

***Фото- и магнитоактивные молекулярные и полимерные компоненты,
предназначенные для создания новых морозостойких композитов.***

Еременко И.Л., Кискин М.А., Сидоров А.А., Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Козюхин С.А.,
Минин В.В., Николаевский С.А., Гоголева Н.В., Бажина Е.С., Зорина-Тихонова Е.Н.,
Ефимов Е.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Российской академии наук, Москва,
Россия, e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

Разработаны эффективные методики синтеза серии молекулярных компонентов для создания морозостойких композитов. Получены новые комплексы цинка(II) и кадмия(II) с анионами алифатических и ароматических кислот и N-донорными ароматическими лигандами. На основе триметилацетатного комплекса цинка(II) $[(1,10\text{-phen})_2\text{Zn}_2(\text{Piv})_4]$ получены Zn-Eu гетерометаллический комплекс $[(1,10\text{-phen})_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_2]$. Так же синтезированы и структурно охарактеризованы 4f-4f гетеробиметаллические комплексы $[\text{SmTb}(\text{Piv})_6(\text{phen})_2]$, $[\text{SmTb}(\text{Piv})_6(\text{bath})_2] \cdot 1.75\text{EtOH}$, $[\text{SmTb}(\text{Piv})_6(\text{bath})_2] \cdot 2\text{EtOH}$. Состав и строение новых комплексов подтверждено методами элементного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а так же ИК- и УФ-спектральными методами. Для твердых фаз полученных веществ изучены фотолюминесцентные и магнитные свойства в широком диапазоне температур. Проведен предварительный поиск способов получения композитов на основе кремнийорганических полимеров и полиядерных фотоактивных координационных соединений $([\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(1,10\text{-phen})_2]$, $[(1,10\text{-phen})_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeCN}$). Установлено, что приготовление упомянутых композитов осложняется существенным ингибированием процессов полимеризации из-за присутствия выбранных металлосодержащих комплексов, проявляющих фотоактивные свойства.

Введение.

Хорошо известно, что координационные соединения в последнее время зачастую используются в качестве компонентов для приготовления различного рода композитных материалов и выполняют функцию носителя того или иного нового

свойства, например, магнетизма, фотолюминесценции, каталитической активности или других характеристик [см. например 1-3]. При этом важно правильно подбирать молекулярный материал в зависимости от условий эксплуатации соответствующего композита. Например, при выборе координационных молекул для создания композитов работающих при высоких температурах желательно, чтобы комплексы были устойчивы в этих условиях, и не слишком меняли свою структуру и электронные характеристики. Тогда можно ожидать, что физико-химические характеристики композита будут модифицированы с учетом свойств комплексов, проявляющих их в свободном состоянии. Если же композиты работают в арктическом климате, когда основное время их эксплуатации связано с низкими температурами. Как правило, в таких условиях используемые в них молекулярные компоненты являются устойчивыми, что в значительной мере расширяет возможности поиска и применения комплексных молекул. Исходя из этих предпосылок, мы остановили свой выбор на стабильных полиядерных комплексах, содержащих ионы переходных металлов и лантаноидов, носителей магнитных и люминесцентных свойств. При этом представлялось перспективным найти способы синтеза молекулярных структур, содержащих ионы металлов разной природы, поскольку именно здесь следовало ожидать проявления необычных физических эффектов, как в области молекулярного магнетизма, так и в сфере люминесцентных характеристик.

