На правах рукописи

Гольдберг Анна Евгеньевна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ d-, s- И f-ЭЛЕМЕНТОВ С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

02.00.01-Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук, Сидоров Алексей Анатольевич		
Официальные оппоненты:	доктор химических наук,		
	профессор		
	Пасынский Александр		
	Анатольевич		
	доктор химических наук,		
	профессор		
	Воробьев-Десятовский		
	Николай Владимирович		
Ведущая организация:	Московский государственный		
	университет им. М.В. Ломоносова		

Защита диссертации состоится <u>19 октября</u> 2011 г. в <u>11 часов</u> на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Учреждении Российской Академии Наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru.

Автореферат разослан «16» сентября 2011 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 002.021.01, кандидат химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одним из факторов, определяющих кристаллическое строение карбоксилатных комплексов и, как результат, их физические характеристики является природа заместителей в карбоксилат-анионах и нейтральных (зачастую апикальных, если речь идет о би- или трехъядерных комплексах) лигандах. Учитывая растущую значимость карбоксилатных систем в процессах моделирования биоактивных молекул, катализе, создании фотоактивных материалов, конструировании молекулярных магнетиков и других перспективных направлениях молекулярного материаловедения, вопросы взаимосвязи между природой лигандов и физическими свойствами комплексов и супрамолекулярных архитектур, реализующихся в твердой фазе, становятся весьма актуальными.

Особую роль в этой ситуации играют ароматические производные – анионы карбоновых кислот и нейтральные N-донорные лиганды – введение которых зачастую приводит к формированию n-мерных структур в твердой фазе за счет так называемых стэкинг-взаимодействий (CB) между π-системами ароматических колец, а в некоторых случаях даже циклическими металлофрагментами как внутри молекул комплексов переходных металлов, так и между ними.

Кроме этого, использование π -сопряженных систем позволяет конструировать комплексы d¹⁰-металлов, лантанидов, а также гетерометаллические соединения этих элементов, для которых можно предположить наличие фотолюминесцентных (ФЛ) свойств, поскольку данный тип лигандов в составе комплексов металлов с заполненной оболочкой проявляет сильную люминесценцию, а также может служить эффективной антенной для сенсибилизации лантанидов.

Цель работы: синтез комплексов 3d-металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) с ароматическими карбоксилатными (анионами α-нафтойной (α-naphH), β-нафтойной (β-naphH) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот (dtb-benzH)) и N-донорными лигандами, в том числе металлорганическими, и гетерометаллических соединений 3d-2s, 3d-3s, 3d-4f элементов. Изучение особенностей их строения, кристаллических упаковок, ФЛ и магнитных свойств.

Задача работы заключалась в разработке эффективных способов синтеза и выращивании монокристаллов для детального исследования молекулярного и кристаллического строения вышеупомянутых новых соединений, а также в исследовании их химических, магнитных и ФЛ характеристик.

<u>Научная новизна.</u> Разработана новая методика синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов, содержащих анионы β-naph⁻, из исходных пивалатных соединений, основанная на разнице в растворимости начальных и конечных продуктов. Показано, что в случае комплексов Cu(II) замещение карбоксилат-анионов протекает с сохранением металлоостова. Для Co(II) имеет место усиление тенденции к образованию трехъядерных линейных соединений. Так, впервые были получены комплексы с 2,3-лутидином (2,3-lut) и 2,2'-бипиридилом (2,2'-bpy): $(2,3-lut)_2Co_3(\mu_2,\eta^2-(\beta-naph))_2(\mu_2-(\beta-naph))_4$ и $(2,2'-bpy)_2Co_3(\mu_2,\eta^2-(\beta-naph))_2(\mu_2-(\beta-naph))_4$.

Обнаружено, что в β -нафтоатных комплексах Zn(II) с моно- и бидентатными N-донорами (2,3-lut, 1,10-фенантролином (phen) и 5,5'-ди-*mpem*-бутил-2,2'-бипиридилом (dtb-bpy)) – (2,3-lut)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₄, (phen)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₄, (phen)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₄ – тенденция образовывать трехъядерные комплексы сохраняется. Также для соединений Zn(II) определено влияние условий кристаллизации на структуру продуктов, что позволило выделить три типа фенантролиновых комплексов с одним, двумя и тремя атомами металла: (phen)Zn(η^2 -(β -naph))₂, (phen)₂Zn₂(μ_2 -(β -naph))₂(η^2 -(β -naph))₂ и (phen)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₂ и

На примере изомерных α - и β -naph⁻ продемонстрировано влияние геометрических особенностей карбоксилат-аниона на строение продуктов реакций. Так, существенный поворот плоскости ароматического заместителя относительно плоскости карбоксильной группы в α -naph⁻ и ослабление π -сопряжения, по сравнению с β naph⁻, приводят к образованию биядерного соединения с лутидином (2,3-lut)₂Zn₂(μ ₂-(α -naph))₄ и пентаядерного кластера с фенантролином (phen)₂Zn₅(μ ₃-OH)₂(μ ₃-(α naph))₂(μ ₂-(α -naph))₄(η ¹-(α -naph))₂.

