

УДК 535.37+546.65+547.562.32+547.431.3+547.789.61

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Yb(III)–Er(III) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АП-КОНВЕРСИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 2019 г. Т. В. Балашова^{1, *}, Е. В. Баранов¹, Г. К. Фукин¹, В. А. Ильичев¹,
И. Д. Гришин², А. Н. Яблонский^{2, 3}, Б. А. Андреев^{2, 3}, М. Н. Бочкарев^{1, 2}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: petrovsk@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.03.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 10.04.2019 г.

Приведен синтез комплексов состава LnI(C₆F₅O)₂ и LnCr(L)₂ (Ln = Er, Yb; L = C₆F₅O, SON^F), являющихся удобными прекурсорами для получения гетеролигандных биметаллических комплексов. Строение комплексов YbI(C₆F₅O)₂(DME)₂ (I) CrEr(C₆F₅O)₂(DME)[(C₂H₅)₂O] (III) CrYb(SON^F)₂(DME) (VI) установлено методом PCA (CIF files CCDC № 1902963 (I), 1902964 (III) и 1902965 (VI)). Используя разработанные методы синтеза, получены гетеролигандные биметаллические комплексы Yb(III)–Er(III) (C₆F₅O)₂Yb[μ-(CF₃)₂CHO]₂Er(C₆F₅O)₂ и {(SON^F)₂Yb[μ-(CF₃)₂CHO]₂Er(SON^F)₂}_x, обнаружившие металл-центрированную эмиссию, характерную для ионов Yb³⁺ и Er³⁺ с λ_{эм} = 985 и 1540 нм соответственно. Это дает основание предполагать, что полученные соединения могут служить перспективными ап-конверсионными материалами.

Ключевые слова: лантаноиды, фотолюминесценция, ап-конверсия, металлцентрированная эмиссия

DOI: 10.1134/S0132344X19090019

Одной из актуальных задач в современной медицине и биологии является поиск новых люминесцентных материалов для биовизуализации и диагностики. Практически все используемые сегодня в этих целях биомаркеры имеют классический механизм люминесценции: длина волны эмиссии больше длины волны возбуждения (прямой Stokes сдвиг) [1, 2]. Такая схема обуславливает ряд недостатков люминофоров при их использовании в биомедицине (инвазивное коротковолновое облучение, слабый контраст, маскирующее свечение фона), которых лишен способ с использованием ап-конверсионных люминофоров (эмиттеров с обратным Stokes сдвигом) [3]. На сегодняшний день практически отсутствуют биомаркеры, позволяющие использовать инфракрасное возбуждение, что ограничивает возможности исследования биологических процессов на клеточном уровне и в толще биотканей [3, 4]. Так, одно из окон прозрачности биологических тканей приходится на участок спектра 700–1200 нм, поэтому инфракрасное излучение проникает в биоткани на максимальную глубину, не повреждает их, не вызывает появления паразитной люминесценции, не воздействует на биохимические процессы и тем самым не нарушает естественный ме-

таболизм. Большой сдвиг по длинам волн между полосами возбуждения и ап-конверсионной люминесценции, а также высокая фотостабильность дают возможность отслеживания одиночных частиц и длительного зондирования. К преимуществам ап-конверсионных материалов следует также отнести длительное время жизни люминесценции. Экспериментальное и теоретическое исследование процессов ап-конверсионного преобразования, а также разработка научной методологии весьма актуальны с точки зрения создания биометок, позволяющих повысить качество и глубину визуализации биологических объектов. Широкое применение в этом направлении нашли ионы лантаноидов с богатыми люминесцентно активными переходами в широком спектральном диапазоне и имеющие два и более метастабильных состояния. Так как ион иттербия обладает высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области, он является перспективным для использования в качестве сенсibiliзирующего иона [4]. Ион эрбия, имеющий длительное время жизни возбужденных метастабильных состояний, на которые происходит передача энергии, часто используется в качестве излучающего центра [5–7]. Известно, что наличие высокоэнергетических C–H и O–H свя-

зей в координационном окружении иона лантанида приводит к безызлучательной релаксации, в результате которой снижается эффективность передачи энергии, и, как следствие, снижается интенсивность люминесценции и сокращается время жизни возбужденного состояния. Замена С–Н связей на С–F связи является эффективной стратегией для получения новых ИК-люминесцентных комплексов Ln^{+3} [8–11].

Несмотря на преимущества ап-конверсионных материалов с органическими лигандами, число таких систем крайне ограничено [12, 13] из-за трудности их получения. Представляло интерес получить органо-лантаноидный материал, обладающий обратным стоксовым сдвигом, люминесценция которого основана на $f-f$ -переходах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. Диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТНФ), диметоксиэтан (DME) сушили бензофенонкетилем натрия, а также гексан, пентан – над натрием по стандартным методикам и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. Силиламидные $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и циклопентадиенильные $(\text{Cr})_3\text{Ln}$ комплексы получали по методикам [14–16]. Лиганд 2-(3,4,5,6-тетрафтор-2-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрафторбензотиазол [$\text{H}(\text{SON}^{\text{F}})$] синтезировали по методике [17].

Синтез $\text{YbI}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2(\text{DME})_2$ (I). Раствор 165 мг (0.89 ммоль) пентафторфенола в 10 мл DME добавляли к раствору 145 мг (0.79 ммоль) Cr_2YbI в 5 мл DME. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. При медленном удалении летучих продуктов реакции выпадали оранжевые кристаллы. Выход I 263 мг (79%).

Найдено, %: C 28.31; H 2.39; Yb 20.49.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{F}_{10}\text{Yb}$

вычислено, %: C 28.38; H 2.38; Yb 20.45.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3670 сл, 3384 сл, 2728 сл, 2675 сл, 2469 сл, 2159 сл, 2079 с, 1656 сл, 1632 сл, 1516 с, 1313 сл, 1250 сл, 1167 ср, 1018 с, 997 с, 634 сл, 571 сл.

Синтез $\text{ErI}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2(\text{DME})_2$ (II) выпоняли аналогично соединению I из пентафторфенола (97 мг,

0.52 ммоль) и Cr_2ErI (112 мг, 0.26 ммоль) в растворе DME. Выход 184 мг (83%).