I. Карбоксилаты цинка и кадмия и гетерометаллические комплексы с ионами цинка и европия.

Нами были разработаны эффективные методики синтеза новых комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами карбоновых кислот (RCO_2H , $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, $3,5\text{-(}{}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) и N-донорными ароматическими лигандами. Взаимодействием карбоксилатов Zn(II) и Cd(II) с производными 1,10-фенантролина (2,9-диметил- и 2,9-диметил-4,7-дифенил-) получены моноядерные комплексы состава $\text{ML(RCO}_2)_2$ (**1-4**), а так же были выделены моноядерные комплексы с 2,2'-бипиридилем и 2,2';6',2"-терпиридином (**5**, **6**), и биядерные комплексы состава $[\text{M}_2\text{L}_2({}^t\text{BuCO}_2)_4]$ (**7-10**, $\text{M} = \text{Zn, Cd}$; $\text{L} = 1,10\text{-фенантролин}$ и $\text{L} = 4,7\text{-дифенил-1,10-фенантролин}$). Можно отметить, что различие в ядерности выделенных комплексов определяется не только природой лигандов и/или иона металла, но и эффектами упаковки молекул комплексов в кристалле.

Полученные соединения цинка(II) и кадмия(II) были использованы для химического конструирования новых типов фотоактивных гетерометаллических молекул, содержащих одновременно атомы d- и f-элементов. Так удалось

синтезировать трехъядерный молекулярный комплекс состава $[(1,10\text{-phen})_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeCN}$ (**11**). При этом оказалось, что подобное соединение с атомами кадмия и европия в аналогичных условиях не образуется.

В молекуле комплекса $[\text{Zn}_2\text{Eu}]$ (**11**) (рис. 1,а) два атома Zn^{II} и один атом Eu^{III} находятся в вершинах треугольника и центрированы ОН-группой (атом О выходит из плоскости Zn_2Eu на 0.38 Å и образуют Н-связь с атомом О NO_3 -группы). Атомы Zn связаны с атомом Eu парами мостиковых карбоксилатных групп. Координационное число атома Eu1 соответствует 9 (искаженная одношапочная квадратная антипризма) и сформировано атомом О мостиковой ОН-группы, четырьмя атомами О мостиковых карбоксилатных групп и четырьмя атомами О хелатных NO_3 -групп. Оба иона цинка находятся в окружении трех атомов О одной ОН-группы и двух мостиковых карбоксилат-анионов, и двух атомов N молекулы 1,10-phen. Окружение атома Zn1 представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, атома Zn2 - искаженную квадратную пирамиду. Ароматические фрагменты 1,10-phen лигандов в молекуле комплекса располагаются друг над другом и практически параллельны (3.3 Å, рис. 1,б). В кристалле упаковка молекул комплекса такова, что молекулы 1,10-phen соседних молекул располагаются на относительно коротком расстоянии (3.3 Å) и параллельны, что приводит к образованию стопочной структуры вдоль оси *a* (рис. 1,б).

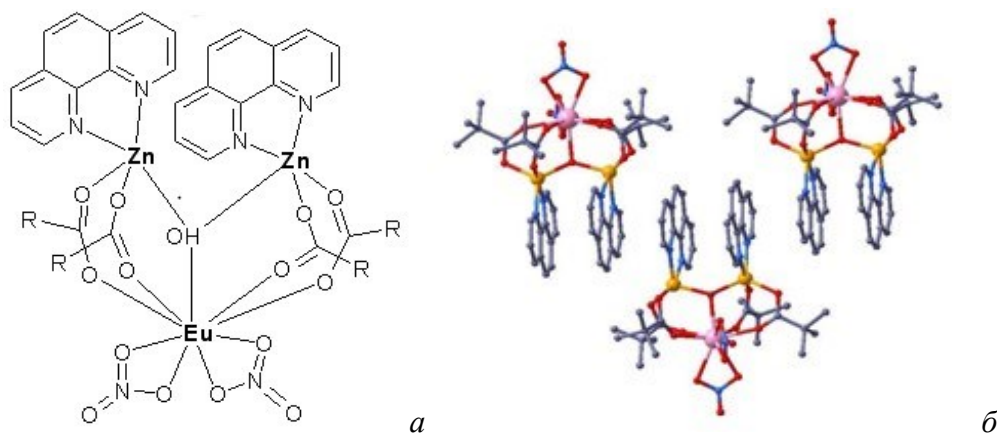


Рис. 1. Схематическое строение (а) и фрагмент упаковки молекул комплекса в кристалле (б) для $[\text{Zn}_2\text{Eu}]\cdot\text{MeCN}$ (**11**).

