. Shmelev, I. S. Evstifeev, S. A. Nikolaevskii, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, Z. V. Dobrokhotova, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // Russ. Chem. Bull. – 2016. – Т. 65 – № 1 – 181–190с.
- Evstifeev I.S. Thermostable 1D Lanthanide 4-Phenylbenzoate Polymers $[Ln(4-phbz)_3]_n$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) with Isolated Metal Chains: Synthesis, Structure, Luminescence, and Magnetic Properties / I. S. Evstifeev, N. N. Efimov, E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, V. S. Mironov, Z. V. Dobrokhotova, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – Т. 2017 – № 22 – 2892–2904.
- Nikolaevskii S.A. Coordination capabilities of metal ions and steric features of organic ligands affecting formation of mono- or binuclear zinc(II) and cadmium(II) pivalates / S. A. Nikolaevskii, I. S. Evstifeev, M. A. Kiskin, A. A. Starikova, A. S. Goloveshkin, V. V. Novikov, N. V. Gogoleva, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // Polyhedron – 2018. – Т. 152 – 61–72с.
- Evstifeev I.S., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. 3d-4f heterometallic complexes with pyrazine bridges // V International Conference "High-spin molecules and molecular magnets": Тез. докл. – Н. Новгород, 2010. – P.1
- Evstifeev I.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Gogoleva N.V., Nikiforov A.S., Nguyen H.F., Kozyukhin S.A., Eremenko I.L. Synthesis, structure and optical properties of Zn(II) and Cd(II) carboxylate complexes with chelate N-donor aromatic ligands // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. - Казань, 2014. – С. 633.
- Евстифеев И.С., Николаевский С.А., Кискин М.А., Гоголева Н.В., Никифоров А.С., Нгуен Х.Ф., Козюхин С.А., Еременко И.Л. Карбоксилатные комплексы Zn(II) и Cd(II) с N-донорными гетероциклическими лигандами: синтез, строение и оптические свойства // X Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»: Тез. докл. - Туапсе, 2014 – С. 133.

7. I. Evstifeev, M. Kiskin, G. Aleksandrov, N. Efimov, V. Minin and I. Eremenko. 18-Nuclear Cu-Ln heterometallic complexes: syntesys, structure and magnetic properties // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects” (VI Razuvaev Lectures): Тез.докл. – N. Novgorod, 2015. – с. P34.
8. Евстифеев И.С., Кискин М.А., Г.Г. Александров, Ефимов Н.Н., Минин В.В., Еременко И.Л. 18-Ядерные Cu-Gd гидроксокарбоксилатные комплексы: синтез, строение, свойства // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы»: Тез.докл. - Новосибирск, 2015. – С. 53.
9. Евстифеев И.С., Кискин М.А., Ефимов Н.Н., Александров Г.Г., Варакина Е.А., Тайдаков И.В., Еременко И.Л. Полимерные комплексы 4-бифенилкарбоновой кислоты с редкоземельными элементами: синтез, строение, свойства // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тез.докл. - Москва, 2016. – С. 80

Список цитируемой литературы

10. Egorov E.N. Synthesis, structure, and properties of trinuclear pivalate {Zn₂Eu} complexes with N-donor ligands / Egorov E.N., Mikhalyova E.A., Kiskin M.A., Pavlishchuk V. V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. // Russian Chemical Bulletin – 2013. – Т. 62 – № 10 – С.2141–2149.
11. Leng J.-D. Unique nanoscale {CuII36LnIII24} (Ln = Dy and Gd) metallo-rings / Leng J.-D., Liu J.-L., Tong M.-L. // Chemical Communications – 2012. – Т. 48 – № 43 – С.5286
12. Tan X. Heterometallic tetranuclear 3d–4f complexes: Syntheses, structures and magnetic properties / Tan X., Ji X., Zheng J.-M. // Inorganic Chemistry Communications – 2015. – Т. 60 – С.27–32.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность заведующему лабораторией химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, академику **Игорю Леонидовичу Еременко** за интерес к данной работе и ее поддержку, научному руководителю д.х.н. **Михаилу Александровичу Кискину** за постановку задачи и поддержку в процессе выполнения и написания работы, д.х.н. **Алексеем Анатольевичем Сидорову** за содействие в процессе выполнения работы, ценные рекомендации и поддержку.

Огромная благодарность к.х.н. Григорию Григорьевичу Александрову, д.х.н. Жанне Вениаминовне Доброхотовой, д.х.н. Вадиму Викторовичу Минину, к.х.н. Николаю Николаевичу Ефимову, Константину Андреевичу Бабешкину, Павлу Николаевичу Васильеву, к.х.н. Артему Степановичу Богомякову (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск), д.х.н. Федору Михайловичу Долгушину (ИНЭОС РАН, г. Москва), д.х.н. Юлии Владимировне Нелюбиной (ИНЭОС РАН, г. Москва), к.х.н. Алене Андреевне Стариковой (ЮФУ, г. Ростов-на-Дону), Евгении Александровне Варакиной (ФИАН, г. Москва) и сотрудникам центра коллективного пользования ИОНХ РАН за неоценимый вклад в выполнении данного исследования.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективу Лаборатории химии координационных полиядерных соединений за поддержание творческой рабочей атмосферы, прочтение черновиков рукописи и ценные рекомендации.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 09.09.2020. Формат А5. Бумага офсетная. Печать цифровая. Тираж 120 экз.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук