

А.Н. Шаповал, Д.В. Бобухов, Н.В. Русакова, А.В. Штеменко, О.В. Снурникова, Ю.В. Коровин

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНО- (Re^+) И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ($\text{Re}^+-\text{Ln}^{3+}$) ТРИКАРБОНИЛ-ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Синтезированы моноядерные комплексы общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -bpy (4,4'-дипиридил) и гетероядерные комплексы общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — ацетилацетон. Комплексы охарактеризованы методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. В гетероядерных иттербий-содержащих комплексах зарегистрирована 4f-люминесценция ионов Yb^{3+} .

Возрастающий в последние годы интерес к люминесцирующим соединениям лантанидов в значительной мере обусловлен возможностью их практического использования, в частности, в материалах новой техники, биомедицине, оптических телекоммуникационных системах [1, 2]. В этой связи особенно важным является поиск таких соединений, в которых 4f-люминесценция ионов лантанидов (Ln^{3+}) могла бы реализоваться с возможно более высокой эффективностью. До недавнего времени исследования в этом направлении были сконцентрированы, прежде всего, на получении таких органических лигандов, в комплексах с которыми люминесцентные характеристики лантанидов (интенсивность, квантовый выход, время жизни) удовлетворяли бы вышеуказанному требованию. Однако в ряде работ последних лет было показано, что 4f-люминесценция может быть эффективно возбуждена также и в том случае, когда роль органического лиганда (как объекта возбуждения) выполняет металлоорганическая часть биядерного комплекса [3, 4]. При этом в качестве центрального атома этой части (кроме лантанидов) используются чаще всего d-металлы [5, 6]. Такого рода гетероядерные комплексы представляют интерес, во-первых, в теоретическом плане, поскольку на проявление спектрально-люминесцентных свойств в них влияет не только химическая природа органического лиганда, но и металл-металльной пары, что является многофакторной проблемой, которая остается пока практически неразрешенной. Во-вторых, экспериментально найдено, что f-d-комплексы характеризуются набором полезных физико-химических свойств (прежде всего, магнитных и люминесцентных), которые обуславливают перспективу их применения [7, 8]. Для получения новой информации о влиянии d-металлсодержащей части гетеробиядерных комплексов на 4f-люминесцентные свойства в работе синтезированы моно- Re^+ - и гетероядерные $\text{Re}^+-\text{Ln}^{3+}$ -содер-

жащие трикарбонил-галогенидные комплексы.

Для образования моноядерного комплекса рения применялся пентакарбонилгалогенид рения (I) общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), полученный по разработанной нами ранее методике [9]. В качестве лиганда (L) использован 4,4'-дипиридил (4,4'-bpy) марки ч.д.а.

Методика получения соединений общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ заключалась в следующем. 0.23 ммоль $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (83 мг $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ или 93.4 мг $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$) смешивали с 0.66 ммоль 4,4'-дипиридила (103.0 мг) и растворяли в 30 см³ гексана. Затем нагревали в токе аргона с обратным холодильником на протяжении 6 ч. Образующиеся желто-оранжевые осадки $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ отфильтровывались и высушивались. Выбор растворителя и молярных соотношений реагирующих веществ обусловлен данными работ [10,11], в которых представлены несколько примеров синтеза моноядерных комплексов общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, где NN — пиридил-имин-содержащие лиганды. При проведении синтеза именно приведенные условия позволили достичь максимального выхода продукта (80—82 % мас. в пересчете на рений). Все полученные соединения растворимы в этаноле, диметилформамиде и дихлорэтаноле.

Для синтеза гетероядерных комплексов общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -bpy; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — ацетилацетон, использовались приведенные выше моноядерные комплексы рения и ацетилацетонаты лантанидов. Последние получены из оксидов этих металлов по методике [12], а гетероядерные комплексы — в соответствии с предложенной ранее методикой [10]. В частности, эквимольные количества $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ и $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавлялись в смесь гептан-бензол (объемное соотношение 1:1) и раствор медленно испарялся на протяжении 14 сут. Полученные кристаллические вещества кирпичного цвета растворимы в ДМФА и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Все синтезированные комплексы очи-