По данным ДСК и ТГА при первичном нагревании $[\text{Zn}_2\text{Eu}]\cdot\text{MeCN}$ (**11**) до 260 °С на кривой ДСК наблюдается несколько аномалий. Пик в районе 130 °С относится к потере сольватной молекулы MeCN. Далее, начиная с 150 °С следует серия накладывающихся друг на друга экзо- и эндотермических пиков. Тогда как при повторном нагревании этого же образца соединения $[\text{Zn}_2\text{Eu}]\cdot\text{MeCN}$ (**11**) на кривой

ДСК остается лишь одна аномалия – *S*-образный перегиб при 120 ± 2 °С, который, можно отнести к процессу «расстекловывания».

Оказалось, что термическая обработка кристаллов $[\text{Zn}_2\text{Eu}] \cdot \text{MeCN}$ при 140 °С и при 190 °С не приводит к разрушению молекул комплекса. В этих условиях соединение сохраняет свое строение и кристаллическую упаковку, однако выше 200 °С наблюдается разрушение монокристаллов, что, по-видимому, связано с исчезновением межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Исследование фотолюминесцентных свойств $[\text{Zn}_2\text{Eu}] \cdot \text{MeCN}$ (**11**) показало, что в спектрах проявляется металл-центрированная люминесценция Eu^{3+} . Наблюдаются узкие линии эмиссии с максимумами при 592, 613, 619, 652 и 693 нм (рис. 2), которые характерны для $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (две линии), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ переходов Eu^{3+} . Показано, что время жизни возбужденного состояния для кристаллического образца $\tau = 5.56$ мсек при $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм, $\tau = 5.55$ мсек при $\lambda_{\text{em}} = 619$ нм, а квантовый выход относительно высок - 20(3)% при 271 нм, 47(5)% при 345 нм.

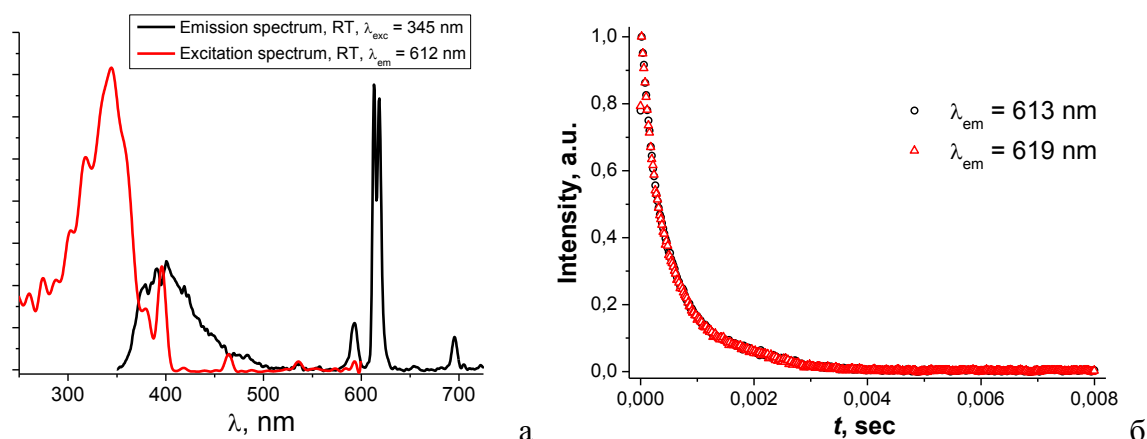


Рис. 2. Спектр ФЛ (а) и кинетика зависимости времени жизни перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (б) для $[\text{Zn}_2\text{Eu}] \cdot \text{MeCN}$ (**11**).

Интенсивность люминесценции для $[\text{Zn}_2\text{Eu}] \cdot \text{MeCN}$ (**11**) оказалась значительно больше ожидаемой, поскольку для ранее выделенных комплексов состава $[\text{L}_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{Piv})_6(\text{NO}_3)]$ ($\text{L} = 2,3\text{-Lut}$, $2,2'\text{-bpy}$), имеющих линейное строение, эффект антенны фрагмента $[\text{LZn}]$ проявлялся слабо [4].