Показано, что для Co(II) с анионами β -naph⁻ характерно образование тетраядерных гетерометаллических систем с катионами лития $(2,2'-bpy)_2Co_2Li_2(\mu_3-(\beta-naph))_2(\mu_2-(\beta-naph))_2(\mu_2,\eta^2-(\beta-naph))_2$ и Eu(III) $(2,2'-bpy)_2(EtOH)_2Co_2Eu_2(\mu_2-(\beta-naph))_6(\eta^2-(\beta-naph))_2$ и трехъядерных молекул – с ионом магния $(2,3-lut)_2Co_2Mg(\mu_2-(\beta-naph))_6$. Аналогично формируются комплексы Zn(II)-Ln(III) с изомерными анионами α -naph: $(2,2'-bpy)_2Zn_2Eu_2(\mu_3-(\alpha-naph))_2(\mu_2-(\alpha-naph))_6(\eta^2-(\alpha-naph))_2$, $(2,2'-bpy)_2Zn_2Eu_2(\mu_3-(\alpha-naph))_2(\mu_2-(\alpha-naph))_6(\eta^2-(\alpha-naph))_2$, $(2,2'-bpy)_2Zn_2Eu_2(\mu_3-(\alpha-naph))_2(\mu_2-(\alpha-naph))_2(\mu_2-(\alpha-naph))_2(\mu_3-(\alpha-naph))_3(\mu_3-(\alpha-naph))_3(\mu_$

Впервые получены островные и полимерные Zn(II)-Ln(III) комплексы с анионами dtb-benz⁻ – (phen)₂Zn₂Eu(dtb-benz)₆(NO₃), (phen)₂Zn₂Tb(dtb-benz)₆(NO₃), $\{(L)Zn_2Eu(dtb-benz)_6(NO_3)\}_n$ (L= 4,4'-bpy и 4-([4,2':6',4"-терпиридин]-4'-ил)-N,Nдиметиланилин (tpy-dma)) – имеющие трехъядерный металлоостов с центральным атомом РЗЭ.

Для большинства полученных соединений рассмотрены кристаллические упаковки и обнаружено формирование супрамолекулярных архитектур различной размерности за счет внутри- и межмолекулярных CB ароматических фрагментов.

Показано, что фотолюминесцентные свойства Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами α -naph⁻ обусловлены D \rightarrow F переходами Eu(III), и перенос энергии от ан-

тенны к металлу является эффективным. Напротив, люминесценция комплексов с анионами dtb-benz⁻ обусловлена как переходами ионов лантанидов, так и переходами с участием лигандов.

Впервые получены 1D-полимерные комплексы с лигандами 1,1'-дипиридазин-4-илферроценом (L¹) и 1,1'-дифталазин-3-илферроценом (L²) – { $(\mu_2-L^1)_2Cu_2(\mu_2-OOCCMe_3)_4$ }_n и { $(\mu_2-L^2)_2Cu_2(\mu_2-OOCCMe_3)_4$ }_n соответственно. Показано, что строение цепочек формирующихся соединений определяется типом ароматического гетероциклического заместителя в циклопентадиенильном (Cp) кольце ферроцена. Синтезированы новые трифлатные комплексы кобальта(II) и никеля(II) (M) с ферроценил-2,2'-бипиридилом (L³) – [ML³₂(MeCN)₂]·2Otf.

Практическая значимость работы. Разработаны методики синтеза новых комплексов 3d-металлов с анионами ароматических кислот и N-донорными лигандами. Обнаружена зависимость структура лиганда – структура комплекса – кристаллическая упаковка для соединений Zn(II), что важно для прогнозирования фотолюминесцентных свойств, поскольку полученные комплексы Zn(II) и Zn(II)-Ln(III) представляются перспективными компонентами, использующимися при создании органических светодиодов нового поколения.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Синтез 25 островных и 4 полимерных новых координационных соединений;

2. Анализ особенностей строения молекул комплексов, их кристаллических упаковок и выявление отличий от полученных ранее карбоксилатных соединений;

3. Анализ зависимости ФЛ свойств образующихся гетерометаллических систем от вводимых карбоксилатных лигандов.

<u>Личный вклад соискателя.</u> Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для PCA, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

<u>Апробация работы</u>. Результаты исследований представлены на XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Санкт-Петербург, 2009 г.); VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Казань, 2009 г.); V Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (г. Нижний Новгород, 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Суздаль, 2011 г.).

<u>Публикации.</u> Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях (рекомендуемых к опубликованию ВАК) и тезисах 5 докладов на Российских и Международных конференциях. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-90435), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0161) и Президиума РАН.

<u>Объем и структура работы.</u> Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 143 страницах печатного текста и содержит 11 схем, 57 рисунков и 37 таблиц. Список цитируемой литературы включает 152 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

<u>Во введении</u> обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели работы.

<u>1. Литературный обзор.</u>

В первой части главы рассматриваются особенности строения комплексов 3dметаллов (Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}) с анионами ароматических монокарбоновых кислот (бензойной (benzH), нафтойных и антраценовой (antH)) и N-донорными лигандами. Отмечено, что увеличение сопряженной системы аниона приводит к результатам, демонстрирующим склонность таких лигандов формировать комплексы и упаковки со значительным вкладом CB.

Вторая часть обзора посвящена анализу структур и данных по ФЛ свойствам островных карбоксилатных Zn-Ln систем, содержащих также N-донорные лиганды. Приведено краткое описание механизма ФЛ гетерометаллических комплексов d¹⁰-металлов с лантанидами.

2. Экспериментальная часть.

В данной главе изложены методики синтеза 29 новых соединений, данные элементного анализа¹, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа², а также описаны приборы, используемые для проведения исследований магнитных³ и фотолюминесцентных⁴ свойств.

3. Обсуждение результатов.

3.1. Комплексы Cu(II) с анионами β-нафтойной кислоты.