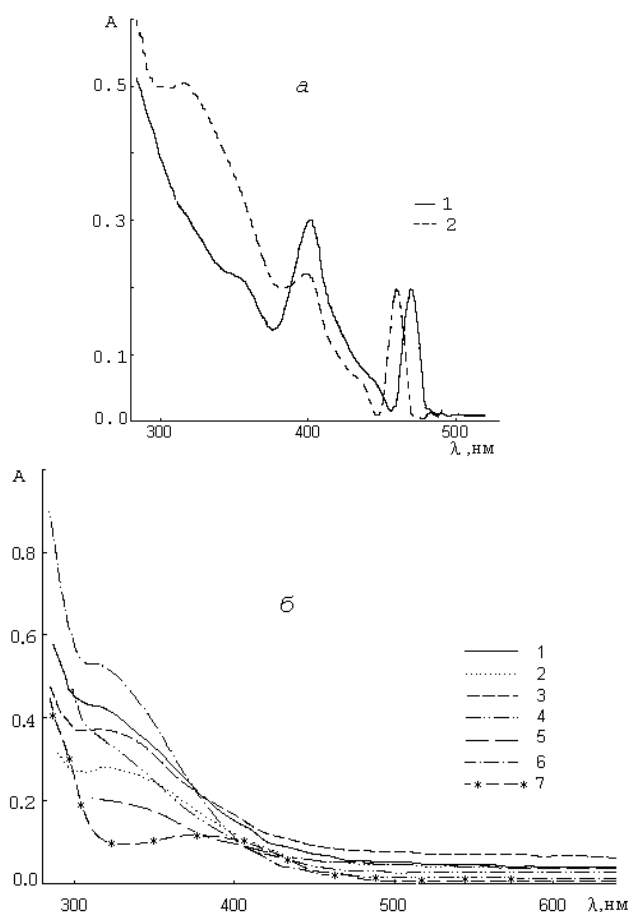


Рис. 1. Электронные спектры поглощения гомоядерных (а) и гетероядерных (б) комплексов с 4,4'-дипиридилом. а: 1 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{ClL}$, 2 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BrL}$; б: 1 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{L})\text{Yb}(\text{acac})_3$, 2 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{L})\text{Eu}(\text{acac})_3$, 3 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})\text{Gd}(\text{acac})_3$, 4 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})\text{Nd}(\text{acac})_3$, 5 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{L})\text{Gd}(\text{acac})_3$, 6 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})\text{Yb}(\text{acac})_3$, 7 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{L})\text{Nd}(\text{acac})_3$. $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

щены и идентифицированы с помощью методов элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии.

На основании полученных данных, а также, учитывая уже имеющиеся сведения о трикарбонилгалогенидах Re^+ [13], можно сделать вывод о том, что в соответствующих гетероядерных комплексах ($\text{Re}:\text{Ln} = 1:1$) 4,4'-дипиридил играет роль мостикового лиганда, одним своим донорным атомом азота координируясь с рением, другим — с лантанидом.

В спектрах поглощения гомоядерных комплексов (рис. 1, а) наблюдаются два выраженных максимума — около 400 нм и в области 460—470 нм, которые приписываются переносу заряда с металла на лиганд в трискарбонильных комплексах Re^+ [13]. В спектрах гетероядерных комплек-

сов (рис. 1, б) длинноволновый максимум практически полностью исчезает, а коротковолновый претерпевает значительный гипсохромный сдвиг, что свидетельствует о существенно иной симметрии рений-лантанидных комплексов.

Спектры люминесценции записывали на спектрометре СДЛ-1 (источники возбуждения — Hg-лампа ДРШ-250 со светофильтром ($\lambda = 365$ нм) и азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм) в диметилформамиде при 295 К. Возбуждение при $\lambda = 337$ нм приводит к слабой молекулярной люминесценции (максимум при 620—622 нм) гомоядерных $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ комплексов, которая в гетероядерных $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Nd}(\text{acac})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Yb}(\text{acac})_3$ комплексах почти полностью исчезает, в то же время в $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Eu}(\text{acac})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Gd}(\text{acac})_3$ она остается неизменной. Кроме того, спектры возбуждения 4f-люминесценции комплексов $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Nd}(\text{acac})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Yb}(\text{acac})_3$ совпадают со спектрами их поглощения. Оба эти обстоятельства свидетельствуют о том, что перенос энергии возбуждения от рений-содержащей части молекулы через ее триплетное

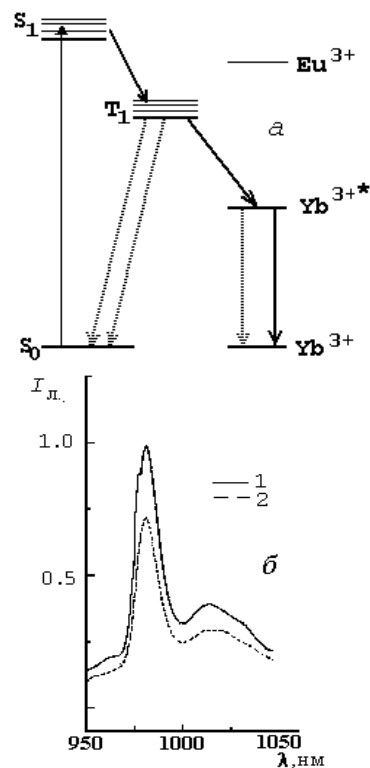


Рис. 2. Схема процесса сенсбилизации 4f-люминесценции в гетероядерных комплексах (а) и спектры люминесценции комплексов $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Yb}(\text{acac})_3$ (б). $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль, ДМФА, 295 К.