Замена *трет*-бутильного карбоксилатного заместителя на ароматический, а именно использование аниона ди-*трет*-бутил-бензойной кислоты привело к получению комплекса $[(1,10\text{-phen})_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{O}_2\text{C}(3,5\text{-(}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3))_6(\text{NO}_3)]$ (**12**) линейного

строения. В нем металлоцентры соединены между собой в несимметричную структуру карбоксилатными мостиками, терминальные атомы цинка(II) хелатно координируют молекулы 1,10-phen, атом европия(III) бидентатно координирует NO₃-группу (рис. 3). В кристаллической упаковке из-за нагруженности бензольных колец объемными *трет*-бутильными заместителями стекинг-взаимодействий между ними не наблюдается, и молекулы образуют супрамолекулярные цепочки только за счет межмолекулярных контактов между ароматическими фрагментами координированных 1,10-phen.

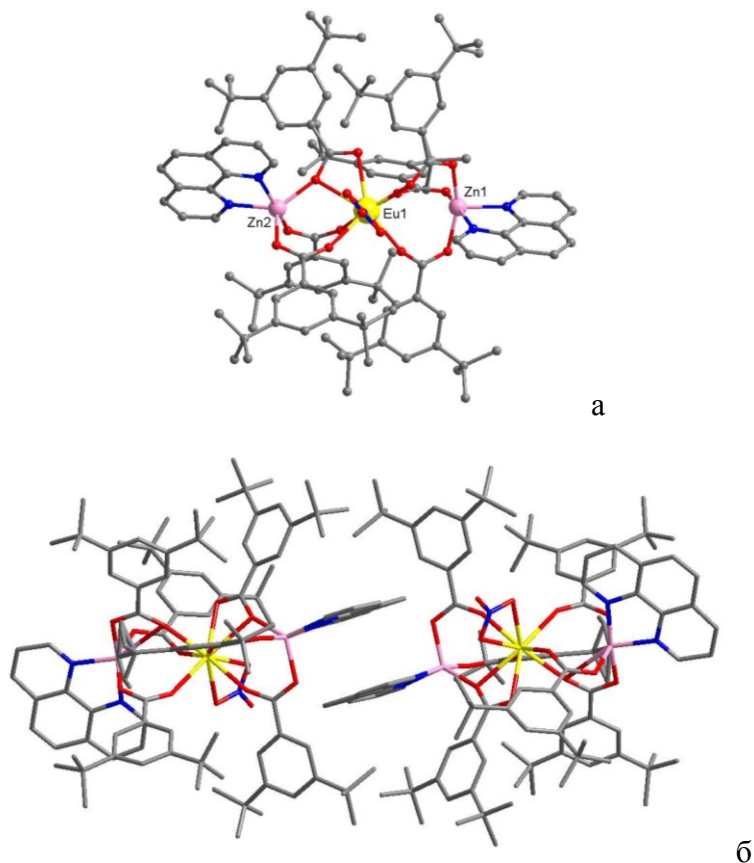


Рис. 3. Молекулярное строение (а) и фрагмент упаковки молекул комплекса в кристалле (б) для [(1,10-phen)₂Zn₂Eu(O₂C(3,5-(^tBu)₂C₆H₃))₆(NO₃)] (**12**).

Спектры люминесценции указывают на проявление комплексом металл-центрированной люминесценция иона Eu³⁺. Наблюдается узкая линии эмиссии с максимумом при 608 нм, которая характерна ⁵D₀ → ⁷F₂ перехода Eu³⁺, а так же широкие полосы в фиолетовой области, отвечающие переходам с участием лигандов.