Низкая растворимость комплексных соединений с конденсированными ароматическими системами заставила нас наряду с прямым способом их получения использовать метод замещения анионов пивалиновой кислоты на соответствующие ароматические карбоксилат-анионы, используя в качестве исходных соединений из-

¹ Элементный анализ выполнен в Лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (г. Москва).

² Рентгеноструктурные исследования выполнены к.х.н. Кискиным М.А., к.х.н. Лермонтовым А.С., к.х.н. Александровым Г.Г. в ИОНХ РАН (г. Москва).

³ Магнетохимические исследования выполнены к.х.н. Богомяковым А.С. в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск).

⁴ Исследования фотолюминесцентных свойств проводились д.х.н. Козюхиным С.А. в ИОНХ РАН (г. Москва).

вестные хорошо растворимые пивалатные комплексы металлов. Так по реакции замещения, протекающей с сохранением ядерности структур, были получены β нафтоатные соединения Cu(II): [(MeCN)₂Cu₂(μ_2 -(β -naph))₄]·MeCN (1), (2,3lut)₂Cu₂(μ_2 -(β -naph))₄ (2) и (2,2'-bpy)(H₂O)Cu(η^1 -(β -naph))₂ (3) с апикальными лигандами MeCN, 2,3-lut и 2,2'-bpy соответственно (схема 1).



В комплексах с монодентатными лигандами 1 и 2 со структурой «китайского фонарика» расстояния Си…Си равны 2.6337(6), 2.7061(2) Å соответственно. В μ_2 -нафтоат-анионах соединения 1 отклонение плоскости ароматической системы от плоскости карбоксильной группы составляет 9.45°, в соединении 2 оно достигает 19.97°.



В моноядерном комплексе **3** катион металла находится в тетрагональнопирамидальном координационном окружении, связывая молекулы 2,2'-bpy, воды и два нафтоат-аниона.

Упаковка молекул соединений с ароматическими лигандами происходит за счет их взаимно параллельного расположения и, в некоторых случаях, внутриили межмолекулярных стэкинг-

взаимодействий. При этом образуются полости, в которые включаются сольватные молекулы. Так, между β-napht⁻ и 2,2'-bpy соседних молекул комплекса **3** проявляются стэкинг-взаимодействия с образованием супрамолекулярных цепочек (рис. 1) (расстояние между параллельно расположенными молекулами 2,2'-bpy составляет 3.346 Å; угол между плоскостями нафталинового и бипиридильного фрагментов равен 2.28°, расстояние – 3.29–3.50 Å). В случае же биядерных комплексов **1** и **2** никаких π-π-взаимодействий между молекулами не проявляется.

3.2. Комплексы Со(II) и Ni(II) с анионами β-нафтойной кислоты.

В отличие от производных Cu(II), под действием избытка β-naphH на биядерные пивалатные комплексы Co(II) происходит наращивание металлоостова, и образуются трехъядерные соединения [(2,3-lut)₂Co₃(μ_2 , η^2 -(β-naph))₂(μ_2 -(β-naph))₄]·3MeCN (4) и (2,2'-bpy)₂Co₃(μ_2 , η^2 -(β-naph))₂(μ_2 -(β-naph))₄·2C₆H₆ (5) (схема 2).



В данном случае, по-видимому, имеет место усиление тенденции к образованию трехъядерных соединений как с моно-, так и с бидентатными лигандами. Катионы Co(II) в соединениях **4**, **5** связаны между собой мостиковыми и хелатномостиковыми β-naph⁻-анионами, терминальные металлоцентры координируют атомы азота 2,3-lut и 2,2'-bpy. Для соединения **4** отклонения плоскостей карбоксильных групп от плоскостей нафтоатных заместителей составляют 5.14 и 19.73° в μ_2 - и 14.42° – в μ_2 , η^2 -карбоксилатных анионах. В молекуле комплекса **5** максимальное отклонение – 29.48°.



Кроме этого, в соединении 4 наблюдается неравномерное распределение электронной плотности в мостиковых карбоксильных группах: укорочение связей Со–О и С–О со стороны терминальных атомов металла, по сравнению с центральным (Δ_{Co-O}



дентатным лигандом и октаэдрическим окружением апикального катиона металла ($\Delta_{Co-O} 0.048$ Å).

Нафталиновые фрагменты соседних молекул 5 перекрываются, и за счет их стэкинг-взаимодействий образуются супрамолекулярные 1D-полимерные цепочки (угол между плоскостями нафтоатных фрагментов составляет 0.74°, расстояние между ними 3.377–3.415 Å) (рис. 2).

Несмотря на то, что попытки получения нафтоатов Ni(II) с монодентатными N-донорными лигандами оказались безуспешными (вероятно, из-за образования полимерных структур), использование бидентатного 2,2'-bpy позволило выделить кристаллы моноядерного комплекса $(2,2'-bpy)Ni(\eta^2-(\beta-naph))_2$.

3.3. Комплексы Zn(II) с анионами нафтойных кислот.

Строение многочисленных карбоксилатов Zn(II), несмотря на заполненность его d-оболочки, имеет сходства со структурами, известными для Co(II), Ni(II) и Cu(II). Однако отсутствие орбиталей с неспаренными электронами при наличии органических ароматических лигандов позволило рассчитывать на появление сильной ФЛ. Кроме этого, именно на соединениях Zn(II) нами была установлена зависимость геометрических особенностей комплексов и кристаллической упаковки молекул от типа вводимого лиганда, а именно от положения функциональной группы в полициклической системе.

