

**Егоров Евгений Николаевич**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) И ЛАНТАНИДОВ(III)**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва – 2013**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Сидоров Алексей Анатольевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
заведующий сектором химии  
металлокомплексных супрамолекулярных систем,  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
**Горбунова Юлия Германовна**

доктор химических наук, профессор, ведущий  
научный сотрудник кафедры органической химии  
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова  
**Вацадзе Сергей Зурабович**

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС)  
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «11» декабря 2013 года в 11 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва,  
Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991,  
ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)

Автореферат разослан «11» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.021.01  
кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Интерес к цинк-лантанидным комплексам обусловлен их люминесцентными свойствами, которые открывают возможности их применения в качестве материалов для лазеров, компонентов тонких люминесцирующих пленок, оптических усилителей, сенсоров, излучающих слоев электролюминесцентных устройств. Поскольку поглощение ионов лантанидов(III) обычно малоинтенсивное, для увеличения эффективности поглощения энергии возбуждения используют лиганды-антенны, имеющие высокие коэффициенты экстинкции, которые могут передавать поглощенную энергию возбуждения ионам лантанидов(III) вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов. Увеличить эффективность передачи энергии от ароматических фрагментов можно посредством использования металлсодержащих фрагментов, так называемых *d*-блоков. В качестве металлов *d*-блока в составе *d-f*-гетерометаллических комплексов используются атомы с пустыми или заполненными *d*-оболочками, например, Zn(II).

Одним из активно развивающихся направлений современной координационной химии являются исследования в области получения и изучения свойств металл-органических координационных полимеров, которые могут выполнять роль контейнеров для хранения неких субстратов, например, газов или растворителей. Развитие технологий по синтезу координационных полимеров и широкие возможности по использованию различных металлсодержащих частиц способствуют поиску полифункциональных материалов, сочетающих в себе как минимум два физических свойства: сорбцию и люминесценцию. В случае обнаружения систем, в которых сорбирование и/или десорбирование определенных субстратов влияют на эти характеристики, можно использовать их для создания сенсоров на определенные соединения.

**Цель работы.** Разработка методов синтеза фотолюминесцентных гетерометаллических цинк-лантанидных комплексов молекулярного и полимерного строения с анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами, исследование строения и физико-химических свойств полученных соединений.

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

1. Синтез Zn(II)-Ln(III) (Ln(III) = Eu, Tb) гетерометаллических комплексов с анионами карбоновых кислот (пивалиновая (HPiv), 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойная (Hhbzo) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойная (Hbzo) кислоты). Исследование влияния условий синтеза на состав конечного продукта в реакциях получения гетерометаллических соединений.

2. Синтез координационных полимеров на основе гетерометаллических фрагментов  $\{Zn_2Eu(O_2CR)_6(NO_3)\}$  ( $O_2CR = hbzo, bzo$ ) и мостиковых N-донорных лигандов.

3. Исследование строения и физико-химических свойств (фотолюминесцентные, электрохимические, сорбционные, термическая устойчивость и другие) выделенных молекулярных и полимерных соединений.

**Научная новизна.** Синтезированы и исследованы химические свойства, строение и фотолюминесцентные свойства новых Zn(II)-Ln(III) гетерометаллических комплексов би- и трехъядерного строения, с анионами пивалиновой, 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзойной и 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислот.

Показано, что линейные фрагменты  $\{Zn_2Ln(O_2CR)_6(NO_3)\}$  могут быть использованы для формирования обладающих фотолюминесцентными свойствами линейных и слоистых координационных полимеров за счет связывания мостиковыми полипиридиновыми лигандами (4,4'-бипиридин (4,4'-bpy), 4-(4-N,N-диметиламинофенил)-2,6-бис(4-пиридил)пиридин (dmapy), 2,4,6-трис(4-пиридил)пиридин (tpp), 2,4,6-трис(4-пиридил)-1,3,5-триазин (4-ptz) и 2,4,6-трис(3-пиридил)-1,3,5-триазин (3-ptz)).

Найдено, что действие 2,2'-бипиридина (2,2'-bpy) на  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$  (Zn : L = 1 : 1) приводит к образованию  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(2,2'-bpy)_2]$ ; а реакция полученного *in situ* пивалатного комплекса цинка с 2,2'-bpy (Zn : L = 1 : 1) в MeCN с  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  приводит к образованию ранее неизвестного ионного соединения  $[Zn_2(Piv)_3(2,2'-bpy)_2][ZnEu(NO_3)_3(Piv)_3(2,2'-bpy)]$ . В аналогичных реакциях  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$  с 1,10-фенантролином (1,10-phen) или полученного *in situ* пивалатного комплекса цинка с 1,10-phen в MeCN с  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в качестве основного продукта реакции образуется трехъядерный треугольный комплекс  $[Zn_2Eu(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(1,10-phen)_2]$ , т.е. в результате этой реакции порядок смешения реагентов не влияет на состав конечного продукта, образуется комплекс иного строения.

Установлено, что фотолюминесцентные свойства Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами  $Piv^-$ ,  $hbzo^-$ ,  $bzo^-$  и N-донорными лигандами обусловлены D→F переходами ионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ . Показано, что квантовые выходы люминесценции для Zn(II)-Tb(III) комплексов с анионами  $hbzo^-$ ,  $bzo^-$  и N-донорными лигандами значительно выше, чем для соответствующих Zn(II)-Eu(III) аналогов.

Показано, что УФ-облучение или действие окислителей на комплексы с анионом 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзойной кислоты приводит к генерированию феноксильных радикалов, что перспективно для получения материалов, дающих регистрируемый отклик в магнитных или люминесцентных свойствах.

**Практическая значимость.** Разработаны методики синтеза новых гетерометаллических Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами, которые могут использоваться в качестве фотолюминесцентных и сорбционных материалов, а также прекурсоров материалов на основе сложных оксидов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Разработка методов синтеза молекулярных комплексов Zn(II), Co(II) и гетерометаллических Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами.
2. Анализ особенностей строения молекул выделенных комплексов и их кристаллических упаковок.
3. Результаты физико-химических исследований полученных соединений.

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА, обработка полученных результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и подготовлены материалы для публикаций.

**Апробация работы.** Результаты исследований представлены на Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и образования» (г. Чебоксары, 2012 г.), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (г. Новосибирск, 2012 г.), IX Всероссийской конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2012 г.), III конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2013 г.), Международной научно-практической конференции «Теоретические и прикладные аспекты химической науки, товарной экспертизы и образования» (г. Чебоксары, 2013 г.) и X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2013 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-03-90410 и 12-03-90418), Президиума Российской академии наук, Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – гранты НШ-3672.2010.3, НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях (в журналах, рекомендуемых к опубликованию ВАК) и тезисах 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка использованной литературы. Материал изложен на 182 страницах текста и содержит 123 рисунка, 17 схем и 19 таблиц. Список использованной литературы включает 185 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

### **Глава 1. Литературный обзор**

Обзор посвящен гомо- и гетерометаллическим комплексам цинка(II) и лантанидов(III), описанию их строения и фотолюминесцентных свойств. Первая часть главы посвящена гомометаллическим молекулярным и полимерным комплексам цинка(II) с карбоксилатными анионами. Приведены известные полиядерные комплексы цинка(II). Рассмотрены координационные полимеры цинка(II), полученные связыванием би- и трехъядерных карбоксилатных фрагментов цинка(II) N-донорными мостиковыми лигандами и анионами ди- и трикарбоновых кислот, а также изоретикулярные металл-органические полимерные комплексы цинка(II),

структура которых сформирована из октаэдрических фрагментов  $\{Zn_4O(OOC)_6\}$ , связанных с анионами дикарбоновых кислот. Во второй части литературного обзора рассмотрены молекулярные и полимерные карбоксилатные комплексы лантанидов(III), описаны их люминесцентные свойства. Приведены особенности люминесценции ионов лантанидов(III) и механизм люминесценции координационных соединений лантанидов(III). В третьей части обзора представлены гетерометаллические цинк-лантанидные комплексы с карбоксилатными анионами молекулярного и полимерного строения, приведены их люминесцентные свойства.

## Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе представлены методики синтеза новых соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, приведены данные их элементного анализа<sup>1</sup> и ИК-спектроскопии, а также описаны приборы, используемые для проведения рентгеноструктурного анализа<sup>2</sup>, рентгенофазового анализа<sup>3</sup> и спектроскопии ЭПР<sup>4</sup>, изучения электрохимических<sup>5</sup> и фотолюминесцентных<sup>6</sup> свойств, а также ДСК и ТГА<sup>7</sup> полученных соединений.

## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Триметилацетатные Zn(II)-Ln(III) (Ln = Eu, Tb) комплексные соединения с N-донорными лигандами

Взаимодействие пивалата цинка(II)  $[Zn(Piv)_2]_n$  с  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в MeCN (соотношение Zn : Eu = 3 : 1) приводит к образованию трехъядерного молекулярного комплекса  $Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2$  (**1**) (схема 1). В **1** атом Eu(III) связан с атомами Zn(II) шестью мостиковыми пивалат-анионами ( $Piv^-$ ), а атомы Zn достраивают свое окружение до искаженного тетраэдра координацией атома N молекулы MeCN. Атом Eu(III) находится в восьмикоординационном окружении, состоящем из шести атомов O мостиковых анионов  $Piv^-$  и двух атомов O хелатной нитратной группы.

Исследование химических свойств **1** показало, что терминальные молекулы MeCN могут быть замещены на моно- и бидентатные N-донорные лиганды (2,3-лутидин (2,3-lut), 2,2'-бипиридин (2,2'-bpy)) с сохранением строения металлоостова:  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(2,3-lut)_2] \cdot MeCN$  (**2**) и  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(2,2'-bpy)_2]$  (**3**) соответственно (схема 1). Строение молекулы комплекса **2** аналогично **1**. Строение молекул соединения **3** отличается от **1** и **2** тем, что координационное число (КЧ) атома цинка увеличивается до 5 за счет координации хелатной молекулы 2,2'-bpy, вследствие чего, окружение атомов цинка соответствует искаженной тетрагональной пирамиде.

<sup>1</sup> Элементный анализ выполнен к.х.н. И.П. Столяровым в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва).

<sup>2</sup> Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. М.А. Кискиным в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва).

<sup>3</sup> Рентгенофазовый анализ проведен д.х.н. А.Б. Илюхиным в ЦКП МГУ (г. Москва).