Таким образом, на примере двух карбоксилатных анионов показана возможность формирования молекулярных Zn-Eu гетерометаллических архитектур, в которых цинксодержащие фрагменты играют роль лиганда-антенны и усиливают эмиссию европия(III) за счет передачи поглощенной энергии возбуждения от фрагмента

$\{LZn(O_2CR)\}$ к ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов. Так же на этих примерах выявлен факт влияния природы заместителя при карбоксилатной группе на структуру образующихся соединений. Так, с анионом ди-*трет*-бутил-бензойной кислоты образуется трехъядерный Zn-Eu комплекс линейного строения, в то время как с анионом триметилуксусной кислоты в аналогичных условиях идет образование трехъядерного комплекса треугольной формы.

II. Смешаннометаллические биядерные карбоксилаты лантаноидов – перспективные компоненты фотоактивных устройств

Ранее мы показали, что биядерные гомометаллические пивалаты с атомами лантаноидов (Eu(III), Tb(III)) проявляют сильную фотолюминесценцию наряду с необычными магнитными свойствами, что позволяет отнести их к уникальным мультифункциональным молекулам, которые можно использовать в качестве компонентов при создании новых полифункциональных материалов или молекулярных устройств будущего [I.G. Fomina et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **22**, 3595; I.G. Fomina et al., *Polyhedron*, 2013, **65**, 152], в частности функционирующих в экстремальных условиях (например, в условиях Арктического климата). Однако, с этой точки зрения, более перспективными могли бы оказаться биядерные молекулы, в которых присутствуют одновременно два разных иона лантаноидов - как с позиции мультифункциональности, так и с точки зрения потенциальных возможностей управления физическими свойствами (например, магнитными или фотолюминесцентными) таких молекул-блоков химическими способами.

Нами были синтезированы такие необычные гетеробиметаллические комплексы, содержащие одновременно ионы самария(III) и тербия(III), $[SmTb(Piv)_6(1,10-phen)_2]$ (**13**), $[SmTb(Piv)_6(bath)_2] \cdot 1.75EtOH$ (**14**) и $[SmTb(Piv)_6(bath)_2] \cdot 2EtOH$ (**15**) (две модификации) [7]. Строение этих молекул в кристалле было определено методом рентгеноструктурного анализа выращенных монокристаллов (рис. 4). Несмотря на то, что формально в комплексах с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (*bath*) (соединения **14** и **15**) меняется только сольватный состав, их молекулярная и кристаллическая структуры заметно различаются функциональностью мостиковых карбоксилатных групп - в **14** две группы мостиковые, а две хелатно-мостиковые, тогда как если в первой фазе **15** связывание атомов металла аналогично наблюдаемому в **15**, то во второй фазе все карбоксилатные группы имеют обычную O,O'-мостиковую

координацию. На основании данных масс-спектрометрии основным компонентом газовой фазы всех исследованных соединений является биядерный фрагмент $\{\text{SmTb}(\text{Piv})_6\}$.

