

УДК 547-386+541.49

Трис-2-(ХИНОЛИЛ-8-ИМИНОМЕТИЛ)ФЕНОЛЯТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. К. И. Антипова¹, Л. Н. Пунтус^{2, 3}, К. А. Лысенко⁴, Д. М. Ройтерштейн^{2, 5, 6, *}

¹Московский городской педагогический университет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

³Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязинский филиал, Фрязино, Московская область, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

⁶Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 04.12.2021 г.

Принята к публикации 09.12.2021 г.

Взаимодействие 2-(хинолил-8-иминометил)фенолята натрия с хлоридами РЗЭ приводит к образованию гомолигандных моноядерных комплексов $[Ln\{2-(8\text{-quinoly})N=CH-C_6H_4O\}_3]$, Ln = La (I), Nd (II), Eu (III), Tb (IV) с 9-координированным ионом РЗЭ. Все полученные комплексы имеют сходное строение, при этом II, III и IV изоструктурны (CIF files CCDC № 2124365 (I), 2124364 (II), 2124366 (III), 2124367 (IV)). Соединения III и IV не обладают люминесценцией, для комплекса II зарегистрирована характеристическая люминесценция в ближнем ИК-диапазоне.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, ONN-донорные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22060019

Большинство ионов РЗЭ Ln^{3+} с не полностью заполненной 4f-электронной оболочкой способны к люминесценции и демонстрируют характерные узкие линии в спектрах люминесценции [1–3].

Для люминесценции ионов РЗЭ характерны невысокие квантовые выходы, так как она обусловлена запрещенными 4f–4f-переходами. Для повышения квантового выхода люминесценции используют не прямое возбуждение иона РЗЭ через полосы поглощения координированного органического лиганда, способного эффективно поглощать электромагнитное излучение, с последующей передачей возбуждения на ион РЗЭ. Такое использование органического лиганда называют эффектом “антенны” [1, 4]. Часто, в качестве таких лигандов используют гетероциклические органические соединения, координированные с катионом лантанида гетероатомом [5–7]. Органические лиганды в координационной сфере иона РЗЭ также препятствуют контактам с молекулами растворителя, предотвращая тушение люминесценции за счет безызлучательной релаксации из-за колебаний групп O–H, N–H и C–H. Наиболее эффективно в этом отношении использование полидентатных органических лигандов, содержащих

несколько донорных атомов (N, O), способных к координации с катионом РЗЭ, в особенности конденсированных ароматических соединений, способных выступать в роли лиганда-антенны [1, 3, 4]. Особый интерес, при этом вызывают возможные межлигандные взаимодействия, возникающие между объемными лигандами в координационной сфере комплекса РЗЭ и их влияние на фотофизические свойства. Эти взаимодействия могут приводить к возникновению “индуцированных” состояний переноса заряда (ПЗ) [8], вовлеченных в процессы сенсибилизации люминесценции, и управление ими может быть рассмотрено как новый метод дизайна люминесцентных материалов с заданными свойствами.

Цель настоящей работы – выяснение координационных возможностей тридентатного ONN-донорного 2-(хинолил-8-иминометил)фенолятного лиганда в комплексах РЗЭ и изучение фотофизических свойств таких соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические манипуляции проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием

аргон-вакуумной линии и сосудов Шленка. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над NaOH и перегоняли над калий-бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой и бензофеноном. Тoluол перегоняли над натрий-бензофеноном. $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ получали в соответствии с известной методикой [9]. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AM-300. Для определения содержания лантанида в образце использовали прямое комплексометрическое титрование раствором трилона Б с индикатором ксиленоловым оранжевым. Элементный анализ выполняли на автоматическом CHN-микрoанализаторе Perkin-Elmer.

Синтез $[\text{La}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{THF})$ (I). К раствору безводного хлорида лантана 0.270 г (1.1 ммоль) в 25 мл сухого метанола, добавляли раствор 2-(хинолил-8-иминометил)фенолята натрия, полученного взаимодействием 0.818 г (3.3 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 3.88 мл 0.85 М раствора метилата натрия (3.3 ммоль) в метаноле. Полученную смесь перемешивали 10 ч. Смесь упарили досуха, к остатку добавляли 20 мл ТГФ и 5 мл CH_3OH . Раствор отделили от осадка, осадок экстрагировали тетрагидрофураном. Объединенный экстракт упаривали втрое, выпавшие при стоянии в течение недели кристаллы растворяли в 15 мл ТГФ и 5 мл метанола при нагревании ($T = 60^\circ\text{C}$). К смеси осторожно добавляли гексан, смесь оставляли на 2 нед. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и высушили в вакууме. Выход I 0.48 г (46%).

Найдено, %: La 14.72; C 65.16; H 3.81; N 9.27.