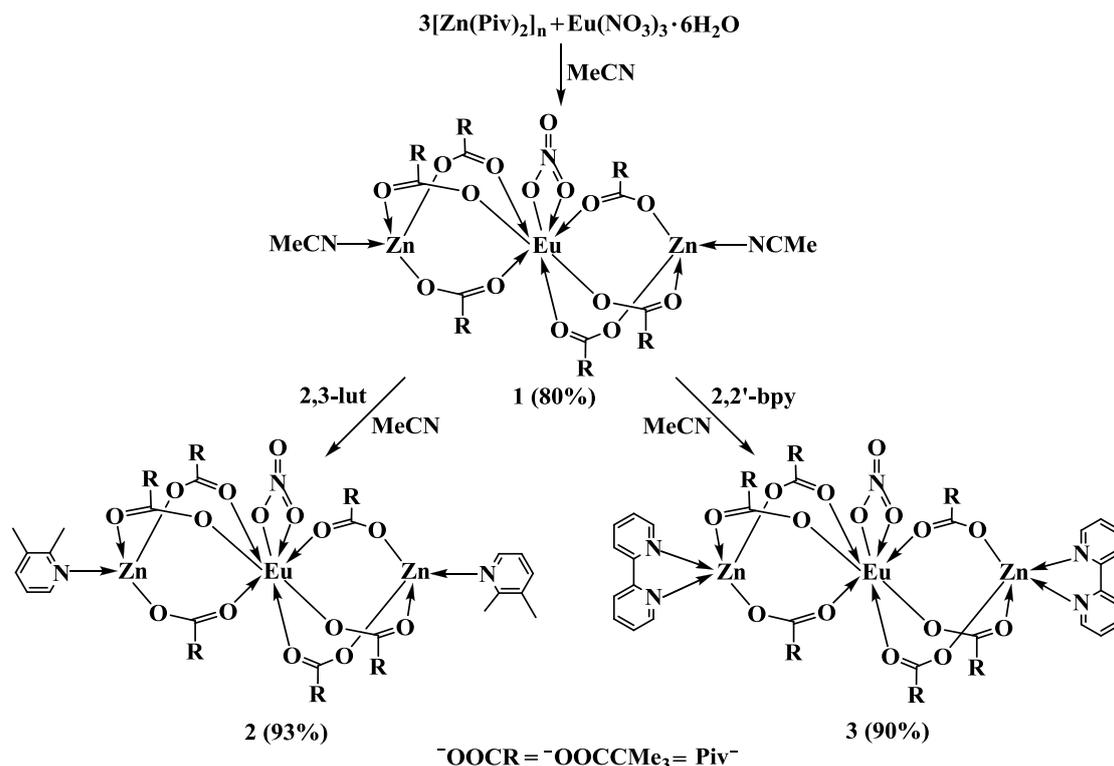
<sup>4</sup> Исследования ЭПР выполнены д.х.н. В.В. Мининым и к.х.н. Н.Н. Ефимовым в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва).

<sup>5</sup> Электрохимические исследования проведены д.х.н. Т.В. Магдесиевой в МГУ (г. Москва).

<sup>6</sup> Исследования фотолюминесцентных свойств проводились автором и Е.А. Михалевой в ИФХ НАНУ (г. Киев).

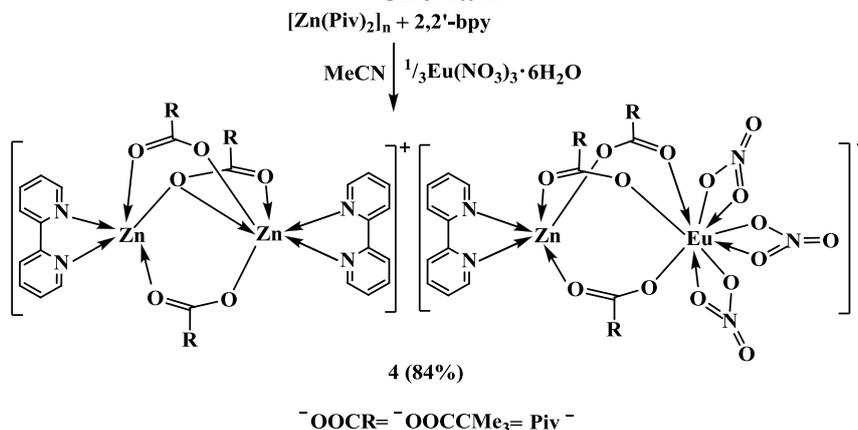
<sup>7</sup> ТГА и ДСК эксперименты выполнены д.х.н. Ж.В. Доброхотовой в ИОНХ РАН (г. Москва).

### Схема 1



Взаимодействие продукта реакции  $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$  и 2,2'-bpy в MeCN с  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соотношение Zn : Eu = 3 : 1) приводит к образованию ионного соединения  $[\text{Zn}_2(\text{Piv})_3(2,2'\text{-bpy})_2][\text{ZnEu}(\text{NO}_3)_3(\text{Piv})_3(2,2'\text{-bpy})]$  (**4**) (схема 2). Комплекс **4** состоит из биядерного катиона  $[\text{Zn}_2(\text{Piv})_3(2,2'\text{-bpy})_2]^+$  (**4a**) и аниона  $[\text{ZnEu}(\text{NO}_3)_3(\text{Piv})_3(2,2'\text{-bpy})]^-$  (**4b**).

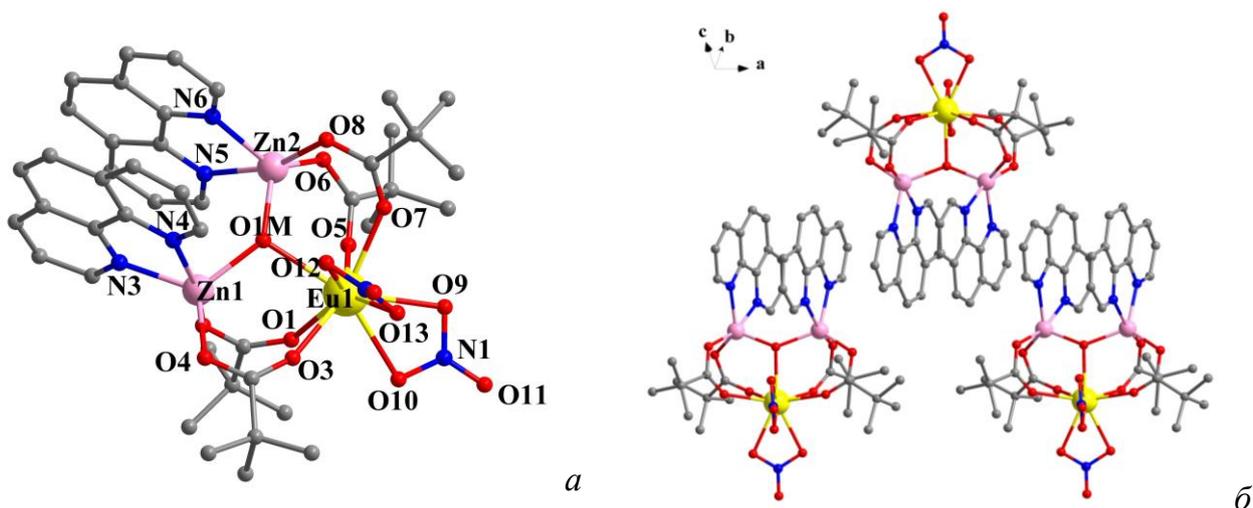
### Схема 2



Таким образом, в данном случае порядок введения реагентов (добавление 2,2'-bpy к  $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$  (Zn : L = 1 : 1) или, наоборот, добавление 2,2'-bpy к  $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$  в растворе и последующее прибавление  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) влияет на состав и строение образующегося продукта. С другой стороны такого влияния не наблюдалось при синтезе комплекса **2**, который можно получить взаимодействием  $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$  с  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 2,3-lut, независимо от порядка введения в реакцию двух последних реагентов. Вероятно, это связано с тем, что в случае замещения молекул MeCN на хелатирующий лиганд 2,2'-bpy наблюдается сохранение уже сформированного

устойчивого гетерометаллического металлоостова, сопровождающееся его незначительной трансформацией, в первую очередь, за счет увеличения координационного числа атомов цинка(II). В случае гомометаллического карбоксилатного комплекса Zn(II) с координированными молекулами хелатирующего лиганда (2,2'-bpy) реакция протекает с участием достаточно прочных фрагментов, образованных атомом металла, блокированного хелатирующим лигандом. Ранее в подобных системах влияния порядка введения реагентов на состав образующихся продуктов и образование анионных комплексов без введения в систему органического катиона не наблюдалось.

Реакция  $[Zn(Piv)_2]_n$  с 1,10-phen и  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Zn : L = 1 : 1$ ,  $Zn : Eu = 3 : 1$ ), а также добавление 1,10-phen к  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$  ( $Zn : L = 1 : 1$ ) в MeCN приводит к образованию молекулярного комплекса  $[Zn_2Eu(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(1,10-phen)_2] \cdot MeCN$  (**5**·MeCN) треугольного строения (рис. 1а). В результате реакции наблюдается трансформация исходного соединения с линейным металлоостовом  $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ , порядок смешения реагентов не влияет на состав конечного продукта. Получен изоструктурный соединению **5**·MeCN комплекс тербия(III)  $[Zn_2Tb(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(1,10-phen)_2] \cdot MeCN$  (**6**·MeCN).

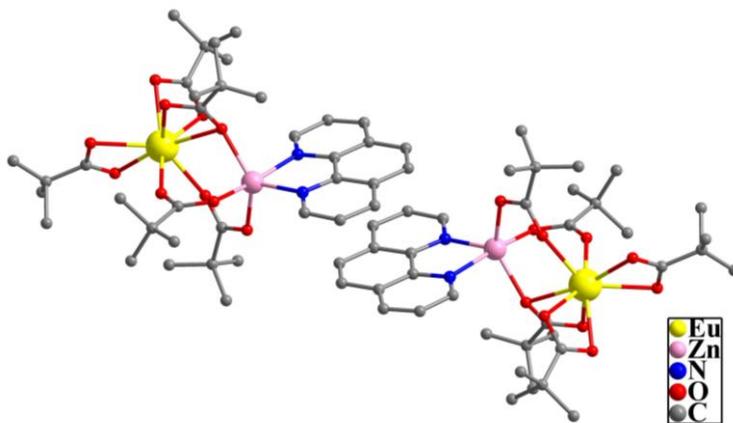


**Рис. 1.** Строение молекулы (а) и кристаллическая упаковка (б) комплекса **5**·MeCN

Замена соли лантанида(III) также может влиять на строение образующегося гетерометаллического соединения. При использовании  $[Eu_2(Piv)_6(Hpiv)_6] \cdot Hpiv$  вместо  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в реакции с  $[Zn(Piv)_2]_n$  и 1,10-phen (при соотношении реагентов  $Zn : L = 1 : 1$ ,  $Zn : Eu = 2 : 1$ ) образуется биядерное соединение  $[ZnEu(Piv)_5(1,10-phen)] \cdot MeCN$  (**7**·MeCN) (рис. 2).

Гетерометаллические комплексы Zn-Ln с анионами пивалиновой кислоты имеют островное строение, молекулы которых в кристалле изолированы, за исключением соединений **5**·MeCN и **7**·MeCN. Между координированными молекулами 1,10-phen соседних молекул комплекса наблюдается формирование  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий (плоскости молекул 1,10-phen параллельны, кратчайшее расстояние 3.35 Å).