3.3.1. Комплексы Zn(II) с анионами β-нафтойной кислоты.

В результате взаимодействия β -нафтоата цинка, полученного из ZnCl₂ и β naphK, с 2,3-lut или phen в смеси MeCN–бензол, или с dtb-bpy в TГФ, образуются трехъядерные центросимметричные комплексы (2,3-lut)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β naph))₄ (**6**), [(phen)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₄]·2MeCN·2C₆H₆ (**7**) и (dtbbpy)₂Zn₃(μ_2 , η^2 -(β -naph))₂(μ_2 -(β -naph))₄ (**8**) соответственно (схема 3).



Подобные трехъядерные системы были известны и для других карбоксильных анионов, однако они не содержали хелатирующих лигандов.

В отношениях длин связей мостиковых анионов всех комплексов проявляется та же закономерность, что и в аналогичных комплексах Co(II) **4** и **5** (Δ_{Zn-O} 0.057 Å (**6**), Δ_{Zn-O} 0.056 Å (**7**), Δ_{Zn-O} 0.062 Å (**8**)).

Отклонение плоскостей нафтильных фрагментов от плоскостей карбоксильных групп μ_2 - и μ_2 , η^2 -анионов в соединении **6** составляет 1.40, 10.73 и 15.69°, в **7** – 5.38, 19.22 и 4.35°.

В соединении **8** две пары центральносимметричных нафталиновых фрагмента компланарны. Отклонения плоскостей заместителей от плоскостей карбоксильных групп µ₂- и µ₂, η²-анионов составляют 9.13, 14.83 и 10.65° соответственно.

Учитывая близость геометрических и электронных характеристик хелатирующего фрагмента для N-доноров (2,2'-bpy, phen, dtb-bpy), интересно отметить, что в случае незамещенного 2,2'-bpy при аналогичных условиях формируется моноядерный комплекс $(2,2'-bpy)_2$ Zn(η^2 -(β -naph))₂ (9). В кристалле его молекулы образуют



супрамолекулярную 3D-систему за счет стэкинг-взаимодействий нафтоат-анионов и 2,2'-bpy (рис. 3): один из анионов первой молекулы образует π - π -контакты с 2,2'-bpy второй молекулы (отмечены цифрой 1, угол между плоскостями составляет 4.21°, расстояние – 3.319–3.587 Å). Бипиридильный же фрагмент первой молекулы взаимодействует с таким же фрагментом третьей (отмечены цифрой 2, расстояние между параллельными плоскостями ароматических единиц равно 3.679 Å).

В упаковке комплекса 6 наблюдаются межмолекулярные CB нафтоат-анионов (расстояние между параллельными плоскостями составляет 3.368 Å), а сам Nдонорный лиганд в них не участвует (рис. 4а). В случае phen (комплекс 7) с протяженной сопряженной системой «двойные» контакты наблюдаются между ним и μ_2 анионом β -naph⁻ соседней молекулы соединения (двухгранный угол между плоскостями составляет 12.56°, расстояние между ними – 3.13–3.74 Å) (рис. 4б). Наконец, экранирование хелатирующего лиганда объемными *трет*-бутильными заместителями (соединение 8) приводит к «выключению» межмолекулярного π -стэкинга и «включению» внутримолекулярных контактов µ₂- и µ₂,η²-анионов кислоты (угол между плоскостями составляет 6.70°, расстояние – 3.340–3.937 Å) (рис. 4в).



При проведении реакции βнафтоата цинка с phen в ТГФ был выделен биядерный комплекс

 $[(\text{phen})_2 \text{Zn}_2(\mu_2 - (\beta - \text{naph}))_2(\eta^2 - (\beta - \alpha))_2(\eta^2 - (\beta$ naph))₂]· $4T\Gamma\Phi$ ·(10), в котором атомы цинка Zn(1) и Zn(1A) связаны двумя мостиковыми анионами βnaph⁻ и достраивают свое окружение до искаженного октаэдрического за счет хелатной координации аниона кислоты и phen (рис. 5а). Таким образом, в комплексе 10 реализуется довольно редкий тип связывания металлоцентров, поскольку в биядерных соединениях с двумя мостиковыми карбоксилат-анионами, как правило, присутствует третий μ_2 мостиковый фрагмент (например, Н₂О, [−]ОК и др.).

При этом наблюдаются внутримолекулярные СВ координированных молекул N-донора (кратчайшее расстояние между ними, расстояние между их центрами (отмечено пунктиром) и угол между плоскостями составляют 3.30, 3.69 Å и 10.2° соответственно), а также контакты между

нейтральными лигандами соседних молекул (3.43, 3.62 Å и 0° соответственно), приводящие к образованию супрамолекулярных цепочечных структур (рис. 5б).





Следует отметить, что в данном случае нафтоатные заместители карбоксилатных анионов не вовлекаются в СВ, что имело место в супрамолекулярных архитектурах трехъядерных комплексов **6–8**.

Перекристаллизация соединения **10** из бензола привела к его переходу в моноядерный продукт (phen) $Zn(\eta^2-(\beta-naph))_2$ (**11**), поэтому можно предположить, что энергетически эти

структуры практически равноценны. Таким образом, с анионами β-naph⁻ при различных условиях кристаллизации нам удалось выделить три типа соединений Zn(II): с одним, двумя и тремя атомами металла в молекуле.