Найдено, %: C 28.55; H 2.43; Er 19.96.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{F}_{10}\text{Er}$

Вычислено, %: C 28.58; H 2.40; Er 19.90.

ИК-спектр комплекса II аналогичен спектру соединения I.

Синтез $\text{CrEr}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2(\text{DME})[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ (III). Раствор 139 мг (0.76 ммоль) пентафторфенола в 10 мл DME добавляли к раствору 137 мг (0.38 ммоль) Cr_3Er в 5 мл DME. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем удаляли растворитель. Полученное вещество промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме. Выход III в виде светло-розового порошка 230 мг (81%). Кристаллы, пригодные для PCA, получали при перекристаллизации комплекса III из смеси растворителей ДМЭ–диэтиловый эфир (1 : 1).

Найдено, %: C 39.49; H 3.14; Er 22.04.

Для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{F}_{10}\text{Er}$

вычислено, %: C 39.42; H 3.18; Er 21.96.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3658 сл, 3607 сл, 1651 ср, 1510 с, 1309 ср, 1245 ср, 1179 ср, 1098 сл, 1047 ср, 1017 с, 990 с, 861 ср, 786 ср, 636 сл, 465 сл, 417 сл.

Синтез $\text{CrYb}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2(\text{DME})[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ (IV) осуществляли аналогично соединению III из пентафторфенола (139 мг, 0.75 ммоль) и Cr_3Yb (137 мг, 0.38 ммоль) в растворе DME. Выход 235 мг (86%).

Найдено, %: C 39.17; H 3.20; Yb 22.59.

Для $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{F}_{10}\text{Yb}$

вычислено, %: C 39.12; H 3.15; Yb 22.55.

ИК-спектр комплекса IV аналогичен спектру соединения III.

Синтез $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2\text{Yb}[\mu-(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Er}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$ (V). Раствор 77 мг (0.46 ммоль) 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола в 10 мл ТНФ добавляли к раствору 169 мг (0.23 ммоль) $\text{CrEr}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$ и 162 мг (0.23 ммоль) $\text{CrYb}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$ в 10 мл ТНФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем удаляли растворитель. Твердый остаток промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме. Выход V в виде оранжевого порошка 202 мг (63%).

Найдено, %: C 25.67; H 0.18.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_2\text{O}_6\text{F}_{32}\text{YbEr}$

Вычислено, %: C 25.62; H 0.14.

Синтез $\text{SrYb}(\text{SON}^{\text{F}})_2(\text{DME})$ (VI). Раствор 103 мг (0.28 ммоль) $\text{H}(\text{SON}^{\text{F}})$ в 10 мл ДМЕ добавляли к раствору 51 мг (0.14 ммоль) Sr_3Yb в 5 мл ДМЕ. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем удаляли растворитель. Полученное вещество промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме. Выход VI в виде кристаллов красно-желтого цвета 27 мг (33%).

Найдено, %: С 39.40; Н 1.48; N 2.57; S 6.05; Yb 16.23.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_{16}\text{S}_2\text{Yb}$

Вычислено, %: С 39.34; Н 1.41; N 2.62; S 6.00; Yb 16.19.

ИК-спектр (КВг; ν , cm^{-1}): 1642 сл, 1098 ср, 1050 ср, 991 ср, 886 ср, 790 ср.

Синтез $\text{SrEr}(\text{SON}^{\text{F}})_2(\text{DME})$ (VII). Раствор 86 мг (0.23 ммоль) $\text{H}(\text{SON}^{\text{F}})$ в 10 мл ДМЕ добавляли к раствору 42 мг (0.12 ммоль) Sr_3Er в 5 мл ДМЕ. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем удаляли растворитель. Полученное вещество промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме. Выход VII в виде желтых кристаллов 75 мг (62%).

Найдено, %: С 39.47; Н 1.48; N 2.70; S 6.06; Er 15.69.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{15}\text{F}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Er}$

вычислено, %: С 39.55; Н 1.42; N 2.64; S 6.03; Er 15.74.

ИК-спектр VII идентичен спектру соединения VI.

Синтез $\{(\text{SON}^{\text{F}})_2\text{Er}[\mu-(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Yb}(\text{SON}^{\text{F}})_2\}_x$ (VIII). Раствор 15 мг (0.089 ммоль) 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола в 10 мл ДМЕ добавляли к раствору 48 мг (0.044 ммоль) $\text{SrEr}(\text{SON}^{\text{F}})_2$ и 48 мг (0.044 ммоль) $\text{SrYb}(\text{SON}^{\text{F}})_2$ в 10 мл ДМЕ. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем удаляли растворитель. Твердый остаток промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме. Выход VIII в виде светло-желтого порошка 64 мг (61%).

Найдено, %: С 32.34; Н 0.10; N 2.54.

Для $\text{C}_{58}\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{F}_{44}\text{S}_4\text{YbEr}$

вычислено, %: С 32.32; Н 0.09; N 2.60.

ИК-спектр (КВг; ν , cm^{-1}): 3640 сл, 1744 сл, 1651 ср, 1581 ср, 1509 с, 1421 с, 1350 ср, 1291 ср, 1262 с, 1187 с, 1100 с, 1054 с, 996 с, 885 ср, 818 ср, 752 ср, 652 сл, 600 сл, 524 сл, 498 сл.

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} (супензии в вазелиновом масле). С, Н, N, S-элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) в видимом и ИК-диапазонах регистрировали на спектрометрах USB2000 и NIR-512

(Ocean Optics) при возбуждении диодными лазерами 405, 940, 980 нм.

В работе также применяли метод времязрешенной ФЛ-спектроскопии. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ изучали при импульсном возбуждении твердых образцов ($T = 298 \text{ K}$) с использованием оптического параметрического осциллятора МОРО-SL (Spectra-Physics). Длину волны настраивали в спектральном диапазоне 750–1100 нм, длительность импульса составляла 5 нс, частота повторения 10 Гц. Регистрацию спектров ФЛ в ближнем инфракрасном (0.8–1.6 мкм) диапазоне осуществляли с помощью решеточного монохроматора Acton-2300i и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) Hamamatsu H10330A-75.