Таким образом, в кристалле наблюдается формирование ассоциатов из двух молекул комплекса (рис. 2). В комплексе **5**·MeCN между ароматическими фрагментами фенантролиновых лигандов в молекуле и между двумя соседними молекулами комплекса наблюдается образование  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий (среднее расстояние между практически параллельными



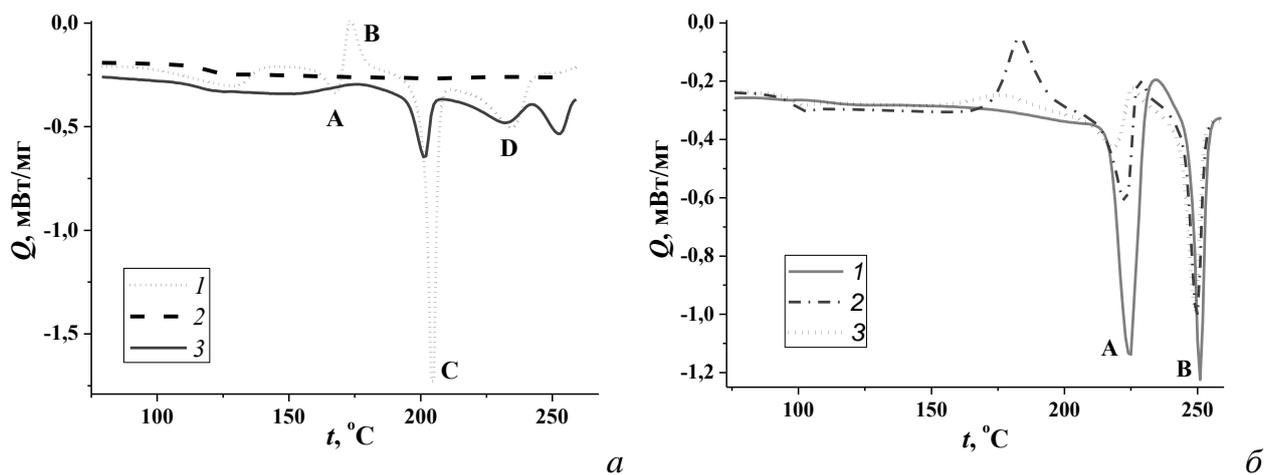
**Рис. 2.** Молекулярное строение комплекса **7**·MeCN

плоскостями ароматических колец (углы между плоскостями лежат в диапазоне 0-5.1°) составляет  $\sim 3.3$  Å). В результате формирования таких внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристалле наблюдается образование стопочной упаковки молекул вдоль оси *a* (рис. 1б).

Методами ДСК и ТГА показано, что для комплексов **5**·MeCN и **7**·MeCN первой стадией термической деструкции является удаление сольватной молекулы MeCN (70-150 °С (**5**·MeCN) и 65-145 °С (**7**·MeCN)). Устойчивость молекул комплексов сохраняется вплоть до 280 и 260 °С соответственно. Выше указанных температур происходит окислительная деструкция комплексов. Твердым продуктом термолиза комплекса **5**·MeCN является смесь оксидов ZnO и ZnEu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, для соединения **7**·MeCN – смесь ZnO и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно данным ДСК для обоих комплексов процессы в температурном интервале 150-270 °С протекают без изменения массы и сопровождаются энергетическими изменениями (рис. 3). Для выяснения их природы было проведено подробное исследование образцов соединений методом ДСК в интервале температур 25-260 °С в инертной атмосфере и продуктов термического превращения для **5**·MeCN методом РСА. Для **5**·MeCN методами адиабатической калориметрии в интервале 86-303 К (от -187 до 30 °С) и ДСК в интервале температур 253-415 К (от -20 до 143 °С) была получена зависимость теплоемкости от температуры.

Полученные данные показывают, что структура десольватированного комплекса **5** является устойчивой, не претерпевает фазовых превращений до 160 °С. Выше 160 °С происходит фазовое превращение, связанное с трансформацией исходной и формированием новой супрамолекулярной упаковки, приводящее к частичному разрушению кристаллической фазы и переходу в состояние стекла. Характер плавления образца зависит от термической обработки, т.е. от его фазового состава.

Десольватированный комплекс **7** является устойчивой структурой до 200 °С, претерпевающей структурное превращение в температурном интервале 210-230 °С, приводящее к частичному переходу образца в состояние стекла, полная повторная кристаллизация которого не происходит.



**Рис. 3.** Зависимости изменения теплового потока в интервале 25-260 °С для 5·MeCN (*а*; 1 – первичный нагрев, 2 – повторный нагрев, 3 – повторный нагрев образца после нагревания до 215 °С) и 7·MeCN (*б*; 1 – первичный нагрев, 2 – повторный нагрев, 3 – третий нагрев)

На основании устойчивости фрагмента  $\{Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6\}$  по отношению к избытку 2,3-lut предполагается возможность связывания этих фрагментов мостиковыми N-донорными лигандами, такими как 4,4'-bpy, 4-ptz и др. Однако оказалось, что реакции **1** с такими лигандами не позволяют выделить качественные кристаллы полученных соединений, что затрудняет определить их строение и состав. Возможность изменения условий реакции и выделения кристаллов осложнены ограниченной растворимостью соединения **1**, которое растворяется в MeCN и  $CH_2Cl_2$ , в других растворителях оно разрушается. В связи с этим нами были предприняты попытки получения комплексов аналогичного строения  $\{Zn_2Ln(NO_3)(O_2CR)_6\}$  ( $O_2CR = hbzo, bzo$ ) с кислотами, содержащими при карбоксильной группе объемные заместители, улучшающие растворимость образующихся комплексов.

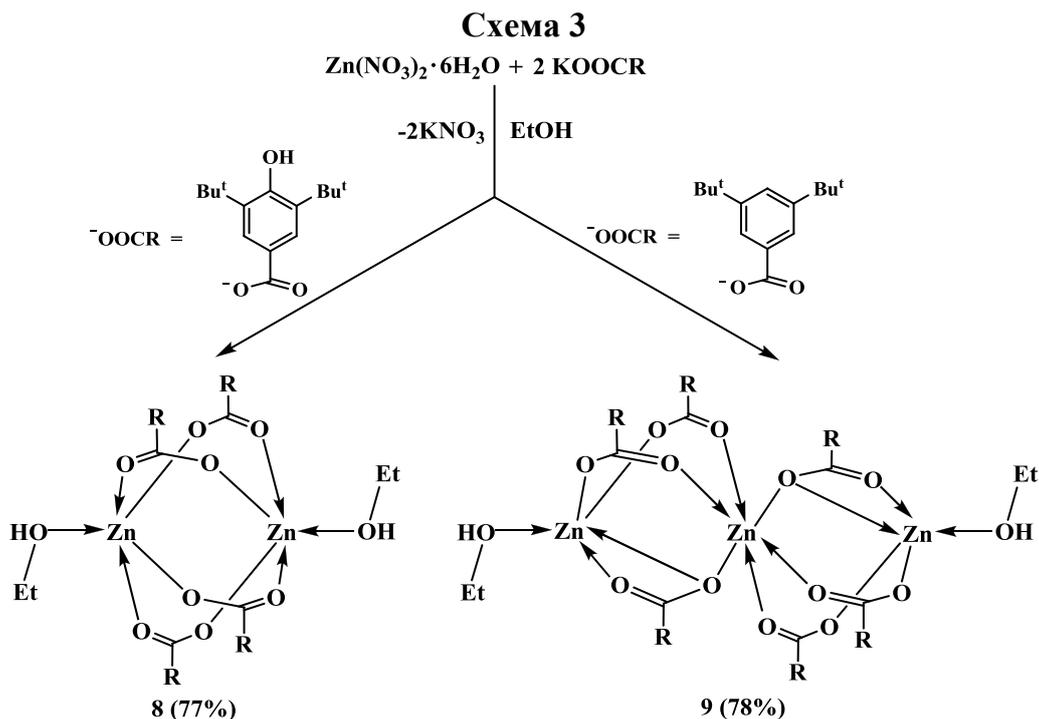
### 3.2. Гомометаллические комплексные соединения переходных металлов

#### 3.2.1. Комплексные соединения цинка(II) с анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот

Взаимодействие  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и калиевых солей 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной (Khbzo) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот (Kbzo), полученных по реакции Hhbzo и Hbzo с KOH, в этаноле при комнатной температуре приводит к медленной кристаллизации биядерного  $[Zn_2(hbzo)_4(EtOH)_2] \cdot 4EtOH$  (**8**) и трехъядерного  $[Zn_3(bzo)_6(EtOH)_2]$  (**9**) комплексов соответственно (схема 3).

Соединение **8** представляет собой симметричный биядерный комплекс, в котором атомы Zn(II) ( $Zn \cdots Zn$  2.8784(6) Å) связаны четырьмя  $\mu$ -мостиковыми карбоксилатными анионами hbzo<sup>-</sup>. Геометрия окружения атома Zn(II) соответствует квадратной пирамиде: атомы O карбоксилатных групп лежат в основании ( $Zn-O$  2.0303(12)-2.0433(12) Å, выход Zn из плоскости  $O_4$  составляет 0.3236(7) Å), атом O

координированной молекулы EtOH находится в вершине пирамиды (Zn–O 1.9908(12) Å).

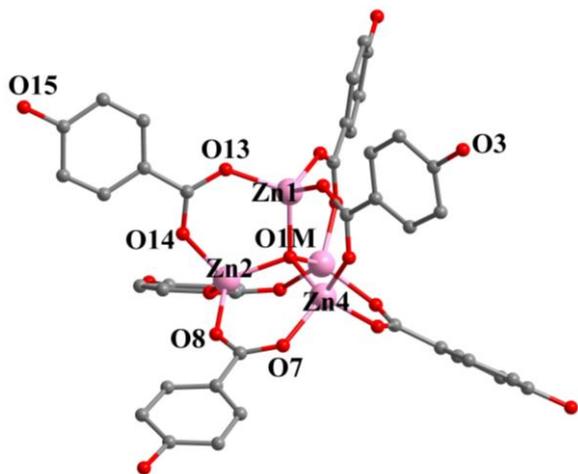


Комплекс **9** имеет трехъядерное линейное строение. Атомы Zn(II) (Zn···Zn 3.458(4) Å) связаны мостиковыми и хелатно-мостиковыми анионами  $bzo^-$  (Zn–O 1.921(19)-2.272(2) Å). Атомы Zn1 достраивают координационное число до 5 за счет связи с атомом O молекулы EtOH. Окружение периферийных атомов Zn1 близко к квадратной пирамиде, центральный атом Zn имеет искаженное октаэдрическое окружение.

