

Направленная модификация комплексов лантанидов спирального строения за счёт дополнительного лиганда

Трофимов К.М., Семёнов С.Н., Троянов С.И., Дроздов А.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В последнее десятилетие комплексы лантанидов с протяжённой структурой и кластерного строения интенсивно исследуются в связи с возможностью сочетания уникальных спектроскопических свойств ионов лантанидов и свойств, обусловленных структурой комплексного соединения. Для построения таких комплексов необходимы структурные блоки с заданными свойствами и predetermined координационной геометрией.

В данной работе в качестве таких структурных блоков были выбраны комплексы спирального строения, образованные ионом лантанида и бисацилпиразолоном, полученные недавно в нашей группе. Мы предположили, что комплекс спирального строения не изменит своей структуры при координации с дополнительным лигандом, а также даст комплексы линейного строения, выступив, тем самым, в роли структурного блока с predetermined линейной координацией. В качестве дополнительного лиганда был выбран трифенилфосфиноксид (PPh_3O), основываясь на необходимости использовать монодентантный лиганд, который образует прочный комплекс с ионом лантанида.

Синтез комплексов проводили взаимодействием бисацилпиразолона $\text{H}_2\text{Q}_2\text{Q}$ (бисацилпиразолон с этиленовым мостиком) с нитратом соответствующего лантанида и PPh_3O в спиртовом растворе в присутствии триэтиламина в качестве основания при 78°C в течение часа. Вещества были выделены в виде мелкокристаллических порошков, отделены фильтрованием и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Монокристаллы состава $\text{Tb}_2(\text{Q}_2\text{Q})_3(\text{PPh}_3\text{O})_2$ (**I**) были получены сольвотермальным методом при охлаждении спиртового раствора комплекса в автоклаве от 170 до 30°C в течение трёх суток.

Данные РСА для **I** подтверждают D_3 - симметричное строение комплекса в форме тройной спирали. Атом тербия, как и в случае гидрата $\text{Tb}_2(\text{Q}_2\text{Q})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**II**), имеет $\text{KЧ} = 7$. Координационный полиэдр описывается как одношапочный октаэдр. Как и в **II**, в $\text{Tb}_2(\text{Q}_2\text{Q})_3(\text{PPh}_3\text{O})_2$ дополнительные лиганды располагаются вдоль оси третьего порядка, причём в случае комплекса с трифенилфосфиноксидом искажение значительно слабее ($\angle \text{Tb}(1)\text{Tb}(2)\text{O}(\text{PPh}_3\text{O}) : 178^\circ$). Расстояние $\text{Tb}(1) \cdots \text{Tb}(2)$ равно 6.35 \AA , длина спирального фрагмента в молекуле 7.4 \AA , длина фрагмента с полным оборотом спирали 21 \AA и, следовательно, в молекуле представлена $1/3$ полного оборота спирали.

В спектре люминесценции твёрдого образца наблюдается расщепление линий переходов $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_j$ ($j = 2 - 6$) аналогичное комплексу с водой, что также подтверждает сохранение координационного окружения тербия. Квантовый выход люминесценции относительно родамина Б в спиртовом растворе составляет $35 \pm 5\%$, что вдвое выше чем у **II**.

В заключение можно сказать, что данная работа является первым примером направленного модифицирования комплексов лантанидов спирального строения посредством введения дополнительного лиганда.