Масс-спектры регистрировали с использованием масс-спектрометра Bruker Microflex LT в линейном режиме. Подготовка образца: 2–5 мг твердого соединения распределяли по пластине из нержавеющей стали с помощью шпателя. На распределенное по пластине соединение наносили 2 мкл раствора ДСТВ (*транс*-2-[3-(4-*мет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил) (20 мг/мл) в THF, затем образец высушивали на воздухе в течение 5–10 с и помещали в спектрометр. Регистрировали спектры положительных или отрицательных ионов в зависимости от анализируемого соединения.

РСА комплексов I, III и VI проведен на автоматических дифрактометрах Bruker D8 Quest (I, III) и Oxford Xcalibur Eos (VI) (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ϕ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [18] для I, III и CrysAlisPro [19] для VI. Программы SADABS [20] (I, III) и SCALE3 ABSPACK (VI) [21] использованы для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы методом “dual-space” по программе SHELXT [22]. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [23]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника. Кристалл комплекса VI представляет собой рацемический двойник с соотношением доменов 0.48 : 0.52. Хелатные лиганды SON^{F} комплекса VI разупорядочены по двум положениям. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для I, III и VI приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1902963 (I), 1902964 (III) и 1902965 (VI); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры уточнения для комплексов I, III и VI

Параметр	Значение		
	I	III	VI
Брутто-формула	$C_{20}H_{20}O_6F_{10}IYb$	$C_{25}H_{25}O_5F_{10}Er$	$C_{35}H_{15}N_2O_4F_{16}S_2Yb$
<i>M</i>	846.30	762.71	1068.65
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Ромбическая
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pca2_1$
Параметры ячейки:			
<i>a</i> , Å	9.8273(7)	13.6792(4)	15.4140(3)
<i>b</i> , Å	11.2936(8)	10.6054(3)	10.7544(1)
<i>c</i> , Å	12.4865(9)	18.2013(5)	41.5039(6)
α , град	93.211(4)	90	90
β , град	94.319(3)	91.9799(11)	90
γ , град	112.935(3)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1267.13(16)	2638.95(13)	6880.03(18)
<i>Z</i>	2	4	8
ρ (выч.), мг/м ³	2.218	1.920	2.063
μ , мм ⁻¹	5.016	3.286	2.973
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.12 × 0.02	0.32 × 0.26 × 0.18	0.37 × 0.35 × 0.26
<i>F</i> (000)	802	1492	4136
Область измерений по θ , град	2.34–28.00	2.22–32.58	3.03–28.70
Число отражений собранных/независимых	13889/6101	43097/9618	115127/17770
<i>R</i> _{int}	0.0313	0.0288	0.0647
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5519	8793	15954
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0252, 0.0615	0.0202, 0.0463	0.0574, 0.1036
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0302, 0.0631	0.0238, 0.0474	0.0643, 0.1073
<i>S</i>	1.047	1.082	1.065
Абсолютный структурный параметр			0.48(2)
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1.421/–1.633	1.725/–1.074	2.026/–5.280

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее явление ап-конверсии наблюдалось на иттербий-эрбиевом гексафторизопропоксидном комплексе Yb(III)–Et(III) – Er_{0.67}Yb_{1.33}[(CF₃)₂CHO]₉ [13]. С целью получения более эффективных ап-конверсионных материалов в данной работе предприняты попытки синтеза гетеролигандных биметаллических комплексов лантаноидов.

На первом этапе получены гетеролигандные комплексы иттербия и эрбия, которые в дальнейшем были использованы в качестве прекурсоров для синтеза гетеролигандных биметаллических соединений. Реакция Cr₂YbI с пентафторфенолом в мольном соотношении 1 : 2 в растворе ДМЕ приводит к образованию комплекса I. Соединение выделено в виде оранжевых кристаллов с вы-

ходом 76%. По данным РСА, в комплексе I атом иттербия связан с двумя пентафторфенолятными лигандами, атомом иода и с двумя молекулами ДМЕ (рис. 1). Атом (1) имеет конфигурацию искаженной одношпачной тригональной призмы (КЧ_{Yb} 7). Кольца пентафторфенолятных лигандов расположены практически в параллельных плоскостях (двугранный угол между плоскостями 7.4°). Аналогично был получен комплекс эрбия II.

Комплекс III получен по реакции Cr₃Er с пентафторфенолом в мольном соотношении 1 : 2 в растворе ДМЕ и выделен с выходом 81%. Образование соединения III подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. По данным РСА, в III ион эрбия связан с двумя пентафторфенолятными и одним циклопентадие-

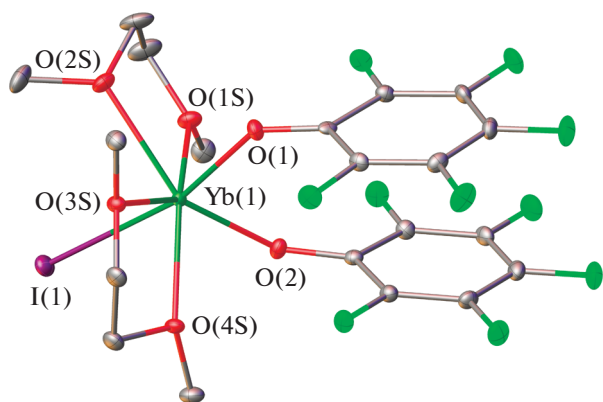


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I. Некоторые расстояния и углы: Yb(1)—O(1) 2.125(2), Yb(1)—O(2) 2.124(2), Yb(1)—I(1) 3.0309(3), Yb(1)—O(1S—4S) 2.356(2)—2.395(2) Å и O(1)Yb(1)O(2) 88.23(9)°, O(1)Yb(1)I(1) 166.47(7)°, O(2)Yb(1)I(1) 103.54(6)°, O(1S)Yb(1)O(2S) 67.70(9)°, O(3S)Yb(1)O(4S) 67.38(8)°, O(1S)Yb(1)I(1) 81.22(6)°, O(2S)Yb(1)I(1) 86.35(6)°, O(3S)Yb(1)I(1) 96.13(6)°, O(4S)Yb(1)I(1) 79.83(6)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