Показано, что комплексы **7** и **8** не устойчивы при перекристаллизации из бензола при 60 °С, в результате которой образуются тетраядерные  $\mu_4$ -оксокарбоксилатные комплексы  $[Zn_4(\mu_4-O)(hbzo)_6]$  (**10**) и  $[Zn_4(\mu_4-O)(bzo)_6]$  (**11**). В соединении **10** атомы Zn(II) (Zn···Zn 3.113(11)-3.225(10) Å) связаны с шестью мостиковыми анионами  $hbzo^-$  (Zn–O 1.929(4)-1.954(4) Å), атом O1M связывает четыре атома Zn(II) (Zn–O 1.930(4)-1.970(4) Å), каждый атом Zn(II) и O1M находятся в искаженном тетраэдрическом окружении (рис. 4).

Вероятно, устойчивость **8** и **9** к гидролизу определяется тем, что **8** и **9** нерастворимы в этаноле, поэтому даже если в растворе и присутствуют какие-либо продукты гидролиза, равновесие сдвигается в сторону **8** и **9**. Их гидролиз в неабсолютированном бензоле, в котором растворимость комплекса относительно высока, вероятно, вызван присутствием примеси воды ( $\leq 1$  масс. %, что на порядок больше, чем требуется для реакции).

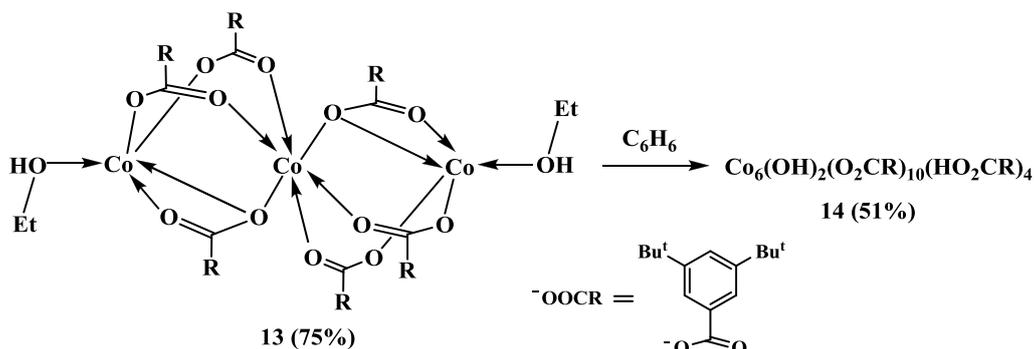
Взаимодействие  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $Khbzo$  или  $Kbzo$  в этаноле при комнатной температуре приводит к формированию биядерного  $[Co_2(hbzo)_4(EtOH)_2] \cdot 4EtOH$  (**12**) и трехъядерного  $[Co_3(bzo)_6(EtOH)_2]$  (**13**) комплексов соответственно.



**Рис. 4.** Молекулярное строение комплекса **10** (*трет*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны)

**13** из бензола (при нагревании, 60 °С) приводит к образованию гексаядерного гидроксокарбоксилатного комплекса  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bzo})_{10}(\text{Hbzo})_4] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$  (**14**·9C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, схема 4), являющегося аналогом известного пивалатного комплекса кобальта [1]. Это же соединение может быть получено по твердофазной реакции хлорида кобальта(II) и Kbzо (механохимический синтез) с последующей перекристаллизацией из бензола.

#### Схема 4



Таким образом, при перекристаллизации из бензола комплексов цинка(II) **8** и **9** образуются тетраядерные  $\mu_4$ -оксокарбоксилатные комплексы  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{hbzo})_6]$  (**10**) и  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{bzo})_6]$  (**11**), а в случае перекристаллизации комплекса кобальта(II) из того же растворителя приводит к наращиванию металлоостова и образованию гексаядерного гидроксокарбоксилатного комплекса  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-bzo})_2(\mu\text{-bzo})_8(\text{Hbzo})_4] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$  (**14**·9C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). В данном случае наблюдается влияние природы металла на строение формирующегося продукта перекристаллизации.

### 3.3. Гетерометаллические комплексные соединения цинка(II) с лантанидами(III)

#### 3.3.1. Комплексные соединения Zn(II)-Ln(III) (Ln = Eu, Tb) с анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот и N-донорными мостиковыми лигандами

Реакции выделенных комплексов цинка(II) **8** и **9** с 2,3-lut и с последующим добавлением  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в MeCN приводят к образованию гетерометаллических молекулярных соединений аналогичного строения  $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\mu\text{-hbzo})_6(\text{NO}_3)(2,3-$

lut)<sub>2</sub>·3MeCN (**15**·3MeCN) и [Zn<sub>2</sub>Eu(μ-bzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(2,3-lut)<sub>2</sub>] (**17**). Эти комплексы можно получить и не выделяя промежуточные соединения **8** и **9**. Следует отметить, что оптимальное соотношение исходных солей металлов соответствует Zn : Eu = 3 : 1, т.е. не при стехиометрическом соотношении. Следует отметить, что выделенные соединения являются растворимыми и устойчивыми в MeCN, EtOH, бензоле и других растворителях, в отличие от вышеописанных гетерометаллических комплексов на основе пивалиновой кислоты (устойчивы в растворах MeCN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), это обусловлено наличием двух *трет*-бутильных групп при бензольном кольце. Были получены комплексы [Zn<sub>2</sub>Tb(μ-hbzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(2,3-lut)<sub>2</sub>] (**16**) и [Zn<sub>2</sub>Tb(μ-bzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(2,3-lut)<sub>2</sub>] (**18**) изоструктурные соединениям **15** и **17** соответственно.

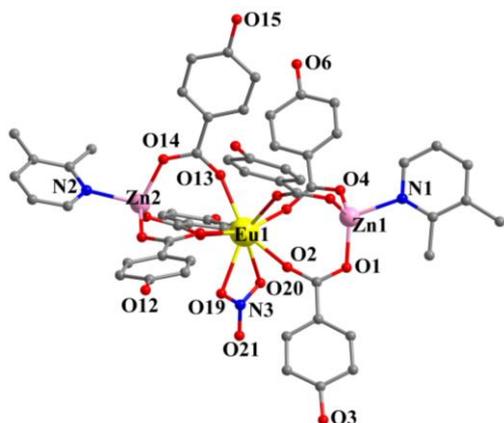
Растворимость этих соединений позволила использовать их в качестве линейных фрагментов для синтеза 1D полимеров, поскольку молекулы 2,3-lut могут быть замещены на бидентатный мостиковый N-донорный лиганд, в частности 4,4'-bpy. В результате были получены цепочечные полимеры [Zn<sub>2</sub>Eu(μ-hbzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(μ-4,4'-bpy)]<sub>n</sub> (**19**) и [Zn<sub>2</sub>Eu(μ-bzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(μ-4,4'-bpy)]<sub>n</sub> (**21**). Эти же соединения могут быть получены при взаимодействии солей металлов и кислот и 4,4'-bpy. Комплекс **21** был получен по методике [2] при взаимодействии Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с Kbzo, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и 4,4'-bpy. Впоследствии методика синтеза была доработана (замещение 2,3-lut в соединении **17** на 4,4'-bpy).

Аналогичным путем были получены изоструктурные соединениям **19** и **21** комплексы тербия(III) [Zn<sub>2</sub>Tb(μ-hbzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(μ-4,4'-bpy)]<sub>n</sub> (**20**) и [Zn<sub>2</sub>Tb(μ-bzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(μ-4,4'-bpy)]<sub>n</sub> (**22**) соответственно.

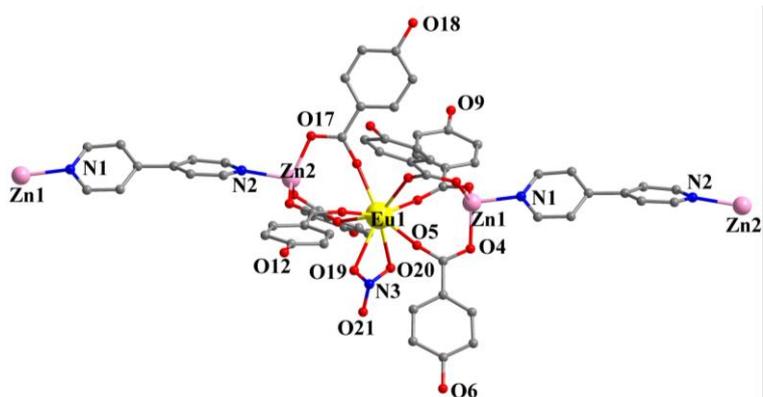
В соединении **15** атом Eu(III) находится в окружении шести атомов O мостиковых анионов hbzo<sup>-</sup>, которые связывают его атомами Zn(II), и двух атомов O хелатной нитратной группы. Координационный полиэдр атома Eu(III) лучшим образом может быть описан как одношарпчатая пентагональная бипирамида (рис. 5). Атомы Zn(II) достраивают свое окружение до искаженного тетраэдра координацией трех атомов O мостиковых анионов hbzo<sup>-</sup> и одного атома N молекулы 2,3-lut.

Строение комплекса **17** подобно вышеописанному **15**. Выделенные полимерные комплексы **19** и **21** сохраняют строение трехъядерного фрагмента {Zn<sub>2</sub>Eu(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)} (O<sub>2</sub>CR = hbzo (**19**); bzo (**21**)). Эти фрагменты связаны в полимерную цепочку мостиковыми молекулами 4,4'-бипиридина: каждая молекула лиганда координирована двумя атомами Zn(II) двух {Zn<sub>2</sub>Eu(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)}, и каждый атом Zn(II) в фрагменте {Zn<sub>2</sub>Eu(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)} координирует по одному атому N молекул 4,4'-bpy (рис. 6). В целом по структурным характеристикам строение полимеров **19** и **21** аналогично.

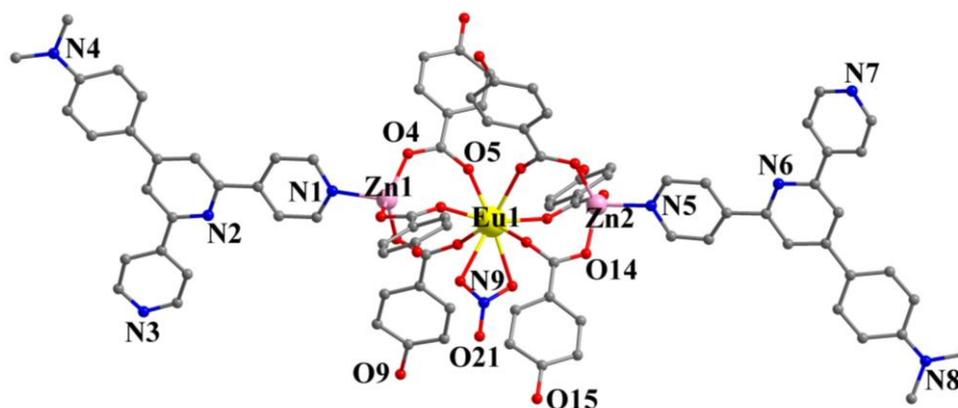
При разработке методик синтеза координационных полимеров на основе фрагмента {Zn<sub>2</sub>Eu(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)} и полипиридиновых лигандов (dmapy и 4-ptz) были выделены молекулярные комплексы состава [Zn<sub>2</sub>Eu(μ-hbzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(L)<sub>2</sub>] (L = dmapy, 4-ptz) (на рис. 7 приведено молекулярное строение соединения [Zn<sub>2</sub>Eu(μ-hbzo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(dmapy)<sub>2</sub>]).