Для $\text{C}_{52}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_4\text{La}$

вычислено, %: La 14.60; C 65.56; H 4.31; N 8.82.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в тетрагидрофуране.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.80 м. (8H), 3.75 м. (8H), 6.00 д. (3H), 6.2 т. (3H), 6.7 м. (6H), 6.90 м. (3H), 7.15 м. (6H), 7.25 м. (3H), 7.87 м. (3H), 8.02 м. (3H), 9.01 д. (3H). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 112.3, 117.4, 121.3, 123.0, 123.0, 124.1, 127.0, 128.4, 134.0, 135.3, 136.7, 143.4, 149.0, 152.5, 164.8, 169.6.

Синтез $[\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{CHCl}_3)$ (II) выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из 1.40 г (3.69 ммоль) $\text{NdCl}_3 \cdot 1.8\text{THF}$, 2.75 г (11.07 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 13.02 мл (0.85 М, 10.47 ммоль) раствора метилата натрия. Кристаллический II получали перекристаллизацией из хлороформа при медленном добавлении гексана. Выход II 2.63 г (80%). Найдено, %: Nd 14.12; Для $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Nd}$ вычислено, %: Nd 14.33.

Синтез $[\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{CHCl}_3)_2$ (III) выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из 0.39 г (0.96 ммоль) $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{THF}$, 0.71 г (2.88 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 2.32 мл (1.24 М; 2.88 ммоль) раствора метилата натрия. Кристаллический III получали перекристаллизацией из хлороформа при медленном добавлении гексана. Выход III 0.24 г (78%).

Найдено, %: C 53.18; H 3.39; N 7.37.

Для $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_6\text{Eu}$

вычислено, %: C 53.00; H 3.09; N 7.42.

Синтез $[\text{Tb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{CHCl}_3)$ (IV) выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из 0.61 г (1.26 ммоль) $\text{TbCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, 0.94 г (3.78 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 2.58 мл раствора CH_3ONa (1.464 М; 3.78 ммоль) раствора метилата натрия. Кристаллический IV получали перекристаллизацией из хлороформа при медленном добавлении гексана. Выход IV 0.75 г (58%).

Найдено, %: Tb 16.77; C 58.12; H 3.40; N 7.79.

Для $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Tb}$

вычислено, %: Tb 15.60; C 57.70; H 3.33; N 8.23.

По данным PCA, монокристаллы всех исследованных соединений содержат в элементарных ячейках кристаллической решетки сольватные молекулы растворителя (четыре молекулы CHCl_3 на одну формульную единицу (II–IV) и три молекулы ТГФ (I)). При высушивании в вакууме до постоянной массы часть сольватных молекул теряется.

PCA комплексов I–IV проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям. При уточнении разупорядоченных сольватных молекул использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны и уточнены по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-2014/2017. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–IV приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2124364–2124367) соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

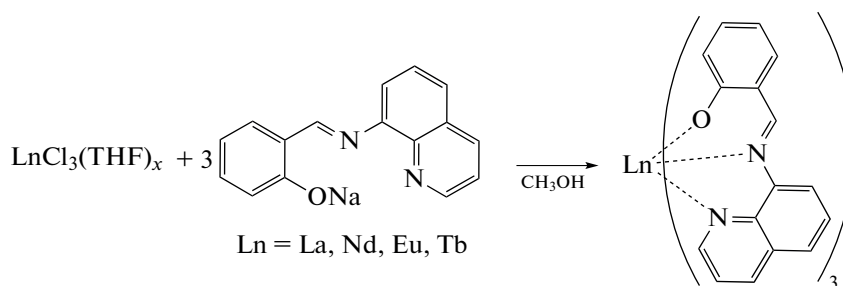
Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–IV

Параметр	Значение			
	La (I)	Nd (II)	Eu (III)	Tb (IV)
Брутто-формула	$C_{60}H_{56}N_6O_6La$	$C_{52}H_{37}N_6O_3Cl_{12}Nd$	$C_{52}H_{37}N_6O_3Cl_{12}Eu$	$C_{52}H_{37}N_6O_3Cl_{12}Tb$
M	1096.01	1363.51	1371.23	1378.19
T , К	120	120	120	120
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$Pbca$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	8	4	4	4
a , Å	18.421(2)	12.6867(11)	12.6119(5)	12.6223(5)
b , Å	20.032(2)	19.3960(16)	19.4608(7)	19.4964(8)
c , Å	27.301(3)	22.6510(19)	22.6466(8)	22.6394(9)
α , град	90	90	90	90
β , град	90	96.933(2)	97.0460(10)	97.0108(9)
γ , град	90	90	90	90
V , Å ³	10074(2)	5533.0(8)	5516.4(4)	5529.7(4)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.445	1.637	1.651	1.655
μ , см ⁻¹	9.08	15.67	17.67	19.08
$F(000)$	4504	2716	2728	2736
$2\theta_{max}$, град	56	64	61	63
Число измеренных отражений	111 184	80 320	74 312	80 683
Число независимых отражений	12 164	9 451	16 843	25 466
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6624	16 160	12 630	18 671
Количество уточняемых параметров	654	742	742	742
R_1	0.0493	0.0401	0.0438	0.0464
wR_2	0.1312	0.1073	0.1114	0.1152
GOOF	0.956	1.033	1.018	0.930
Остаточная электронная плотность (max/min), е Å ⁻³	0.966/–1.064	1.940/–2.059	2.071/–1.821	2.094/–1.910