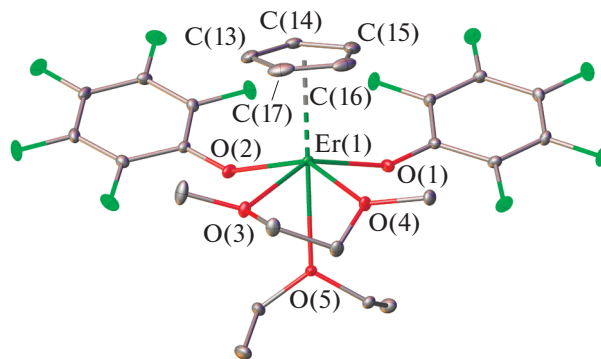


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса III. Расстояния и углы: Er(1)—Cp[C(13)—C(17)] 2.3764(8), Er(1)—O(1) 2.1466(12), Er(1)—O(2) 2.1670(11), Er(1)—O(3) 2.4462(12), Er(1)—O(4) 2.3966(11), Er(1)—O(5) 2.4593(11) Å и O(1)Er(1)O(2) 106.84(5)°, O(2)Er(1)O(3) 86.19(4)°, O(3)Er(1)O(4) 66.00(4)°, O(4)Er(1)O(1) 89.54(4)°, O(2)Er(1)O(4) 146.12(4)°, O(1)Er(1)O(3) 147.52(4)°, Cp[C(13)—C(17)]Er(1)O(5) 176.4(3)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

нильным лигандом, а также с молекулами ДМЕ и диэтилового эфира (рис. 2). Координационный полиэдр Er(1) — искаженный октаэдр, в основании которого расположены атомы O(1—4) пентафторфенолятных и ДМЕ-лигандов, аксиальные положения занимают Sr-лиганд и атом O(5) диэтилового эфира. Сумма углов в экваториальной плоскости ~349°. Атом Er(1) выходит из плоскости

основания октаэдра на 0.496(1) Å к Sr-заместителю. Кольца пентафторфенолятных лигандов почти копланарны, двугранный угол между их плоскостями составляет 5.59(6)°. Аналогично синтезирован комплекс IV.

Гетеролигандный комплекс Yb(III)—Et(III) V получен по реакции иодпроизводных LnI(OC₆F₅)₂ (Ln = Yb, Er) с гексафторизопророксидом калия в соотношении реагентов 1 : 1 : 2 в растворе THF (схема 1).

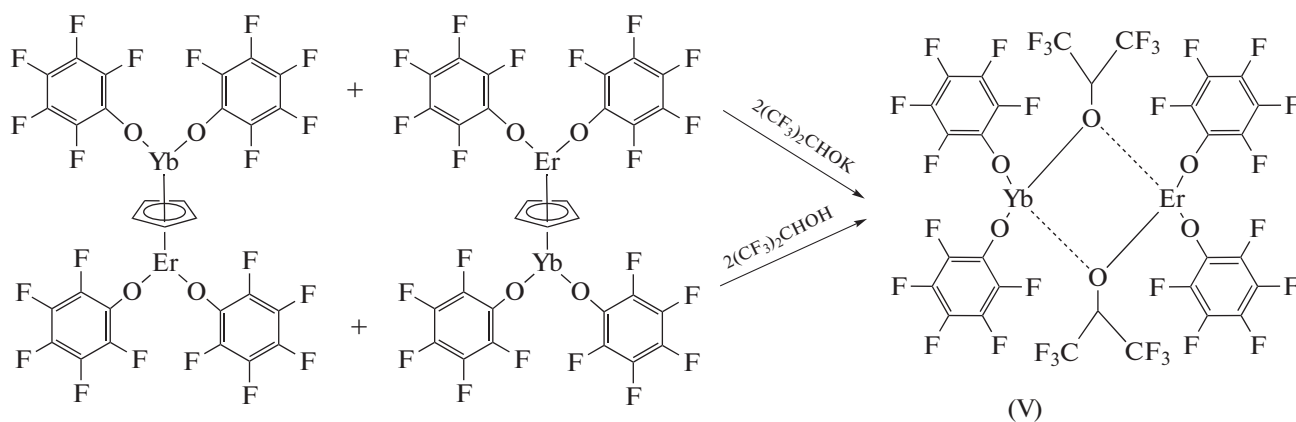


Схема 1.

Недостатком данного метода является необходимость отделения целевого продукта реакции от образующегося иодида калия. Поэтому более удобными прекурсорами для синтеза полиядерных гетеролигандных комплексов являются циклопентадиенильные производные типа CpLn(C₆F₅O)₂ (Ln = Yb, Er). Количество выделившегося в реакции SrH ана-

лизировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Синтезированные ранее гомолигандные комплексы ErYb[(CF₃)₂CHO]₆ и ErYb(NpSON)₆ характеризуются димерным строением с четырьмя терминальными и двумя мостиковыми лигандами [13]. Поскольку кристаллы V, пригодные для