состояние (13900 см^{-1} [14]) происходит только в случае иттербий- и неодим-содержащих гетероядерных комплексов, поскольку эти два иона имеют низкорасположенные резонансные уровни (рис. 2, а). Тем не менее, 4f-люминесценцию неодима нам зарегистрировать не удалось, что связано, вероятно, со значительным тушением ее высокочастотными колебаниями СН- и ОН-групп (как растворителя, так и лигандов). В случае рений-иттербиевых комплексов наблюдается люминесценция в ближней ИК-области спектра с максимумом при 979 нм (рис. 2, б), время жизни которой составляет 1.1 и 0.9 мкс для хлор- и бромпроизводных соответственно. Следует подчеркнуть, что сам этот факт подтверждает образование гетероядерного комплекса, поскольку специфическая спектроскопия ионов Yb^{3+} не дает возможности регистрировать люминесцентный сигнал как неорганических солей, так и большинства β -дикетонатов, в частности, ацетилацетоната иттербия [15].

Что касается люминесценции ионов гадолиния и европия в рассматриваемых гетероядерных комплексах, то реализоваться она не может вследствие высокорасположенных резонансных уровней этих ионов — при 32100 и 17300 см^{-1} соответственно (рис. 2, а).

Таким образом, из всего ряда изученных гетероядерных ($\text{Re}^+ - \text{Ln}^{3+}$) трикарбонил-галогенидных комплексов 4f-люминесценция наблюдается только в случае Yb^{3+} . Ее интенсивность и время жизни сопоставимы с таковыми для ранее изученных [16] комплексов этого элемента. Полученные результаты позволяют, во-первых, рассматривать рений-содержащую часть комплекса в качестве сенситизатора люминесценции ионов лантанидов в ИК-области, во-вторых, оптимизируя в дальнейшем химическую природу такого рода "рениевого хромофора", можно рассчитывать на получение более эффективного люминесцентного сигнала.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано моноядерні комплекси загальної формули $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -бру ($4,4'$ -дипіридил) та гетероядерні комплекси загаль

ної формули $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — ацетилацетон. Комплекси охарактеризовано методами абсорбційної і люмінесцентної спектроскопії. У гетероядерних ітербій-вмісних комплексах зареєстровано 4f-люмінесценцію йонів Yb^{3+} .

SUMMARY. The mononuclear complexes with general formula $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, where $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -bpy ($4,4'$ -dipyridyl) and heteronuclear complexes with general formula $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, where $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — acetylaceton have been synthesized. The complexes have been characterized by methods of absorption and luminescent spectroscopy. In heteronuclear ytterbium containing complexes the 4f-luminescence of Yb^{3+} ions was registered.

1. Bunzli J.-C. G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -**34**. -P. 1048—1077.
2. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. // Coord. Chem. Rev. -2002. -**226**. -P. 227—234.
3. Shavaleev N.M., Moorcraft L.P., Pope S.J.A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -2003. -P. 1134, 1135.
4. Klink S.I., Keizer H., Hofstraat H.W. et al. // Synth. Metals. -2002. -**127**. -P. 213—216.
5. Coppo P., Duati M., Kozhevnikov V.N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -**44**. -P. 1806—1810.
6. Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S., Laye H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2005. -P. 1482—1490.
7. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -2005. -P. 3114—3131.
8. Gawryszewska P., Sokolnicki J., Legendziewicz J. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 2489—2509.
9. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -**4**. -С. 33—35.
10. Shavelev N.M., Bell Z.R., Accorsi G., Ward M.D. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -**351**. -P. 159—166.
11. Smothers W.K., Wrighton M.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -**105**, № 4. -P. 1067—1069.
12. Richardson M.F., Wagner W.F., Sands D.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1968. -**30**. -P. 1275—1289.
13. Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -2004. -P. 1550, 1551.
14. Dominey R.N., Hauser B., Hubbard J., Dunham J. // Inorg. Chem. -1991. -**30**, № 12. -P. 4754—4760.
15. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина С.В., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
16. Korovin Yu., Rusakova N. // Rev. Inorg. Chem. -2001. -**21**, № 3-4. -P. 299—329.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 20.10.2006