**Рис. 5.** Молекулярное строение комплекса **15** (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны)



**Рис. 6.** Фрагмент полимерной цепочки комплекса **19** (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны)



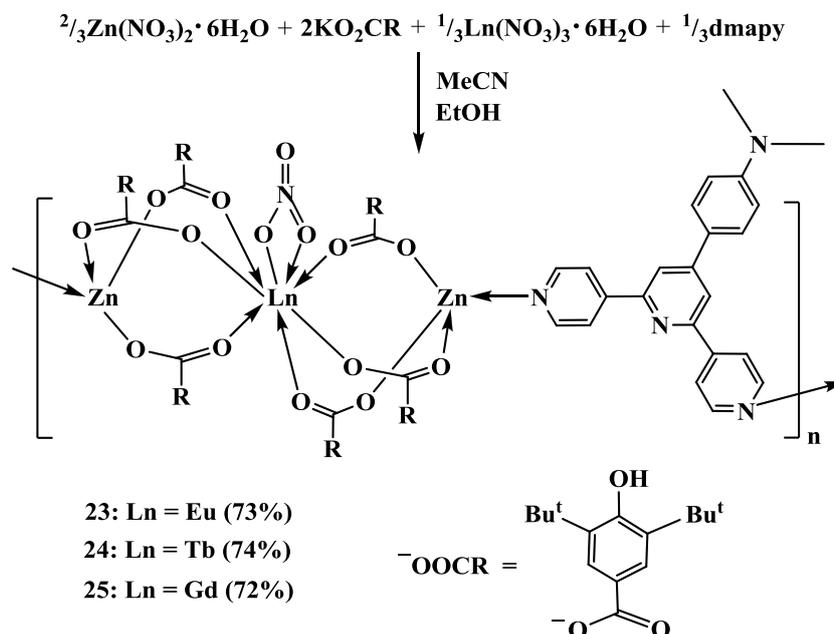
**Рис. 7.** Молекулярное строение комплекса  $[Zn_2Eu(\mu\text{-hbzo})_6(NO_3)(dmapu)_2]$  (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны)

Эти молекулярные комплексы были выделены в реакции  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с  $Kbzo$ ,  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в смеси  $EtOH$  и  $MeCN$  с добавлением  $dmapu$  или  $4\text{-ptz}$ , при нагревании реакционной смеси до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 25-30 минут. Увеличение времени нагрева смеси до 1 часа и последующее выдерживание при комнатной температуре позволяет получать кристаллы координационных соединений полимерного строения –  $[Zn_2Ln(O_2CR)_6(NO_3)L]_n$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb$ ;  $L = dmapu, 4\text{-ptz}$ , см., например, схему 5). В дальнейшем данные условия синтеза применялись для получения полимерных комплексов с другими N-донорными мостиковыми лигандами ( $tpr$  и  $3\text{-ptz}$ ).

В 1D полимерных комплексах  $[Zn_2Ln(\mu\text{-hbzo})_6(NO_3)(\mu\text{-dmapu})]_n$  ( $Ln = Eu$  (**23**),  $Tb$  (**24**) и  $Gd$  (**25**)), структура которых определена на основании данных РСА для **23**, трехъядерные фрагменты  $\{Zn_2Ln(hbzo)_6(NO_3)\}$  ( $Zn-Eu-Zn$   $162.93(2)^\circ$ ) связаны в полимерную цепочку мостиковыми молекулами  $dmapu$ : каждая молекула  $dmapu$  координирована двумя атомами  $Zn(II)$  двух  $\{Zn_2Ln(hbzo)_6(NO_3)\}$ , и каждый атом  $Zn(II)$  в фрагменте  $\{Zn_2Ln(hbzo)_6(NO_3)\}$  координирует по одному атому N молекул  $dmapu$  ( $Zn1-N3$   $2.051(5)$  Å,  $Zn2-N7$   $2.052(5)$  Å). В кристалле комплекса **23** между

пиримидильными фрагментами наблюдаются межмолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (кратчайшие расстояния между плоскостями ароматических лигандов 3.3-3.4 Å).

### Схема 5



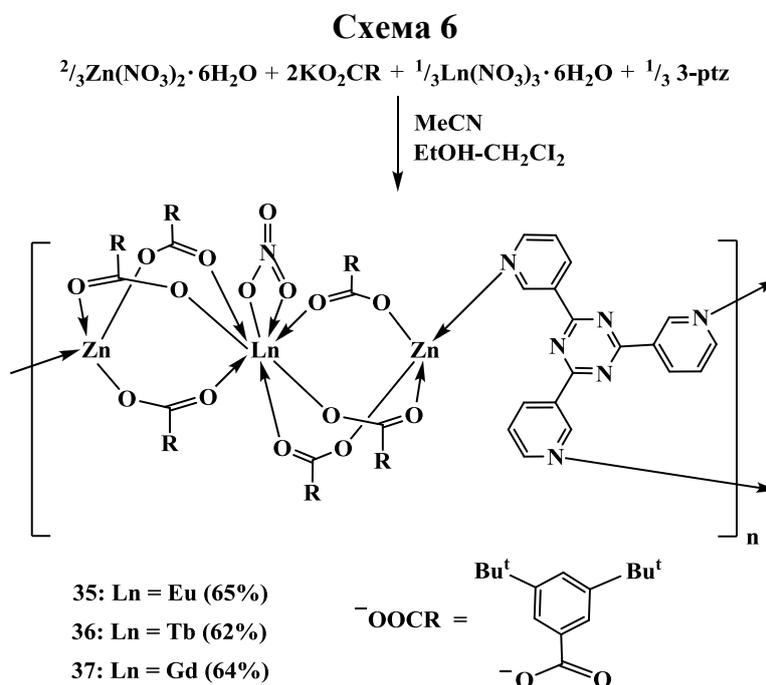
Строение соединения  $[\text{Zn}_2\text{Tb}(\mu\text{-bzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-dmapy})]_n$  (**26**) аналогично комплексу **23** и оно является изоструктурным ранее полученному комплексу  $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\mu\text{-bzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-dmapy})]_n$ , который был получен по методике [2].

Лиганды tpp и 4-ptz, способные связывать до 3 металлоцентров и используемые для синтеза высокоразмерных координационных полимеров, при связывании фрагментов  $\{\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{hbzo})_6(\text{NO}_3)\}$  проявили себя как бидентатные мостиковые лиганды, подобно dmapy в **23**. Были выделены 1D полимеры следующего состава:  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-hbzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-tpp})]_n$  (Ln = Eu (**27**), Tb (**28**) и Gd (**29**)),  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-hbzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-4-ptz})]_n$  (Ln = Eu (**30**) и Tb (**31**)) и  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-bzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-4-ptz})]_n$  (Ln = Eu (**32**), Tb (**33**) и Gd (**34**)).

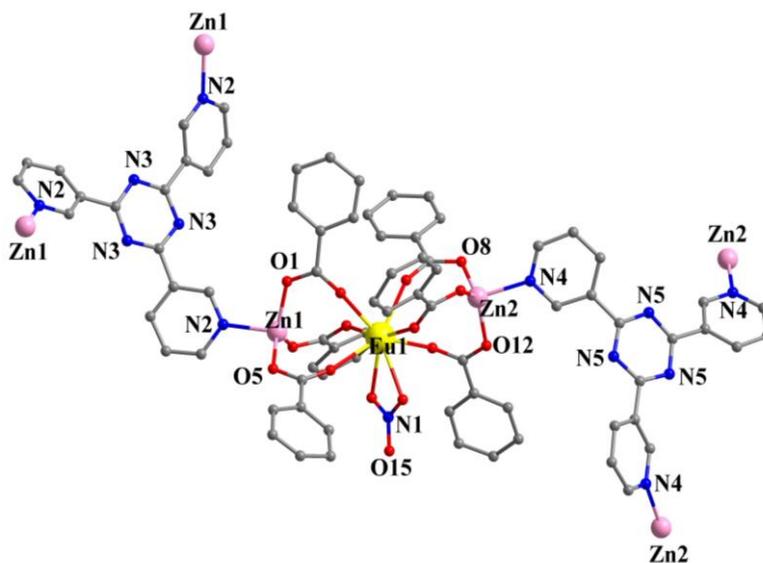
В исследованных соединениях **27-34** (структуры определены для **29**, **30** и **32**) трехъядерные фрагменты  $\{\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)\}$  связаны в полимерную цепочку мостиковыми молекулами L (L = tpp, 4-ptz): каждая молекула L координирована двумя атомами Zn(II) двух  $\{\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)\}$ , и каждый атом Zn(II) в фрагменте  $\{\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)\}$  координирует по одному атому N молекул L. Таким образом, только два из трех атомов N пиримидильных заместителей участвуют в координации, а один атом N остается не связанным с атомом металла.

В кристаллах комплексов **29** и **30** полимерные цепочки изолированы и не наблюдаются взаимодействия между ароматическими фрагментами. А в кристалле **32** между пиримидильными фрагментами наблюдаются межмолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (кратчайшее расстояние между плоскостями ароматических фрагментов  $\sim 3.4$  Å).

Использование мостикового лиганда 3-ptz позволило выделить координационные полимеры слоистого строения взаимодействием  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с  $Kbzo$ ,  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Eu, Tb$  и  $Gd$ ) и 3-ptz:  $\{[Zn_2Ln(\mu-bzo)_6(NO_3)]_3(\mu-3-ptz)_2 \cdot 6MeCN\}_n$  ( $Ln = Eu$  (**35**),  $Tb$  (**36**) и  $Gd$  (**37**)) (схема 6, структура определена для **35**).



В соединении **35** строение фрагмента  $\{Zn_2Ln(bzo)_6(NO_3)\}$  аналогично вышеописанным  $Zn(II)$ - $Ln(III)$  комплексам с N-донорными лигандами (рис. 8). Слои в 2D комплексе сформированы по типу пчелиных сот. Между слоями наблюдаются межмолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия за счет перекрывания ароматических фрагментов мостиковых лигандов 3-ptz, кратчайшее расстояние между плоскостями пиридиновых фрагментов составляет 3.5 Å. Данное соединение является пористым координационным полимером. Расчетный объем полостей, которые заполнены сольватными молекулами MeCN, для пробной молекулы с радиусом 1.4 Å составляет порядка 23%, что делает его перспективным для исследований сорбции газов и органических субстратов.