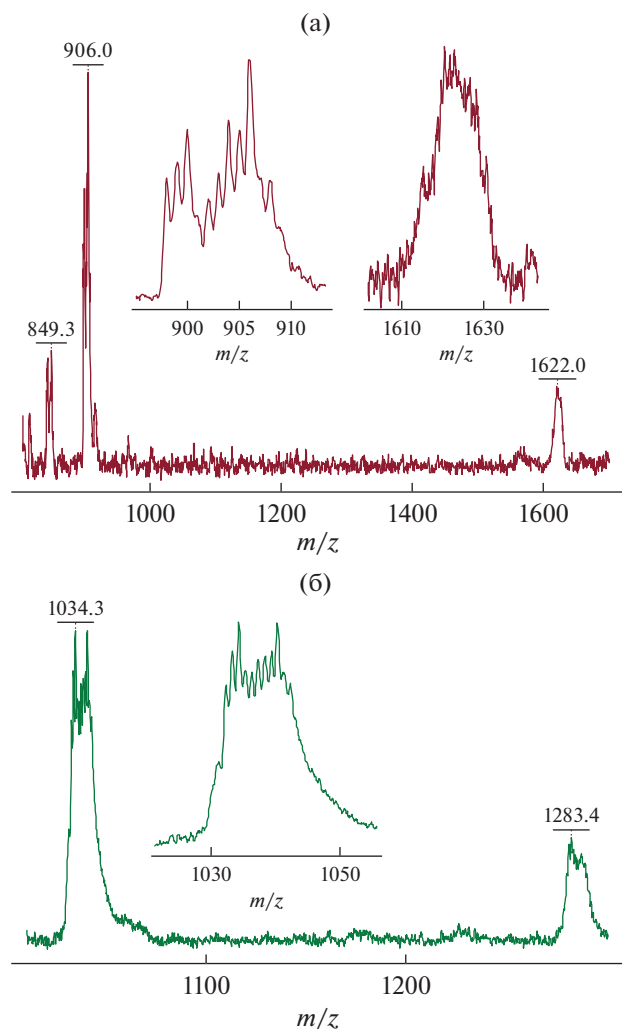


Рис. 3. Масс-спектр V, записанный в отрицательном (а) и положительном (б) режимах с использованием DCTB в качестве матрицы.

РСА, не были получены, его строение предположили на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и времяпролетной МАЛДИ-масс-спектрометрии (матрично-активированная лазерная десорбция–ионизация). В масс-спектре комплекса V, зарегистрированного в режиме отрицательных ионов (рис. 3а), присутствует сигнал в области 1620 Да, отвечающий суперпозиции сигналов от ионов $\text{Er}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_7\text{O}^-$, $\text{YbEr}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_7^-$ и $\text{Yb}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_7^-$, что подтверждает наличие мостиковых полиядерных структур в кристаллическом состоянии. Сигнал в районе 905 Да отвечает моноядерным анионам $\text{Er}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_4^-$ и $\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_4^-$.

Сигнал в области 1040 Да в спектре, записанном в положительном режиме, соответствует суперпозиции сигналов от биядерных частиц $\text{Er}_2[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2^+$, $\text{YbEr}[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2^+$

и $\text{Yb}_2[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2^+$, содержащих лиганды двух различных типов. В масс-спектре при $m/z = 1283$ можно заметить сигнал, соответствующий суперпозиции сигналов от тех же ионов в виде аддукта с молекулой матрицы (DCTB, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$, $M = 250$) (рис. 3б). В совокупности представленные масс-спектрометрические данные вместе с результатами элементного анализа позволяют предположить для комплекса V строение полиядерного координационного кластера, структурной единицей которого является фрагмент $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2\text{Er}[\mu-(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$.

Ранее было найдено, что 2-(2-гидроксибензил)-бензотиазольные лиганды эффективно сенсибилизируют люминесценцию ионов лантаноидов [24]. Поэтому в соответствии с выбранной стратегией замены в лигандах связей С–Н на С–F в качестве концевых лигандов при получении гетеролигандных биметаллических комплексов использовали $\text{H}(\text{SON}^{\text{F}})$.

Прекурсоры $\text{SrLn}(\text{SON}^{\text{F}})_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$) получены по реакции циклопентадиенидов лантаноидов с $\text{H}(\text{SON}^{\text{F}})$ в мольном соотношении 1 : 2 в растворе ДМЕ. Комплекс VI выделен с выходом 63%. Соединение VII получено в виде желтых кристаллов с выходом 62%. Образование комплексов VI и VII подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

В кристалле VI содержатся две кристаллографически независимые молекулы А и В комплекса Yb, имеющие одинаковое химическое строение. Комплексы VI мономерные, в отличие от подобных соединений с нефторированными лигандами, имеющих димерное строение [25]. Атом иттербия координирован одним Sr-лигандом, двумя лигандами SON^{F} и одной молекулой ДМЕ (рис. 4). Один из лигандов SON^{F} связан с атомом иттербия монодентатно, другой – бидентатно. Наблюдается дополнительная координация Yb(1) с атомом F(16) бидентатного лиганда SON^{F} ($\text{Yb}(1)\cdots\text{F}(16)$ 2.723(16) и 2.791(13) Å для молекул А и В соответственно). Данный контакт относится к дативному С–F → Yb взаимодействию (<3.4 Å [26]). Таким образом, атом Yb(1) имеет искаженное пентагонально-бипирамидальное (ПБП) окружение. В основании ПБП расположены бидентатные SON^{F} и ДМЕ лиганды, апикальные позиции занимают Sr-лиганд и атом O(1) монодентатного лиганда SON^{F} . Угол между аксиальными заместителями составляет 171.3(4)° для А и 163.4(3)° для В, а сумма углов в экваториальной плоскости равна ~356° в обеих молекулах комплекса VI.

Аналогично V биядерный гетеролигандный комплекс VIII получен по реакции соединений VI и VII с гексафторизопропанолом в мольном соотношении 1 : 1 : 2 в растворе ДМЕ (схема 2) с выходом 61%.

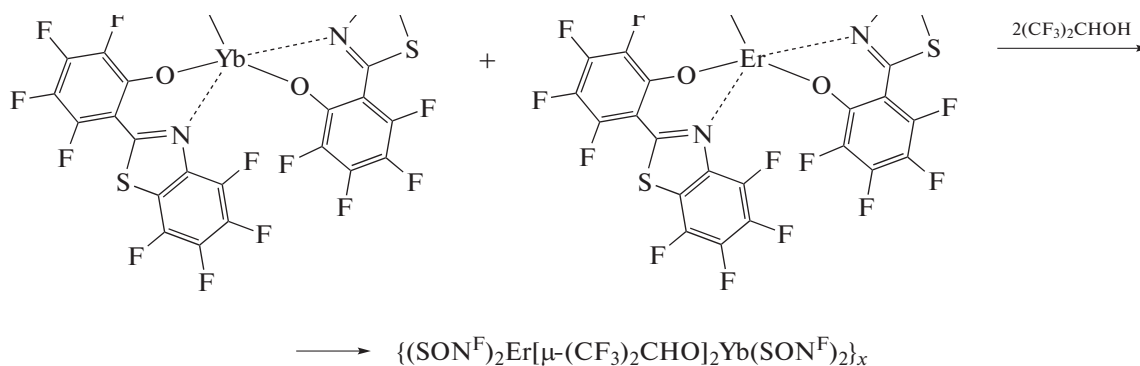


Схема 2.