Комплекс 10 обладает яркой люминесценцией в «синей» области спектра (рис. 6). Экспериментальная кривая представляет собой суперпозицию трех полос с мак-

симумами при 368, 389 и 403 нм.⁵ Эмиссионные полосы комплекса обусловлены электронными переходами ароматических лигандов – β -naph⁻ и phen. Возрастание интенсивности свечения комплекса, по сравнению с чистыми ароматическими системами, можно объяснить координацией лигандов катионами цинка, что эффективно увеличивает жесткость их структур и сокращает безызлучательные потери энергии.

3.3.2. Комплексы Zn(II) с анионами α-нафтойной кислоты.

В анионе α -naph⁻ при возникновении стерических затруднений нафталиновый фрагмент и карбоксильная группа выходят из компланарного расположения, что приводит к существенному ослаблению π -сопряжения между ними по сравнению с β -naph⁻, в которых эти фрагменты часто близки к компланарным.

Оказалось, что взаимодействие α-нафтоата цинка с 2,3-lut приводит к образо-



ванию тетрамостикового димера (2,3 $lut)_2 Zn_2(\mu_2 - (\alpha - naph))_4$ (12), в котором расстояние Zn…Zn составляет 2.9874(5) Å (схема 4). Угол меплоскостями жду нафталинового фрагмента и карбоксильной группы 50.23°. лостигает Этот результат принципиально важен, поскольку по-

зволяет зафиксировать существенное отличие в строении карбоксилатного лиганда в биядерных комплексах со структурой «фонарика» и линейных тримерах.

При действии phen на α -нафтоат цинка(II) образуется пентаядерный комплекс [(phen)₂Zn₅(μ_3 -OH)₂(μ_3 -(α -naph))₂(μ_2 -(α -naph))₄(η^1 -(α -naph))₂]·2EtOH (**13**) с плоским металлоостовом (схема 4). Катионы Zn(II) связаны в центросимметричную молекулу посредством карбоксилатных анионов и двух гидроксильных групп, не принадлежащих плоскости {Zn₅} (отклонение составляет 0.632 Å) (рис. 7).

⁵ Анализ экспериментального спектра Φ Л выполнен с использованием стандартной программы Origin 6.1 (Model: Gauss, $R^2 = 0.99197$)



Рис. 7. Строение комплекса 13.



Рис. 8. Фрагмент упаковки молекул комплекса **12** в кристалле.



Максимальное отклонение плоскости нафталинового кольца от плоскости карбоксилатного аниона составляет 71.96°.

Несмотря на то, что структуры комплексов с анионами изомерных αи β-кислот (2,3 $lut)_2 Zn_3(\mu_2,\eta^2 - (\beta - napht))_2(\mu_2 - (\beta - n$ napht))₄ (6) и 12 существенно различаются, тип межмолекулярных СВ в них аналогичен: взаимодействуют только нафтоатные анионы (расстояние между параллельными плоскостями составляет 3.431 Å) (рис. 8). В упаковке же молекул комплекса 13 наблюдаются внутримолекулярные CB N-донорного лиганда с карбоксилатным (двухгранный угол между плоскостями составляет 2.94°, расстояние между ними 3.267-3.450 Å) (рис. 7).

Как и в случае β -нафтоата, реакция α -производного с 2,2'-bpy приводит к формированию моноядерного комплекса [(2,2'bpy)₂Zn(η^2 -(α -naph))₂] ·¹/₂EtOH (14), в кристаллической упаковке которого за счет межмолекулярных CB N-донорных лигандов образуются супрамолекулярные цепочки (расстояние между параллельными плоскостями составляет 3.532 Å) (рис. 9). 3.4. Гетерометаллические соединения Co(II) с анионами β-нафтойной кислоты.

Для определения геометрических особенностей гетерометаллических соединений с β -naph⁻ был синтезирован ряд соединений Co(II) с 2s-, 3s-, и 4fгетерометаллами Li, Mg и Eu: $(2,2'-bpy)_2Co_2Li_2(\mu_3-(\beta-naph))_2(\mu_2-(\beta-naph))_2(\mu_2,\eta^2-(\beta-naph))_2$ (15), $[(2,3-lut)_2Co_2Mg(\mu_2-(\beta-naph))_6]\cdot 4C_6H_6$ (16), $[(2,2'-bpy)_2(EtOH)_2Co_2Eu_2(\mu_2-(\beta-naph))_6]\cdot 4EtOH$ (17) (схема 5).



В комплексе **15** атомы Co(II) находятся в искаженном октаэдрическом окружении атомов кислорода μ_3 -, μ_2 -, и μ_2 , η^2 -карбоксилат-анионов, связываясь при этом с атомами Li, и двух атомов азота 2,2'-bpy. Отклонение плоскости нафталина от плоскости карбоксильной группы наблюдается лишь для одной пары симметричных μ_2 -анионов и составляет 23.47°.

В тетраядерном комплексе 17 металлоцентры связаны посредством μ_2 анионов β -naph⁻, атомы РЗЭ с координационным числом 8 координируют по η^2 аниону и молекуле этанола, а атомы Co(II) достраивают свое координационное окружение до искаженного тетрагонально-пирамидального, связывая молекулу 2,2'bpy. Максимальное отклонение плоскости нафталина от плоскости карбоксильной группы составляет 17.407°.

Комплекс $(2,3-lut)_2Co_2Mg(\mu_2-(\beta-naph))_6$ (16) был получен из пивалатного соединения $(2,3-lut)_2Co_2Mg(\mu_2-piv)_6$ и имеет аналогичный металлокаркас. Максимальное отклонение плоскости нафталина от плоскости карбоксильной группы составляет 15.663°.