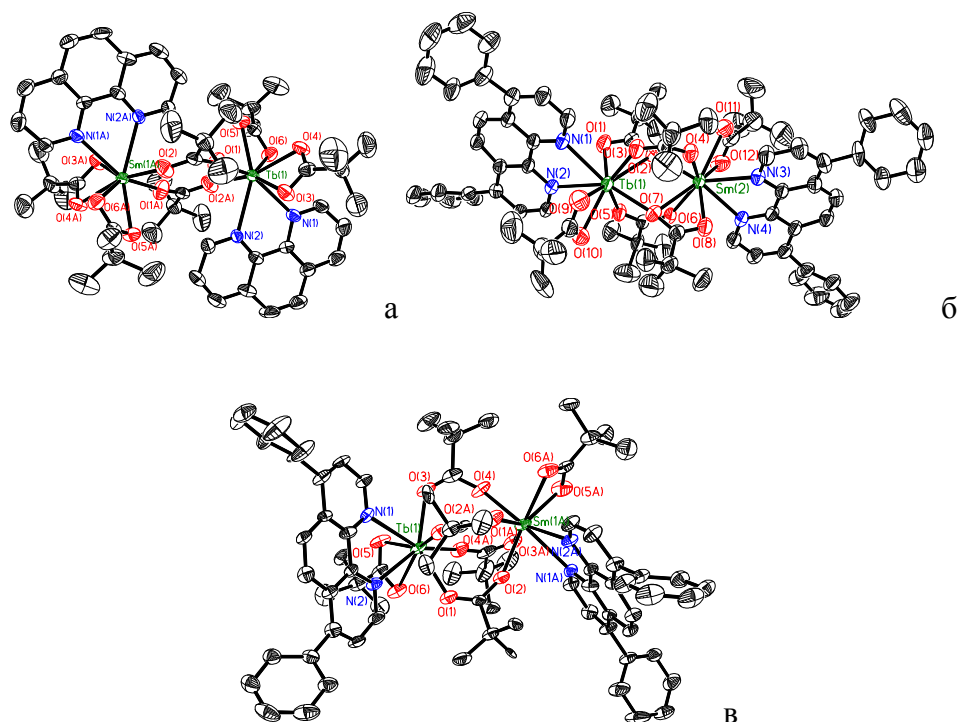


Рис. 4. Строение комплексов в соединении **13** (а), **14** (б), **15** (в). Атомы водорода опущены, показана одна позиция разупорядоченных *tert*-Bu, позиции Sm и Tb условно разделены.

Магнитные свойства полученных гетерометаллических соединений определяются ионом тербия(III), значение $\chi_{\text{M}}T$ монотонно падает при понижении температуры в результате расщепления в нулевом поле. Температурные зависимости $\chi_{\text{M}}T$ (●) and $1/\chi$ для гетеробиметаллических пивалатов **13** и **15** представлены на рисунке 5. В области температур 70-300 К зависимости $1/\chi(T)$ для пивалатов **13** и **15** линейны и хорошо описываются уравнением Кюри-Вейсса. Это объясняется тем, что для пивалатов **13** и **15** основной вклад в магнитную восприимчивость вносят ионы Tb^{3+} . Оптимальные значения постоянной Кюри C и константы Вейсса θ составляют $12.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ и -4.14 K для **1** и $12.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ и -4.71 K для **3**. Однако, полученные для **13** и **15** значения постоянной Кюри C несколько выше теоретического значения $11.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ для одного иона Tb^{3+} (терм основного состояния $^7\text{F}_6$ и $g_J = 3/2$), поскольку парамагнетизм комплексов обусловлен не только ионами Tb^{3+} , но и ионами Sm^{3+} . Значения $\chi_{\text{M}}T$ при 300 К равны 12.61 и $12.62 \text{ cm}^3 \text{K/mol}$ для **13** и **15** соответственно и при понижении температуры постепенно уменьшаются, вследствие уменьшения заселенности Штарковских уровней, а также слабых антиферромагнитных взаимодействий между атомами лантанидов. Значения $\chi_{\text{M}}T$ при 300 К хорошо

согласуются с величиной $12.05 \text{ см}^3\text{К/моль}$, полученной в результате суммирования вкладов в магнитную восприимчивость ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} в равном соотношении. Следует отметить, что для комплекса **3** зависимость намагниченности от величины внешнего магнитного поля при 2 К нелинейна (рис. 5, б, вставка) и хорошо описывается функцией Бриллюэна с параметрами J и g равными 4.31 и 1.13, соответственно.