Соединение VIII, как и ранее рассмотренный комплекс V, выделили из реакционной смеси в виде твердого вещества, кристаллы которого непригодны для РСА. В МАЛДИ-масс-спектре соединения, зарегистрированном в режиме фиксации катионов, присутствуют сигналы от моноядерных ионов $\text{Yb}(\text{SON}^{\text{F}})_2^+$ и $\text{Er}(\text{SON}^{\text{F}})_2^+$ в области 905–915 Да, а также серия сигналов кластерных катионов $(\text{Er}, \text{Yb})_n(\text{SON}^{\text{F}})_x(\text{O}, \text{OH})_y\text{-}((\text{CF}_3)_2\text{CHO})_z^+$ в области 1.8–6 кДа, отстоящие друг от друга на 556, 184 и 167 Да. Это отвечает массам фрагментов $[(\text{Er}, \text{Yb})\text{SON}^{\text{F}} + \text{O}]$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO} + \text{OH}]$ и $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ соответственно (рис. 5а). Например, сигнал при 3300 Да отвечает катиону с брутто-формулой $(\text{SON}^{\text{F}})_6(\text{Yb}, \text{Er})_4\text{-}(\text{O}, \text{OH})_4\text{-}((\text{CF}_3)_2\text{CHO})_2^+$. Присутствие атомов кислорода и гидроксильных групп объясняется, по-видимому, их образованием при распаде спиртового остатка под действием лазера.

Масс-спектр, зарегистрированный в режиме обнаружения отрицательных ионов (рис. 5б) содержит сигналы от моноядерных частиц вида $(\text{Er}, \text{Yb})(\text{SON}^{\text{F}})_3\text{OH}^-$ и $(\text{Er}, \text{Yb})(\text{SON}^{\text{F}})_4^-$ в области 1300 и 1650 Да соответственно, а также ряд сигналов от анионных кластеров в области выше 2700 Да. Расстояние между указанными сигналами составляет 556 и 351 Да, что отвечает фрагментам $[(\text{Er}, \text{Yb})\text{SON}^{\text{F}} + \text{O}]$ и $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2 + \text{OH}$ и говорит об их вхождении в состав образующихся при анализе кластерных анионов.

Полученные результаты позволяют предположить, что в кристаллическом состоянии VIII находится в виде координационного полимера. На основании результатов элементного анализа брутто-формулу его структурной единицы можно представить как $(\text{SON}^{\text{F}})_2\text{Er}[\mu\text{-(CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Yb}(\text{SON}^{\text{F}})_2$. Воздействие лазера приводит к выбиванию из его

трехмерной структуры кластерных анионов различного строения, которые регистрируются детектором. Образование сложной полимерной структуры может являться причиной, затрудняющей получение кристаллов, пригодных для рентгенографического исследования.

Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов показало, что при возбуждении диод-

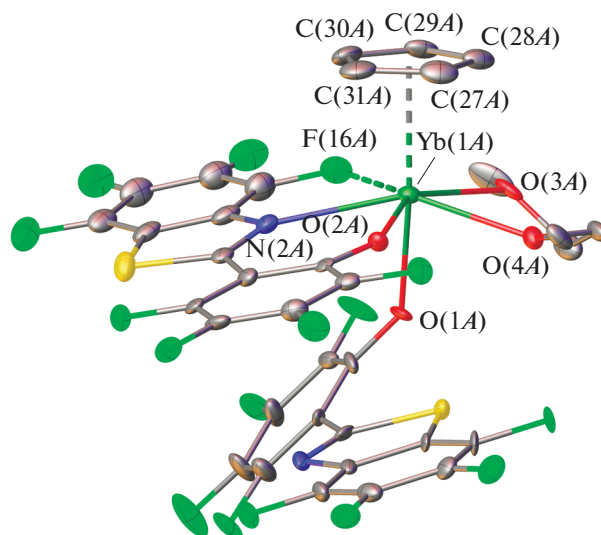


Рис. 4. Структура молекулы А комплекса VI. Расстояния и углы (величины приводятся для молекул А, В соответственно): $\text{Yb}(1)\text{-Cr}[\text{C}(27)\text{-C}(31)]$ 2.369(3), 2.340(3), $\text{Yb}(1)\text{-O}(1)$ 2.210(11), 2.207(10), $\text{Yb}(1)\text{-O}(2)$ 2.188(15), 2.110(13), $\text{Yb}(1)\text{-O}(3)$ 2.450(12), 2.411(12), $\text{Yb}(1)\text{-O}(4)$ 2.389(12), 2.355(11), $\text{Yb}(1)\text{-N}(2)$ 2.497(14), 2.533(12), $\text{Yb}(1)\text{-F}(16)$ 2.723(16), 2.791(13) Å и $\text{O}(2)\text{Yb}(1)\text{O}(4)$ 79.2(5)°, 78.7(5)°, $\text{O}(4)\text{Yb}(1)\text{O}(3)$ 67.3(4)°, 68.2(4)°, $\text{O}(3)\text{Yb}(1)\text{F}(16)$ 72.3(4)°, 72.5(4)°, $\text{F}(16)\text{Yb}(1)\text{N}(2)$ 66.2(4)°, 64.4(3)°, $\text{N}(2)\text{Yb}(1)\text{O}(2)$ 70.7(5)°, 71.9(5)°, $\text{Cr}[\text{C}(27)\text{-C}(31)]\text{Yb}(1)\text{O}(1)$ 171.3(4)°, 163.4(3)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