В упаковках комплексов **15** и **16** происходит формирование слоистых супрамолекулярных полимеров за счет СВ между нафтоатными фрагментами соседних молекул (расстояние между параллельными плоскостями составляет 3.462 Å в комплексе **15** и 3.441 Å – в соединении **16**) (рис. 10).



3.5. Гетерометаллические комплексы Zn(II).

3.5.1. Комплексы с анионами α-нафтойной кислоты.

Цинк-лантанидные соединения представляют особый интерес с точки зрения фотолюминесцентных свойств. Нами был получен ряд комплексов Zn_2 -Eu₂ и Zn_2 -Tb₂ с α -нафтоат-анионами и хелатирующими N-донорными лигандами: [(2,2'-bpy)₂Zn₂Eu₂(μ_3 -(α -naph))₂(μ_2 -(α -naph))₆(η^2 -(α -naph))₂]·4.5MeCN (**18**), [(2,2'-bpy)₂Zn₂Tb₂(μ_3 -(α -naph))₂(μ_2 -(α -naph))₄(μ_2 , η^2 -(α -naph))₂(NO₃)₂]·2MeCN (**19**), [(2,2'-bpy)₂Zn₂Eu₂(μ_3 -(α -naph))₂(μ_2 -(α -naph))₆(NO₃)₂]·2MeCN (**20**), [(phen)₂Zn₂Eu₂(μ_2 -(α -naph))₆(μ_3 , η^2 -(α -naph))₂(NO₃)₂]·2EtOH·2MeCN (**21**) (схема 6). Все они имеют тетраядерный металлоостов, сходный с комплексом **17**.

В выделенных комплексах КЧ катиона Ln(III) равно восьми (18–20) или девяти (21), а КЧ катионов Zn(II) – пяти (18 и 21) или шести (19 и 20). Металлоцентры связаны между собой анионами α -naph⁻, проявляющими различные типы координации: μ_3 -, μ_2 -, μ_3 , η^2 -, μ_2 , η^2 -, атомы цинка связывают также по молекуле N-донорного лиганда, а катионы P3Э хелатно координируют нафтоат- (18) или нитрат-анионы (19–21). В отличие от гетерометаллических соединений с анионами β -нафтойной ки-



слоты, отклонение плоскостей нафталиновых фрагментов от плоскостей карбоксигрупп более существенное, в комплексе **18** оно максимально и достигает 69.05°. На примере соединения **18** показаны типы CB в кристаллической упаковке Zn-Ln комплексов (рис. 11): внутримолекулярные контакты μ_3 -аниона с молекулой 2,2'bpy (угол между плоскостями составляет 5.60°, расстояние между ними 3.016–3.466 Å), а также межмолекулярные π - π -взаимодействия последней с μ_2 -анионом соседней молекулы (угол между плоскостями составляет 6.84°, расстояние между ними 3.310–4.117 Å) приводят к формированию 3D-архитектур.



В спектре ФЛ соединения **18** присутствуют линии, соответствующие D→F Eu(III) и определяющие яркую красную эмиссию соединения (рис. 12, табл. 1). Энергия испускающего уровня ⁵D₀ катиона Eu(III) составляет 17277 см⁻¹, поэтому для эффективного переноса энергии с антенны,

энергия триплетного уровня передающей единицы E_{T} должна составлять ~19377–20477 см⁻¹. Энергии триплетных уровней α -naph⁻ и phen равны 21.316 и 22.123 см⁻¹ соответственно, однако координация лигандов d¹⁰-металлом несколько понижает эти значения, вероятно, «подгоняя» величины E_{T} в заданный промежуток. Эффективность внутрисистемного переноса энергии в комплексе **18** подтверждается отсутствием полос ароматических составляющих в спектре испускания.

Таблица 1. Основные характеристики спектра					
испускания ФЛ соединения 18.					
λ_{em} , нм	I, a.u.	Электронный переход			
577.4	440	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{0}$			
590.3	3450	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{1}$			
611.5	15016	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$			
616.2	13346	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$			
648.9	571	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{3}$			
699.3	3428	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{4}$			

3.5.2. Комплексы с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты.

Цинк-лантанидные комплексы [(phen)₂Zn₂Eu(dtb-benz)₆(NO₃)]·3MeCN (22), (phen)₂Zn₂Tb(dtb-benz)₆(NO₃) (23) с анионами 3,5-ди-*трет*бутилбензойной кислоты (dtb-benzH) и phen изоструктурны и отличаются от комплексов 18–21 тем, что в его метал-

лоостове вместо двух ядер РЗЭ присутствует только одно (схема 7).



В кристаллической упаковке, несмотря на нагруженность бензольных колец объемными *трет*-бутильными заместителями, за счет межмолекулярных стэкингвзаимодействий происходит формирование супрамолекулярных цепочек (рис. 13). Так, в «двойные» контакты каждой молекулы с одной из соседних вовлечены по μ_2,η^2 -аниону кислоты и phen от них обеих (на рисунке отмечены цифрой 1). Угол между плоскостями составляет 14.48°, расстояние между плоскостями в месте перекрывания равно 3.431–4.061 Å. Еще одна соседняя молекула взаимодействует с первой вследствие перекрывания N-донорных лигандов (на рисунке отмечены цифрой 2), расстояние между параллельными плоскостями составляет 3.284 Å.