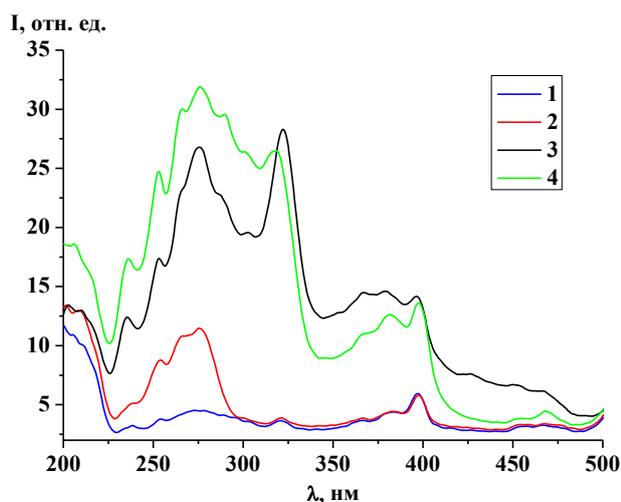
**Рис. 8.** Фрагмент слоя комплекса **35** (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны)

### 3.4. Физико-химические свойства полученных комплексных соединений

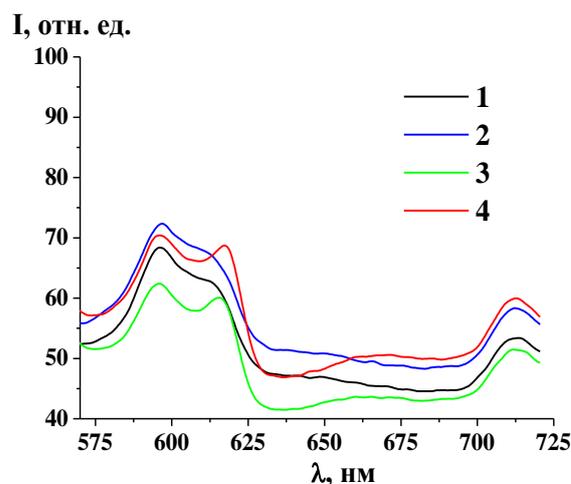
#### 3.4.1. Фотолюминесцентные свойства триметилацетатных Zn(II)-Ln(III)

##### (Ln = Eu, Tb) комплексов с N-донорными лигандами

Для комплексов **1-4** были измерены спектры возбуждения (рис. 9) и эмиссии твердых образцов при комнатной температуре. В спектрах возбуждения проявляются слабые узкие полосы в диапазоне 380-400 нм (с максимумом при 397 нм), которые соответствуют  $f-f$  переходам  $\text{Eu}^{3+}$ , а именно  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_4$ ,  ${}^5\text{L}_6$  (рис.9). В спектрах люминесценции соединений **1-4** при возбуждении светом с длиной волны 397 нм (т.е. непосредственное возбуждение  $\text{Eu}^{3+}$ ) присутствуют узкие линии эмиссии с максимумами при 596 и 617 нм, которые характерны для  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  переходов  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 10).



**Рис. 9.** Спектры возбуждения комплексов **1-4** ( $\lambda_{\text{em}} = 617$  нм) при комнатной температуре



**Рис. 10.** Спектры люминесценции комплексов **1-4** ( $\lambda_{\text{ex}} = 397$  нм) при комнатной температуре

При возбуждении светом с длиной волны, которая соответствует поглощению пиридиновых лигандов (276 нм) в спектрах люминесценции соединений **2-4**, помимо полос люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  присутствуют широкие полосы в УФ-области, для **2** с максимумом при 300 нм, а для соединений **3** и **4** — при 334 нм, которые можно отнести к люминесценции органической части молекулы. Различие энергий соответствующих максимуму этих полос и энергий триплетных уровней лигандов ( $28700 \text{ см}^{-1}$  для 2,3-lut и  $23500 \text{ см}^{-1}$  для 2,2'-bpy), указывает, что эти полосы относятся к флуоресцентному излучению лигандов (энергии синглетных уровней ( $S_1$  и  $S_2$ ) 2,2'-bpy, 2,3-lut и  $\text{Piv}^-$  были определены из ЭСП 2,2'-bpy, 2,3-lut и  $\text{Gd}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6 \cdot \text{HPiv}$  соответственно).

Присутствие полос эмиссии  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции при возбуждении комплексов на длинах волн поглощения лигандов указывает на наличие процессов передачи энергии между лигандами и ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Эффективность этих процессов зависит от положения энергетических уровней лигандов и излучательных уровней иона лантанида(III).

Как видно из энергетической диаграммы на рис. 11, энергии триплетных уровней ( $T_1$ ) всех лигандов выше, чем энергии излучательных уровней  $Eu^{3+}$ . Таким образом, передача энергии возможна со всех лигандов в составе  $d$ -блока (фрагмента, включающего 2,3-lut, 2,2'-bpy и  $Piv^-$ , непосредственно связанные с ионом  $Zn^{2+}$ ). Согласно правилам Латва [3] наиболее эффективным должен быть процесс передачи энергии с 2,2'-bpy непосредственно связанного с  $Zn^{2+}$ , что согласуется с наибольшей интенсивностью люминесценции комплексов **3** и **4**.

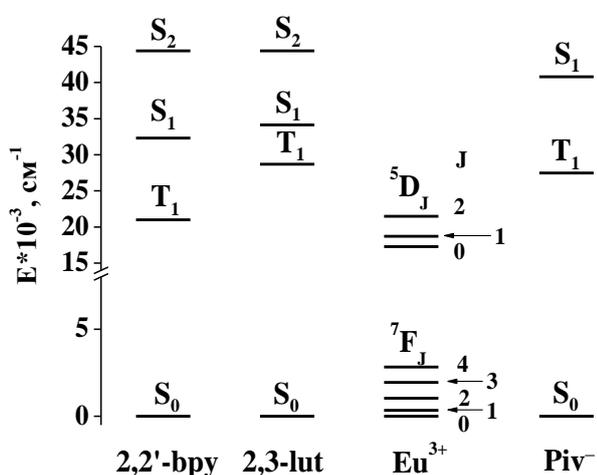


Рис. 11. Энергетическая диаграмма  $Eu^{3+}$ ,  $Piv^-$ , 2,3-lut и 2,2'-bpy

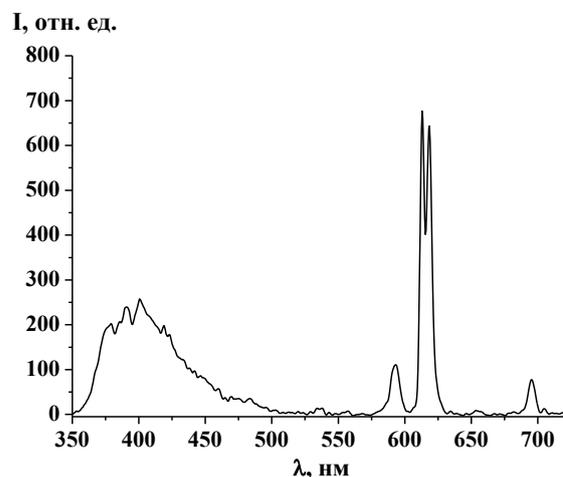


Рис. 12. Спектр люминесценции твердого образца комплекса **5**·MeCN ( $\lambda_{ex} = 345$  нм) при комнатной температуре

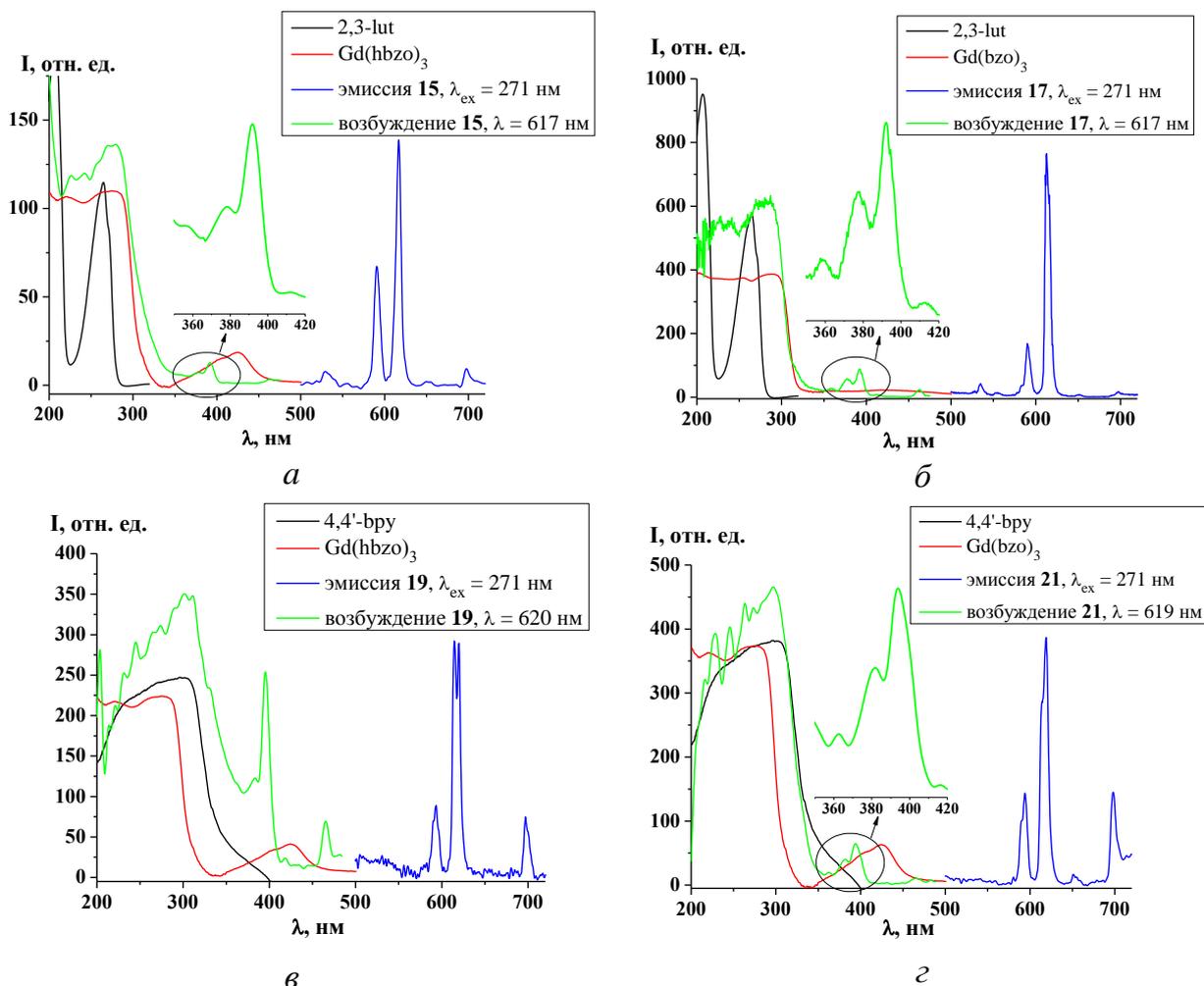
Для комплексов **5** и **6** были измерены спектры возбуждения и эмиссии твердых образцов при комнатной температуре. В спектре ФЛ комплекса **5** присутствуют пики эмиссии с максимумами при 593, 613, 654 и 696 нм, которые относятся к  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  переходам  $Eu^{3+}$  (рис. 12).