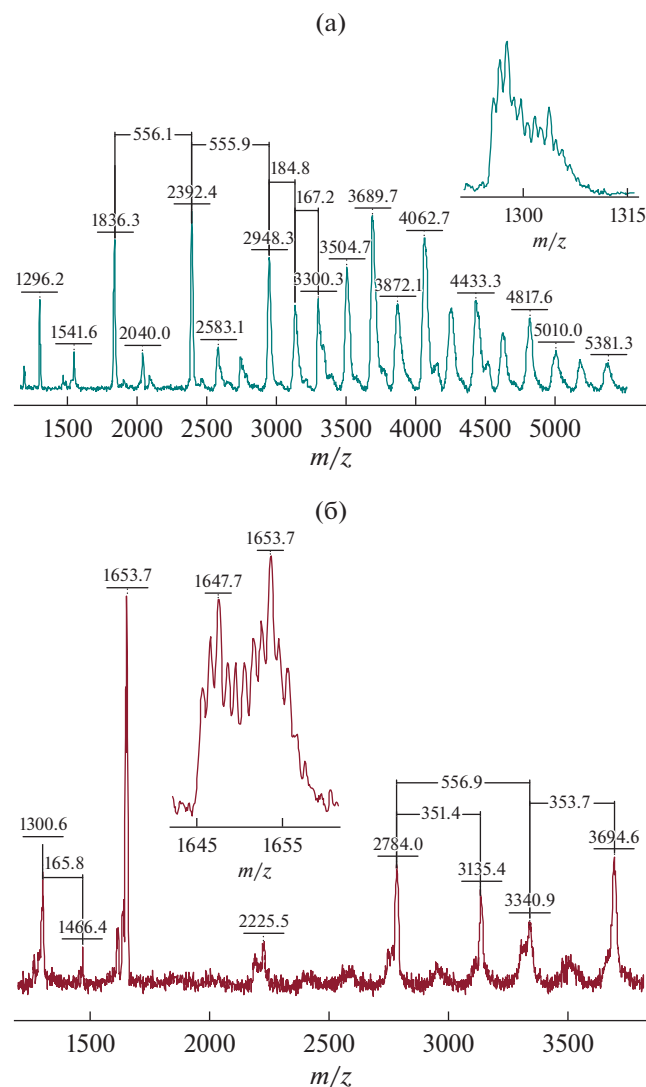


Рис. 5. Масс-спектр VIII, записанный в положительном (а) и отрицательном (б) режимах с использованием DCTB в качестве матрицы.

ным лазером с $\lambda = 405$ нм при 300 К соединения V и VIII генерируют интенсивную люминесценцию Yb^{3+} (985 нм, переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) и слабую люминесценцию Er^{3+} с $\lambda_{\text{эм}}$ 1540 нм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) (рис. 6).

В спектрах обоих комплексов V, VIII обнаруживается малоинтенсивная полоса эмиссии ионов Er^{3+} , что может быть результатом передачи энергии возбуждения с лигандов или с ионов Yb^{3+} . Для выяснения схемы возбуждения и для установления возможности реализации ап-конверсии на полученных соединениях проведены исследования спектров возбуждения ФЛ с временным разрешением.

Использование Yb–Er систем для создания ап-конверсионных люминофоров основано на пере-

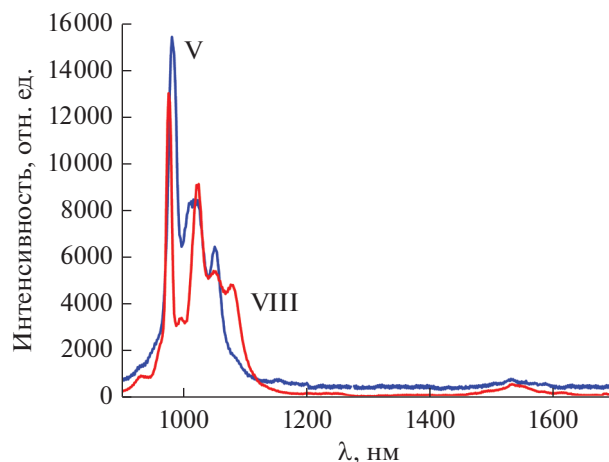


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции в ИК-области комплексов V и VIII при возбуждении лазером с $\lambda = 405$ нм (300 К).

носе энергии с возбужденного уровня ${}^2F_{5/2}$ иона иттербия на метастабильный уровень ${}^4I_{11/2}$ иона эрбия и далее, при поглощении второго фотона, — на возбужденный уровень ${}^4F_{7/2}$, релаксация с которого обеспечивает коротковолновую люминесценцию [27]. Таким образом, чтобы генерировать ап-конверсию в подобных системах необходимо обеспечить эффективную передачу энергии с иттербия на эрбий, способную создать достаточную заселенность уровня ${}^4I_{11/2}$ эрбия. На рис. 7 представлены времязрешенные спектры возбуждения ФЛ соединений V и VIII ($\lambda_{\text{эм}}$ 1540 нм). Спектр возбуждения в области 750–1100 нм для обоих соединений состоит из двух полос. Полоса с максимумом ~ 800 нм, очевидно, обусловлена собственным поглощением иона эрбия ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Вторая полоса в области 900–1000 нм может соответствовать как собственному поглощению ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ иона эрбия, так и поглощению иттербия (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) с последующей передачей энергии на ион эрбия. В спектре возбуждения ФЛ эрбия в комплексе V (рис. 7а) наблюдается два типа линий: одни с быстрым нарастанием и спадом ($\lambda = 971, 973$ и 976 нм), другие — с относительно медленным нарастанием и медленным спадом ($\lambda = 978$ и 983 нм) (рис. 7в). Вероятно, подобный вид спектра возбуждения обусловлен суперпозицией двух процессов: быстрого — поглощение энергии ионом эрбия (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), безызлучательная релаксация в состояние ${}^4I_{13/2}$ и последующая эмиссия; и медленного — поглощение энергии ионом иттербия, резонансная передача на уровень ${}^4I_{11/2}$ иона эрбия с последующей релаксацией и эмиссией. Во времязрешенном спектре возбуждения ФЛ комплекса VIII (рис. 7б) подобной особенности не обнаружено, что свидетельствует об