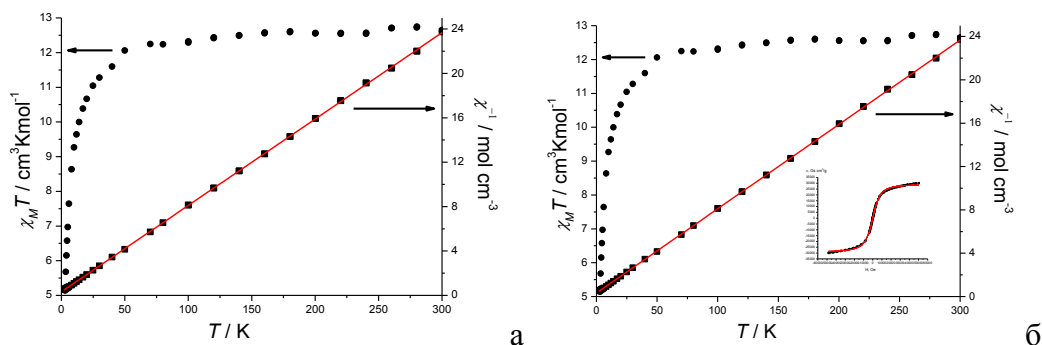


Рис. 5. Зависимости $\chi_M T(T)$ (●) и $1/\chi(T)$ (■) для **13** (а) и для **15** (включая $\sigma(H)$) (б), рассчитанные данные – красная линия.

Спектроскопические исследования показали, что внутренняя конверсия $S_1 \rightarrow T_1$ более эффективна для соединений с 1,10-фенантролином (1,10-phen), чем для комплексов с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином. Наличие иона тербия(III) в комплексах **13** и **14** приводит к увеличению эффективности люминесценции иона самария(III) по крайней мере на порядок, это увеличение сопоставимо для обоих комплексов и не связано с переносом энергии прямого возбуждения $4f(\text{Tb}) \rightarrow 4f(\text{Sm})$. Присутствие же ионов $\text{Sm}(\text{III})$ приводит к снижению эффективности люминесценции ионов $\text{Tb}(\text{III})$ в 3.5 раза в образце **14** и 800 (!!!) раз в образце **13**. Это связано с передачей энергии возбуждения $^5D_3(\text{Tb}) \rightarrow 4f(\text{Sm})$, а также увеличением эффективности канала релаксации безызлучательного возбужденного состояния $^5D_4(\text{Tb})$ уровня. При этом оказывается, что тушение фотолюминесценции ионов $\text{Tb}(\text{III})$ в **13** и **14** не связано с прямой передачей энергии возбуждения $^5D_4(\text{Tb}) \rightarrow 4f(\text{Sm})$. При понижении температуры до 77 К времена затухания фотолюминесценции ионов $\text{Tb}(\text{III})$ в $[\text{SmTb}(\text{Piv})_6(1,10\text{-phen})_2]$ и $[\text{SmTb}(\text{Piv})_6(\text{bath})_2] \cdot 1.75\text{EtOH}$ становятся равными друг другу и увеличиваются до 1.3 мс, что сопровождается значительным увеличением интенсивности ФЛ ионов $\text{Tb}(\text{III})$, в 40 и 100 раз, соответственно, по сравнению с 300 К, а цвет фотолюминесценции, очевидно, меняется с красного при 300 до ярко-зеленого на 77 К. Таким образом, описанные выше соединения **13** и **15** можно рассматривать в

качестве потенциальных функциональных компонентов новых люминесцентных сенсорных устройств.

Литература

1. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. Fanga, J. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H. Zhou. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042–3066.
2. G. M. Farinola, R. Ragni. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3467-3482.
3. N. Domingo, E. Bellido, D. Ruiz-Molina. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 258–302.
4. Е.Н. Егоров, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Изв. АН., Сер. хим., 2013, № 8, 1924-1929
5. I. G. Fomina, Zh. V. Dobrokhotoва, V. O. Kazak, G. G. Aleksandrov, K. A. Lysenko, L. N. Puntus, V. I. Gerasimova, A. S. Bogomyakov, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3595.
6. I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotoва, A.B. Ilyukhin, G.G. Aleksandrov, V.O. Kazak, A.E. Gehman, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, Y.S. Zavorotny, V.I. Gerasimova, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. *Polyhedron*, 2013, **65**, 152–160.
7. I. G. Fomina, Zh. V. Dobrokhotoва, A. B. Ilyukhin, V. I. Zhilov, A. S. Bogomyakov, A. A. Antoshkov, Y. S. Zavorotny, V. I. Gerasimova, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 18104–18116.