В спектре ФЛ соединения **6** наблюдаются характеристические пики эмиссии с максимумами при 490, 545, 587 и 623 нм, которые характерны для  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  переходов  $Tb^{3+}$ . Были изучены фотофизические свойства **5**·MeCN и **7**: определены время жизни возбужденного состояния иона  $Eu^{3+}$ , которые составляют 5.55 мкс (при длине волны эмиссии 619 нм) для комплекса **5**·MeCN и 9.34 мкс (при длине волны эмиссии 616 нм) для комплекса **7**. Квантовые выходы люминесценции соединений **5**·MeCN и **6** составляют  $20 \pm 3\%$  и  $27 \pm 3\%$  соответственно.

### 3.4.2. Фотолюминесцентные свойства комплексов $Zn(II)$ - $Ln(III)$ ( $Ln = Eu, Tb$ ) с анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот и N-донорными мостиковыми лигандами

Для твердых образцов комплексов **15**, **17**, **19** и **21** были изучены люминесцентные свойства при комнатной температуре. Эти соединения обладают сильным красным свечением при возбуждении в диапазоне длин волн 200-300 нм. В спектрах эмиссии (рис. 13) наблюдаются интенсивные узкие полосы, которые могут быть отнесены к металл-центрированной люминесценции  $Eu^{3+}$ , в то время как лиганд-центрированная

люминесценция гасится полностью. В спектрах эмиссии представленных комплексов присутствуют полосы с максимумами при 592, 617 и 700 нм, которые могут быть отнесены к  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$  соответственно (рис. 13). В спектрах люминесценции соединений **15** и **21** наблюдаются слабые полосы в области 650 нм, которые могут быть отнесены к  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  переходу, а полосы в области 530 нм в спектрах эмиссии комплексов **15** и **17** могут быть отнесены к  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1}$  переходам  $\text{Eu}^{3+}$ . Низкая интенсивность полосы при 530 нм в спектрах люминесценции соединений **15** и **17**, а также ее отсутствие в спектрах комплексов **19** и **21** объясняется с быстрым процессом релаксации  ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ .



**Рис. 13.** Спектры эмиссии (люминесценции) и возбуждения комплексов **15** (а), **17**(б), **19** (в), **21** (з) и спектры поглощения 2,3-lut, 4,4'-bpy,  $\text{Gd}(\text{hbzo})_3$  и  $\text{Gd}(\text{bzo})_3$  ( $\lambda_{\text{ex}}$  - длина волны возбуждения,  $\lambda$  - длина волны, при которой фиксированы спектры возбуждения)

Спектры возбуждения соединений **15**, **17**, **19** и **21** были измерены для наиболее интенсивного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (точные значения  $\lambda$  для каждого соединения показаны на рис. 13). В спектрах возбуждения комплексов **15**, **17**, **19** и **21** содержатся малоинтенсивные полосы в области 390 и 465 нм (рис. 13), которые соответствуют поглощению  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ ,  ${}^5L_6$  и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  переходы соответственно), а также полосы

при более низких длинах волн связаны с органическими лигандами. Широкие полосы с максимумами при 270-280 нм в спектрах возбуждения соединений **15** и **17** близки по форме диапазону длин волн к наблюдаемым в спектрах поглощения  $\text{hbzo}^-$  (в  $\text{Gd}(\text{hbzo})_3$ ) и  $\text{bzo}^-$  (в  $\text{Gd}(\text{bzo})_3$ ) соответственно (рис. 13). На основании этого можно сделать вывод, что анионы  $\text{hbzo}^-$  и  $\text{bzo}^-$  играют роль антенны.

Для твердых образцов комплексов **15**, **17**, **19** и **21** были определены квантовые выходы, которые составляют  $4 \pm 1$ ,  $29 \pm 3$ ,  $3 \pm 1$  и  $16 \pm 3\%$  соответственно.

Квантовые выходы люминесценции комплексов **17** и **21**, содержащих анионы  $\text{bzo}^-$ , значительно выше, чем для соответствующих соединений **15** и **19** с анионами  $\text{hbzo}^-$ . Поскольку триплетные уровни  $\text{hbzo}^-$  и  $\text{bzo}^-$  примерно одинаковы, разница в квантовых выходах между этими парами комплексов вызвана присутствием в соединениях **15** и **19** ОН-групп, которые тушат люминесценцию посредством колебательных процессов релаксации.

Были определены квантовые выходы люминесценции и для твердых образцов комплексов тербия(III) **16** и **18**, которые составляют  $5 \pm 1$  и  $31 \pm 3\%$  соответственно.

В соединениях **23**,  $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\mu\text{-bzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-dmaru})]_n$ , **24** и **26** наблюдается люминесценция лиганда  $\text{dmaru}$ . Триплетный уровень  $\text{dmaru}$  (определен из спектра фосфоресценции комплекса **25** расположен ниже, чем  $^5\text{D}_2$  и  $^5\text{D}_4$  уровни  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  соответственно. Таким образом, передача энергии с триплетного уровня  $\text{dmaru}$  на  $^5\text{D}_2$  и  $^5\text{D}_4$  уровни  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  соответственно практически невозможна.

В спектрах люминесценции комплексов европия(III) **27**, **30**, **32**, **35** аналогично вышеописанным комплексам **15**, **17**, **19** и **22** также наблюдаются характеристические пики эмиссии, которые могут быть отнесены к  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Для комплексов тербия(III) **28**, **31**, **33**, **36** в спектрах эмиссии присутствуют пики, которые характерны для  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) переходов иона  $\text{Tb}^{3+}$ .

Для комплексов европия(III) и тербия(III) с анионами  $\text{hbzo}^-$ ,  $\text{bzo}^-$  и N-донорными мостиковыми лигандами были определены квантовые выходы люминесценции (табл. 1). На основании этих данных видно, что квантовые выходы люминесценции комплексов **30** и **31**, содержащих анионы  $\text{bzo}^-$ , значительно выше, чем для соответствующих соединений **32** и **33** с анионами  $\text{hbzo}^-$ . Разница в квантовых выходах может быть обусловлена присутствием ОН-группы в соединениях **30** и **31**, которые тушат люминесценцию посредством колебательных процессов релаксации.

**Таблица 1.** Квантовые выходы люминесценции для комплексов  $\text{Eu}(\text{III})$  и  $\text{Tb}(\text{III})$

| Соединение | Ln(III) | $\text{O}_2\text{CR}$ | Лиганд | $\phi \pm 1, \%$ |
|------------|---------|-----------------------|--------|------------------|
| <b>27</b>  | Eu(III) | $\text{hbzo}^-$       | tpp    | <1               |
| <b>30</b>  |         | $\text{hbzo}^-$       | 4-ptz  | 2                |
| <b>32</b>  |         | $\text{bzo}^-$        |        | 19               |
| <b>35</b>  |         | $\text{bzo}^-$        | 3-ptz  | 15               |
| <b>28</b>  | Tb(III) | $\text{hbzo}^-$       | tpp    | 7                |
| <b>31</b>  |         | $\text{hbzo}^-$       | 4-ptz  | 3                |
| <b>33</b>  |         | $\text{bzo}^-$        |        | 36               |
| <b>36</b>  |         | $\text{bzo}^-$        | 3-ptz  | 27               |

### 3.4.3. Исследование влияния УФ-облучения на фотолюминесцентные свойства $Zn^{II}-Ln^{III}$ ( $Ln = Eu, Tb$ ) комплексов с анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот

Наличие стерически защищенной OH-группы в комплексах с анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной кислоты (Hhbzo) предполагает возможность перехода фенольной группы в относительно стабильный радикал [4]. В связи с этим нами была изучена способность OH-группы к окислению в гомо- и гетерометаллических комплексах с анионами  $hbzo^-$ . Электрохимические исследования растворов соединений **8** и **15** методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показали, что оба комплекса редокс-активны. Методом ЦВА также показано, что окисление Hhbzo — двухэлектронный процесс.

Методом спектроскопии ЭПР зафиксировано образование стабильного радикала в Hhbzo, молекулярных  $Zn(II)-Eu(III)$ ,  $Zn(II)-Tb(III)$  комплексах **15** и **16** с анионами  $hbzo^-$  и 2,3-lut, и полимерных соединениях **19** и **20** при окислении их растворов  $PbO_2$  и при УФ-облучении твердой фазы.

Устойчивость соединений при УФ-облучении подтверждена методом РФА. Первоначально было показано, что соединение **15**·3MeCN не разрушается при десольватации. Для десольватированной формы соединения **15** нам удалось определить структуру комплекса, она близка к исходной. УФ-облучение образца соединения **15** приводит к уширению основных пиков на порошковой дифрактограмме и перераспределению интенсивностей некоторых пиков, но в целом появления новых пиков не наблюдается, что является подтверждением сохранения кристаллической структуры исходного образца.

Сравнение электронных спектров поглощения растворов соединения **15** до облучения, после УФ-облучения раствора комплекса и после УФ-облучения твердого образца также подтверждает устойчивость комплекса в растворе: в ЭСП растворов положение максимумов полос поглощения до и после облучения совпадают.

Показано, что образование радикалов при УФ-облучении тушит фотолюминесцентную активность как молекулярных  $Zn(II)-Eu(III)$ ,  $Zn(II)-Tb(III)$  комплексов (**15** и **16**) с анионами  $hbzo^-$  и 2,3-lut, так и полимерного комплекса **20**. Длительное выдерживание облученных образцов комплексов **15**, **16** и **20** вне источника облучения способствует постепенному «восстановлению» интенсивности люминесценции. Показано, что УФ-облучение комплексов **17** и **18** с анионами  $bzo^-$  и 2,3-lut не сопровождается формированием радикала как в растворе, так и в твердой фазе, но влияет на интенсивность D→F переходов ионов лантанидов(III). Тушение люминесценции соединений **17** и **18** обусловлено формированием квазисвободных электронов проводимости или пар электрон-дырка, которые обусловлены дефектами [5].

### 3.4.4. Сорбционные свойства $Zn(II)-Eu(III)$ комплексов с анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот и N-донорными мостиковыми лигандами

Для полученных полимерных цинк-европиевых комплексов с анионами  $hbzo^-$ ,  $bzo^-$  и N-донорными мостиковыми лигандами были исследованы сорбционные свойства относительно водорода и азота при 78 К. Полученные результаты оценки площади поверхности оказались намного ниже величин ожидаемых по данным РСА, что может быть вызвано схлопыванием полимерных цепочек при десольватации с разрушением супрамолекулярной упаковки, характерной для сольватированных форм полимеров.