В спектре ФЛ соединения (phen)₂Zn₂Eu(dtb-benz)₆(NO₃) (**22**) наблюдается полоса, отвечающая переходу ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ Eu(III) (рис. 14а, табл. 2). В спектре испускания комплекса **23** наблюдаются полосы эмиссии тербия, обусловленные электронными переходами ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$, ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$, ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (рис. 14б). Однако помимо сигналов, соответствующих переходам самих лантанидов, для обоих соединений наблюдаются широкие полосы в фиолетовой области, обусловленные переходами с участием лигандов. Энергия триплетного уровня dtb-benzH значительно выше, чем у α парhH, и, вероятно, даже присутствие атома d-металла в системе не позволяет понизить ее до значения $\Delta E \sim 19377 - 20477 \text{ см}^{-1}$. Поэтому перенос энергии внутри системы не столь эффективен, как в случае нафтоатов. Для тербия(III) же интервал ΔE лежит выше по энергии (~22600–23700 см⁻¹), отсюда и большее соответствие энергии триплетного уровня кислоты.



Таблица 2. Основные характеристики спектров испускания ФЛ соединений 22, 23							
22		23					
λ_{em} , nm	I, a.u.	Электронный переход	λ_{em}, nm	I, a.u.	Электронный переход		
341–467, max ₁ 371 max ₂ 389 max ₃ 415.5	314 218 82	π*→π переходы лигандов	350–434, max ₁ 372 max ₂ 394	58.7 39.9	π*→π переходы лигандов		
607.5	1005.6	${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	487.5	24.8	${}^{5}\mathrm{D}_{4} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{6}$		
			544	41.2	${}^{5}\mathrm{D}_{4} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{5}$		
			600	945.5	${}^{5}\mathrm{D}_{4} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{3}$		

Введение мостиковых лигандов (4,4'-bpy и 4-([4,2':6',4"-терпиридин]-4'-ил)-N,N-диметиланилина (tpy-dma)) привело к образованию цепочечных полимерных комплексов $\{(4,4'-bpy)Zn_2Eu(dtb-benz)_6(NO_3)\}_n$ (24) и $\{[(tpy-dma)Zn_2Eu(dtb-benz)_6(NO_3)] 0.5EtOH·4MeCN\}_n$ (25) с металлоостовом повторяющегося звена, аналогичным соединениям 22, 23(схема 8).⁶

В комплексе **24** координированные лиганды не принимают участия в π-πвзаимодействиях, поэтому в кристалле цепочки располагаются независимо друг от друга (рис. 15).

⁶ Лиганд tpy-dma был получен к.х.н. С.В. Колотиловым (Киев, ИФХ НАН).



Молекулы же соединения 25 взаимодействуют друг с другом, благодаря контактам между фенил-терпиридильными фрагментами (рис. 16).



3.6. Ферроцен-содержащие комплексы Со(II), Ni(II), Cu(II).

Ярким примером влияния CB, возникающих в пределах самой мостиковой молекулы, на конформацию цепочечных структур являются полученные нами комплексы $\{(\mu_2-L^1)_2Cu_2(\mu_2-OOCCMe_3)_4\}_n$ (26) и $\{[(\mu_2-L^2)_2Cu_2(\mu_2-OOCCMe_3)_4]\cdot MeCN\}_n$ (27), в которых биядерные тетракарбоксилатные (пивалатные, в данном случае) фрагменты связываются в цепочки посредством мостикового лиганда – диазинил-ферроцена (M–N 2.042(3)–2.192(8) Å, M…M 3.003–3.812 Å) (схема 10).⁷



Геометрия лиганда, а именно, тип гетероциклического заместителя в Ср кольце ферроцена, определяет строение цепочки формирующегося комплекса. Так,

 $^{^7}$ Лиганды L¹, L², L³ были синтезированы по методологии нуклеофильного замещения водорода (S_N^HAr) в азинах на кафедре органической химии УрФУ под руководством к.х.н. Утеповой И.А. и академика О.Н. Чупахи-









структура пиридазинового кольца способствует расположению заместителей друг над другом, поэтому связи Cu_1-N_2 и Cu_2-N_4 находятся под углом, близким к 120° (рис. 17), и, следовательно, сама цепочка сочетает в себе фрагменты, ориентированные под тем же углом друг к другу. Расширение сопряженной π -системы до фтала-

зиновой с сохранением тенденции к CB ароматических фрагментов привело к повороту циклопентадиенильных колец относительно оси, соединяющей их центры (угол между связями Cu₁–N₁ и Cu₂–N₃ приблизился к 180°) (рис. 18).

Согласно данным магнетохимических измерений, в биядерных фрагментах соединения 27 реализуются обменные взаимодействия антиферромагнитного типа (рис. 19).

Кроме этого, получены изоструктурные катионные комплексы Co(II) и Ni(II) с хелатирующим лигандом ферроценил-2,2'-бипиридилом (L³) [ML³₂(MeCN)₂]·2Otf (M = Co (**28**), Ni (**29**), где Otf = анион трифторметансульфоновой кислоты (схема 11).⁷

Катион металла в комплексе **28** находится в искаженном октаэдическом ко-

ординационном окружении (Co(1)–N(1) 2.234(3) Å; Co(1)–N(2) 2.094(3) Å) (рис. 20), при этом наблюдаются π -стэкинг-взаимодействия пиридинового и Ср фрагментов двух координированных лигандов (угол между плоскостями и кратчайшее расстояние N(2)…C(10A) между ними составляют 19.0° и 3.11 Å соответственно).