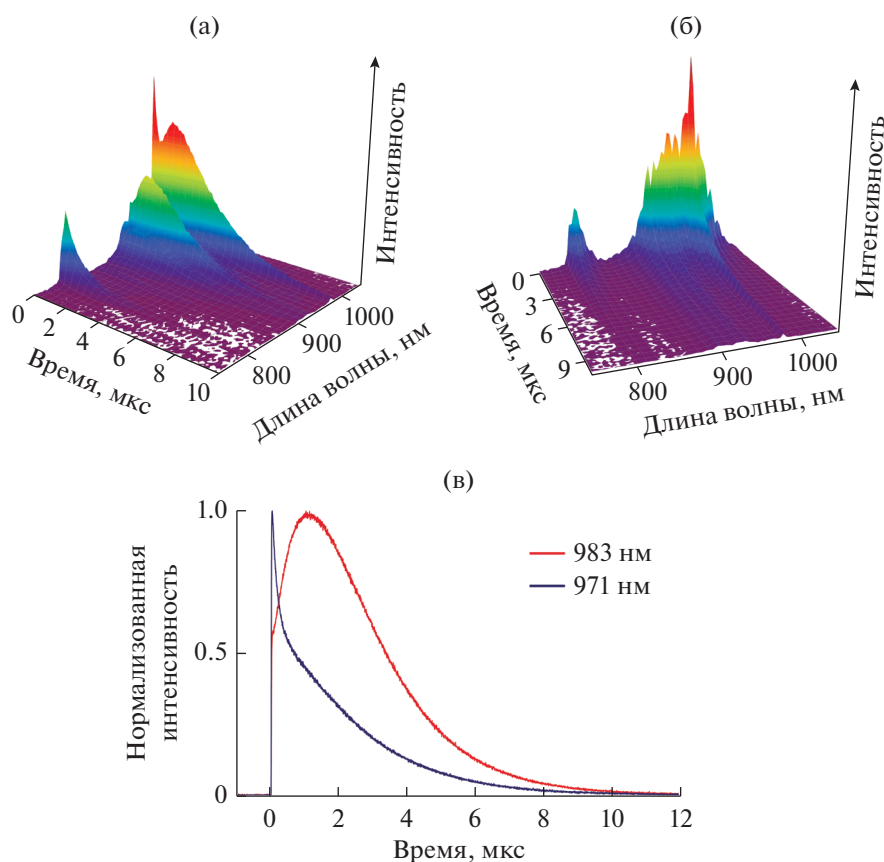


Рис. 7. Времяразрешенный спектр возбуждения ФЛ комплекса V (а) и VIII (б) при $\lambda_{\text{эм}} = 1540$ нм; нормализованные временные профили спектра (а) при длинах волн возбуждения 971 и 983 нм (в).

отсутствии передачи энергии между двумя лантанидами в комплексе.

Необходимо также отметить, что для обоих комплексов нарастание интенсивности эмиссии при 1540 нм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ на Er^{3+}) происходит за короткое время – менее 60 нс. Этот факт указывает на короткое время жизни и, следовательно, недостаточно высокую концентрацию состояний ${}^4I_{11/2}$ эрбия, что и обуславливает отсутствие ап-конверсионной ФЛ соединений.

Таким образом, синтезированы комплексы состава $\text{LnI}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$ и $\text{LnCp}(\text{L})_2$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{L} = \text{C}_6\text{F}_5\text{O}, \text{SON}^{\text{F}}$), являющиеся удобными прекурсорами для получения гетеролигандных биметаллических комплексов и методом РСА установлено их молекулярное строение. Получены новые гетеробиметаллические комплексы $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2\text{Yb}[\mu-(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Er}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$ и $\{(\text{SON}^{\text{F}})_2\text{Er}[\mu-(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Yb}(\text{SON}^{\text{F}})_2\}_x$ и изучены их люминесцентные свойства. Оба соединения обнаружили металлцентрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне, обусловленную $f-f$ -переходами, характерными для ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , что делает возможным их применение в биоимиджинге. В на-

стоящее время предпринимаются попытки модификации лигандов в комплексах с целью повышения эффективности передачи энергии возбуждения $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$, что необходимо для реализации процесса ап-конверсии.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-33-20103). И.Д. Гришин выражает признательность Министерству науки и высшего образования РФ (задание 4.5630.2017/ВУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Auzel F.* // C. R. Acad. Sci. Paris. B. 1966. V. 262. P. 1016.
2. *Auzel F.* // C. R. Acad. Sci. Paris. B. 1966. V. 263. P. 819.
3. *Auzel F.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139.
4. *Zhou J., Liu Q., Feng W. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 395.

5. *Kanoun A., Jaba N., Mejri H. et al.* // *Phys. Status Solidi A*. 2001. V. 188. P. 1145.
6. *Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A et al.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 2737.
7. *Patra A., Friend C.S., Kapoor R., Prasad P.N.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 284.
8. *Glover P.B., Bassett A.P., Nockemann P. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 6308.
9. *Hasegawa Y., Ohkubo T., Sogabe K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 357.
10. *Dössing A.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005. P. 1425.
11. *Ilichev V.A., Silantyeva L.I., Yablonskiy A.N.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 1060.
12. *Sorgho L.A., Besnard C., Pattison P.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 4108.
13. *Balashova T.V., Pushkarev A.P., Yablonskiy A.N. et al.* // *J. Lumin.* 2017. V. 192. P. 208.
14. *Bradley D.C., Ghotra J.S., Hart F.A.* // *Dalton Trans.* 1973. V. 10. P. 1021.
15. *Wilkinson G., Birmingham J.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 6210.
16. *Birmingham J.M., Wilkinson G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 42.
17. *Li Z., Dellali A., Malik J., Motevalli M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 1379.
18. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
19. Data Collection. Reduction and Correction Program. CrysAlisPro – Software Package Agilent Technologies, 2012.
20. *Sheldrick G.M.* SADABS-2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
21. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction. CrysAlis Pro – Software Package. Agilent Technologies, 2012.
22. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
23. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
24. *Katkova M.A., Pushkarev A.P., Balashova T.V. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 16611.
25. *Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Balashova T.V. et al.* // *Synth. Met.* 2015. V. 203. P. 117.
26. *Румянцев Р.В., Фукин Г.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 9. С. 1557.
27. *Chan E.M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 1653.