Показано, что соединения **24**,  $[Zn_2Eu(\mu-bzo)_6(NO_3)(\mu-dmapy)]_n$ , **27**, **30**, **32** и **35** сорбируют этанол и метанол. Адсорбционная емкость по этанолу комплексов **24** и **30** с анионами  $hbzo^-$  меньше, чем соединений  $[Zn_2Eu(\mu-bzo)_6(NO_3)(\mu-dmapy)]_n$  и **32** с анионами  $bzo^-$  (табл. 2). Предположительно, причиной такого эффекта могут быть более сильные взаимодействия между фрагментами цепочек за счет образования межмолекулярных водородных связей.

Энергия взаимодействия этанола с поверхностью полимерных комплексов с анионами  $bzo^-$  меньше, чем в случае комплексов с анионами  $hbzo^-$ , что приводит к большему заполнению потенциальных пор. Дополнительная причина может заключаться в том, что в случае комплексов с анионами  $bzo^-$  адсорбция идет на гидрофобных участках алкильным заместителем к поверхности, что дает дополнительную возможность образования водородных связей между молекулами спирта, что в энергетическом отношении выгодно и должно способствовать структурным перегруппировкам. В случае соединений с анионами  $hbzo^-$  первичная адсорбция идет с образованием водородных связей, а дальше вступают в силу гидрофобные взаимодействия алкильных заместителей этанола, что сопровождается меньшим выделением энергии и может быть недостаточно для структурных перегруппировок, связанных с увеличением пор/полостей, и как следствие, сорбционная емкость ниже для комплексов с анионами  $hbzo^-$ .

**Таблица 2.** Сорбционные характеристики Zn-Eu комплексов с анионами  $hbzo^-$  и  $bzo^-$

| Комплекс                         | <sup>1</sup> V, см <sup>3</sup> /г | n(EtOH)/n({Zn <sub>2</sub> Eu})<br>при p/p <sub>s</sub> =0 | <sup>2</sup> V, см <sup>3</sup> /г | n(MeOH)/n({Zn <sub>2</sub> Eu})<br>при p/p <sub>s</sub> =0.065 |
|----------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| <b>24</b>                        | 0.022                              | 0.54   | 0.016                              | 0.63   |
| $[Zn_2Eu(bzo)_6(NO_3)(dmapy)]_n$ | 0.219                              | 2.67   | 0.124                              | 2.16   |
| <b>27</b>                        | 0.291                              | 6.51   | 0.163                              | 2.22   |
| <b>30</b>                        | 0.088                              | 1.13   | 0.086                              | 1.77   |
| <b>32</b>                        | 0.142                              | 3.35   | 0.059                              | 0.87   |
| <b>35</b>                        | 0.197                              | 7.35   | 0.134                              | 11.91  |

<sup>1</sup>Адсорбционная емкость по этанолу при p/p<sub>s</sub>=1

<sup>2</sup>Адсорбционная емкость по метанолу при p/p<sub>s</sub>=0.97

Показано, что адсорбционная емкость по метанолу Zn-Eu комплекса **24** с анионами  $hbzo^-$  меньше, чем комплекса с анионами  $bzo^-$   $[Zn_2Eu(\mu-bzo)_6(NO_3)(\mu-dmapy)]_n$ . Причиной такого эффекта могут быть сильные взаимодействия между фрагментами полимерных цепочек за счет образования межмолекулярных водородных связей. В

случае комплексов **30** и **32** наблюдается обратная зависимость: адсорбционная емкость комплекса **30** с анионами  $\text{hbzo}^-$  больше, чем комплекса **32** с анионами  $\text{bzo}^-$  (табл. 2).

Сорбционные данные указывают на протекающие процессы хемосорбции, которые могут быть связаны с частичной перестройкой в полимерных структурах.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 34 новых карбоксилатных гомо- и гетерометаллических Zn(II)-Ln(III) комплекса с N-донорными лигандами, изучение их строения и ряда физико-химических свойств позволило наметить пути получения люминесцентных материалов с необходимыми свойствами.
2. Реакция неорганических солей кобальта(II) и цинка(II) с  $\text{KO}_2\text{CR}$  ( $\text{O}_2\text{CR} = \text{hbzo}$ ,  $\text{bzo}$ ) приводит к образованию комплексов  $[\text{M}_2(\text{hbzo})_2(\text{EtOH})_2]$  и  $[\text{M}_3(\text{bzo})_6(\text{EtOH})_2]$  ( $\text{M} = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ). Перекристаллизация выделенных соединений из бензола ведет к формированию гидроксокарбоксилатного комплекса кобальта(II)  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bzo})_{10}(\text{Hbzo})_4]$  и оксокарбоксилатных комплексов цинка(II)  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6]$ .
3. Разработаны методы синтеза молекулярных Zn(II)-Ln(III) ( $\text{Ln(III)} = \text{Eu(III)}$ ,  $\text{Tb(III)}$ ) гетерометаллических комплексов би- и трехъядерного строения:  $[\text{ZnEu}(\text{Piv})_5(1,10\text{-phen})] \cdot \text{MeCN}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{MeCN}$ , 2,3-lut, 2,2'-bpy),  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_4(1,10\text{-phen})_2]$  и  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)(2,3\text{-lut})_2]$  ( $\text{O}_2\text{CR} = \text{hbzo}$ ,  $\text{bzo}$ ). Показано, что эти соединения можно получать как из гомометаллических комплексов цинка(II), так и за счет замещения N-донорных лигандов в Zn(II)-Ln(III) гетерометаллических комплексах.
4. Показано, что фрагменты  $\{\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{O}_2\text{CR})_6\}$  ( $\text{O}_2\text{CR} = \text{hbzo}$ ,  $\text{bzo}$ ) могут быть использованы в качестве линейных строительных «блоков» для синтеза 1D и 2D координационных полимеров в реакциях с мостиковыми полипиридиновыми лигандами.
5. Изучение фотолюминесцентных свойств полученных Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами  $\text{Piv}^-$ ,  $\text{hbzo}^-$ ,  $\text{bzo}^-$  и N-донорными лигандами выявило наличие интенсивных полос, соответствующих D→F переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . На основании спектров фосфоресценции соответствующих изоструктурных комплексов гадолиния(III) определены энергии триплетных уровней карбоксилатных анионов и N-донорных лигандов. Показано, что квантовые выходы люминесценции для Zn(II)-Ln(III) комплексов, содержащих анионы  $\text{bzo}^-$ , значительно выше, чем для соответствующих соединений с анионами  $\text{hbzo}^-$ . Разница в квантовых выходах может быть обусловлена присутствием в комплексах с анионами  $\text{hbzo}^-$  OH-групп, которые тушат люминесценцию посредством колебательных процессов релаксации.
6. Методом спектроскопии ЭПР зафиксирован переход фенольного фрагмента в стабильный радикал в молекулярных  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{hbzo})_6(\text{NO}_3)(2,3\text{-lut})_2]$  и полимерном  $[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{hbzo})_6(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})]_n$  комплексах при действии окислителя и УФ-облучении. Экспериментально показано, что образование радикалов при УФ-облучении твердых фаз  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{hbzo})_6(\text{NO}_3)(2,3\text{-lut})_2]$  и  $[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{hbzo})_6(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})]_n$  тушит их фотолюминесцентную активность.

7. Для полученных 1D и 2D координационных полимеров на основании сорбционных свойств по отношению к газам (азота и водорода) при 78 К показано, что при десольватации происходит деформация кристаллической решетки исходных сольватированных форм полимеров, сопровождающаяся уменьшением свободного межмолекулярного объема, доступного для молекул адсорбата.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Е.Н. Егоров**, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Синтез и структура новых полиядерных комплексов кобальта(II) с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты. // Изв. АН., Сер. хим. 2013. № 8. С.1924-1929.
2. **Е.Н. Егоров**, Е.А. Михалева, М.А. Кискин, В.В. Павлищук, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Синтез, строение и свойства трехъядерных пивалатных комплексов  $\{Zn_2Eu\}$  с N-донорными лигандами // Изв. АН., Сер. хим. 2013. № 10. С.2141-2149.
3. **Егоров Е.Н.**, Кискин М.А., Гольдберг А.Е., Козюхин С.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. 1D полимерные гетерометаллические комплексы  $[Zn_2Ln]$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) с N-донорными мостиковыми лигандами. Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева «Современные проблемы химической науки и образования». Чебоксары, 2012, Т. I, С. 68-69.
4. **Егоров Е.Н.**, Кискин М.А., Колотилов С.В., Козюхин С.А., Павлищук В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Полимерные гетерометаллические комплексы  $Zn-Ln$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) с полидентатными мостиковыми лигандами: синтез, структура и свойства. Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012». Новосибирск, 2012, С. 107-108.
5. **Егоров Е.Н.**, Кискин М.А., Козюхин С.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Гетерометаллические  $Zn-Ln$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) комплексы с N-донорными лигандами: синтез, структура и физико-химические свойства. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе, 2012, С. 49-50.
6. **Егоров Е.Н.**, Кискин М.А., Козюхин С.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Влияние УФ-облучения на фотолюминесцентные свойства комплексов  $[Zn_2Ln]$  ( $Ln = Eu, Tb$ ). Тезисы докладов III конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2013, С. 38-39.
7. **Егоров Е.Н.**, Кискин М.А., Михалева Е.А., Колотилов С.В., Козюхин С.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Павлищук В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Фотофизические и сорбционные свойства гетерометаллических  $[Zn_2Ln]$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) комплексов с N-донорными лигандами. Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 75-летию со дня рождения В.Н. Николаева «Теоретические и прикладные аспекты химической науки, товарной экспертизы и образования». Чебоксары, 2013, С. 72-75.
8. **Егоров Е.Н.**, Кискин М.А., Михалева Е.А., Павлищук В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез, структура и свойства молекулярных  $Zn-Eu$  пивалатных

комплексов с моно- и бидентатными лигандами. Тезисы докладов X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе, 2013, С. 54-55.

### Список цитируемой литературы

1. М.А. Голубничая, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, М.О. Понина, С.М. Деомидов, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко, И.И. Моисеев. Новые полядерные триметилацетатные комплексы кобальта: синтез и строение // Изв. АН. Сер. хим. 1999. №9. С. 1773-1778.
2. Гольдберг А.Е. Синтез и исследование гомо- и гетероядерных комплексов d-, s- и f-элементов с анионами ароматических монокарбоновых кислот: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – М., 2011. – 143 с.
3. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Lumin. 1997. V.75. №2. P.149-169.
4. A.V. Yakovenko, S.V. Kolotilov, A.W. Addison, S. Trofimenko, G.P.A. Yap, V. Lopushanskaya, V.V. Pavlishchuk. Ni(II), Co(II) and Mn(II) tris(pyrazolyl)borate complexes with 2,6-di-tert-butyl-4-carboxy-phenol: Formation of coordinated phenoxyl radical // Inorganic Chemistry Communications. 2005. V.8. №10. P.932-935.
5. U. Vater, G. Künzler, W. Tews. Quenching problems in inorganic luminescent materials // J. Fluor. 1994. V.4. №1. P.79-82.