Выводы

1. Синтезированы 4 полимерных и 25 островных гомо- и гетерометаллических комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), Co(II)-Li, Co(II)-Mg, Co(II)-Eu(II), Zn(II)-Eu(III), Zn(II)-Tb(III) с анионами α- и β-нафтойных, 3,5-ди-третбутилбензой кислот N-донорными лигандами: 2,3-лутидином, 1.10-И 2,2'-бипиридилом, 5,5'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридилом, 1.1'фенантролином, дипиридазин-4-илферроценом, 1,1'-дифталазин-3-илферроценом, ферроценил-2,2'бипиридилом, позволившие значительно расширить представления о химии карбоксилатных комплексов переходных металлов.

2. Разработан удобный метод синтеза комплексов с анионами β-нафтойной кислоты и N-донорными лигандами путем замещения пивалат-анионов в известных триметилацетатах Cu(II) и Co(II), основанный на разнице в растворимости исходных и конечных соединений. Показано, что в случае производных Cu(II) исходная биядерная тетрамостиковая структура сохраняется и в конечных нафтоатных комплексах, тогда как использование димерных пивалатов кобальта в реакциях замещения приводит к наращиванию металлоостова и формированию трехъядерных молекул. 3. На примере комплексов Zn(II) с анионами изомерных α- и β-нафтойных кислот установлено влияние геометрических особенностей исходных лигандов на структуру формирующихся соединений. Обнаружено, что определяющую роль играет сопряжение между карбоксильной группой и нафтоатным фрагментом.

4. Синтезирован ряд тетраядерных соединений 3d-2s, 3d-4f металлов с анионами нафтойных кислот, в которых атомы s- и f-элементов располагаются в центральной части металлоостова. Сочетание же 3d- и 3s-элементов в системе приводит к формированию трехъядерных структур.

5. Получены гетерометаллические островные и полимерные Zn(II)-Ln(III) (Ln=Eu, Tb) комплексы с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты со схожим металлоостовом, содержащим три катиона металла.

 Показано, что в кристалле практически все синтезированные островные и часть полимерных комплексов участвуют в образовании супрамолекулярных 1-, 2- и 3D-архитектур, благодаря наличию π-π стэкинг-взимодействий их ароматических фрагментов.

7. Изучены фотолюминесцентные свойства полученных комплексов Zn(II) и Zn(II)-Ln(III) (Ln=Eu, Tb). Обнаружено, что Zn(II)-Eu(III) комплексы с анионами αнафтойной кислоты, благодаря эффективной сенсибилизации, проявляют интенсивную люминесценцию в красной области спектра, тогда как в спектрах комплексов с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты появляются полосы в фиолетовой области, отвечающие переходам лигандов.

8. Синтезированы цепочечные полимерные комплексы Cu(II) с пивалатанионами и диазинилферроценами в качестве мостиковых лигандов и изучено их магнитное поведение. Показано, что геометрия цепочечных полимеров определяется структурой и взаимным расположением заместителей ферроценового ядра.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

 А.Е. Гольдберг, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Трехъядерные βнафтоатные комплексы цинка: синтез и особенности строения // Изв. АН., Сер. хим. – 2011. – №5. – С. 829–834.

2. А.Е. Гольдберг, М.А. Кискин, С.А. Козюхин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Биядерный нафтоатный комплекс цинка с 1,10-фенантролином: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства // Изв. АН., Сер. хим. – 2011. - №5. – С. 987–990.

3. A. Goldberg, M. Kiskin, V. Grinberg, S. Kozyukhin, A. Bogomyakov, I. Utepova, A. Sidorov, O. Chupakhin, I. Eremenko. Synthesis, structure and redox properties of new cobalt(II) and nickel(II) complexes with 6-ferrocenyl-2,2'-bipyridyl // J. of Organomet. Chem. – 2011.– V. 696. – P. 2607–2610. 4. А.Е. Лахина (Гольдберг), А.А. Сидоров, М.А. Кискин, И.Л. Еременко, И.А. Утепова, О.Н. Чупахин. Полиядерные комплексы переходных металлов с 1,1'диазинилферроценами. Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, г. Санкт-Петербург, 2009, с. 101.

5. А.Е. Лахина (Гольдберг), А.А. Сидоров, М.А. Кискин, И.Л. Еременко, И.А. Утепова, О.Н. Чупахин. Комплексы Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II} с 1,1'-диазинилферроценами. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров, г. Казань, 2009, с.18.

6. A.E. Goldberg, G.G. Aleksandrov, I.V. Smolyaninov, A.A. Sidorov, A.S. Bogomyakov, I.A. Utepova, O.N. Chupakhin, I.L. Eremenko. Synthesis, structure and magnetic properties of ferrocene-containing pivalate complexes with 3d metals. Book of abstracts V Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets". Nizhny Novgorod, 2010, P. P 4.

7. А.Е. Гольдберг, Е.Н. Зорина, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Комплексы цинка с анионами α- и β-нафтойных кислот в синтезе гетерометаллических лантанидных систем. Тезисы докладов II Международной молодежной школыконференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», г. Туапсе, 2010, с. 46.

8. А.Е. Гольдберг, М.А. Кискин, С.А. Козюхин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Геометрия и фотолюминесцентные свойства гомо- и гетерометаллических нафтоатных комплексов цинка. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, г. Суздаль, 2011, с. 52-53.

Подписано в печать: <u>12</u>.09.2011