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы лантана, неодима, европия и тербия с 2-(хинолил-8-иминометил)фенолят-анионом вида LnL_3 , где $Ln = La$ (I), Nd (II), Eu (III), Tb (IV); $L = \{2-(8\text{-quinolyl})N=CH-C_6H_4O\}$, получены при взаимодействии растворов $LnCl_3(THF)_x$ в абсолютном метаноле с натриевой солью лиганда, синтези-

рованная действием раствора метилата натрия в метаноле на 2-(хинолил-8-иминометил)фенол (схема 1). Монокристаллические образцы комплексов получены перекристаллизацией из хлороформа (II–IV) или медленным добавлением петролейного эфира к раствору комплекса в ТГФ (I).

**Схема 1.**

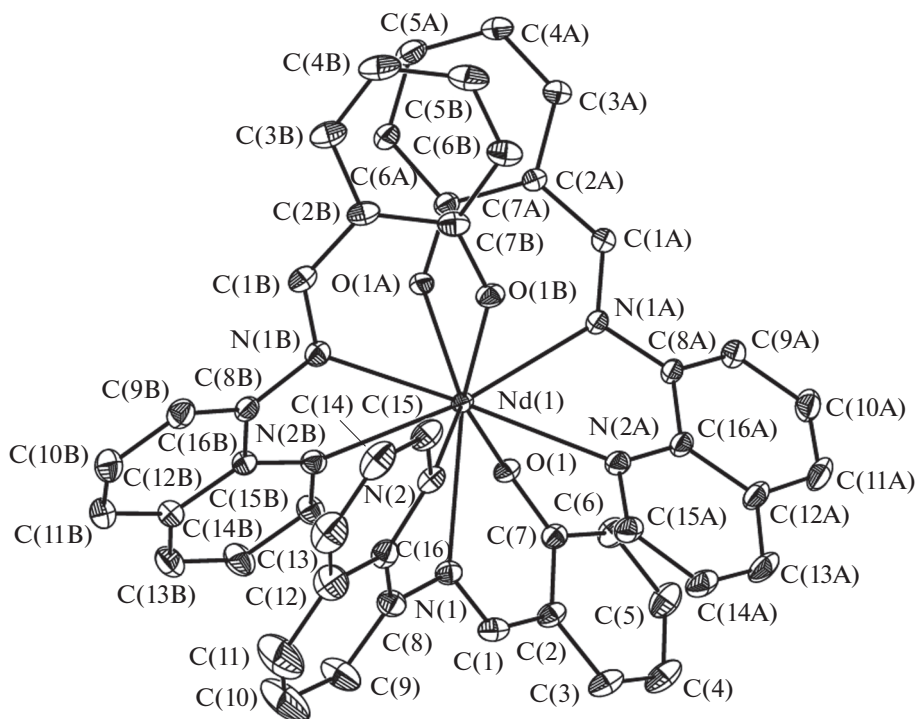


Рис. 1. Общий вид комплексов I–IV на примере комплекса Nd(III) в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ($p = 50\%$).

Строение соединений I–IV установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 2).

Комплексы неодима, европия и тербия (II–IV) изоструктурны (пространственная группа $P2_1/c$,

кристаллизуются в виде сольвата с четырьмя молекулами CHCl_3 , тогда как комплекс лантана (I) получен в виде сольвата с тремя молекулами ТГФ, который принадлежит к пространственной

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов I–IV

Параметр	La (I)	Nd (II)	Eu (III)	Tb (IV)
Ln–O (Å)	2.389(3)– 2.400(3)	2.342(2)–2.355(2)	2.309(2)–2.324(2)	2.285(2)–2.302(2)
Ln–N _{imino}	2.683(4)–2.791(4)	2.616(2)–2.675(2)	2.581(3)–2.641(3)	2.564(2)–2.617(2)
Ln–N _{quinoline}	2.716(3)–2.822(4)	2.687(2)–2.751(2)	2.649(3)–2.726(3)	2.628(2)–2.719(2)
C(7)...C(8a)	3.338(4)	3.390(4)	3.343(4)	3.323(3)
C(7)...C(16a)	3.306(4)	3.193(4)	3.164(4)	3.155(3)
C(1)...C(15a)	3.365(4)	3.254(4)	3.229(4)	3.218(3)
C(7a)...C(7b)	3.357(4)	3.234(4)	3.226(4)	3.198(3)
C(8b)...C(16)	3.499(4)	3.418(4)	3.369(4)	3.363(3)
C(16b)...C(8)	3.447(4)	3.418(4)	3.408(4)	3.390(3)
N(2b)...N(1)	2.956(40)	2.932(4)	2.911(4)	2.881(3)

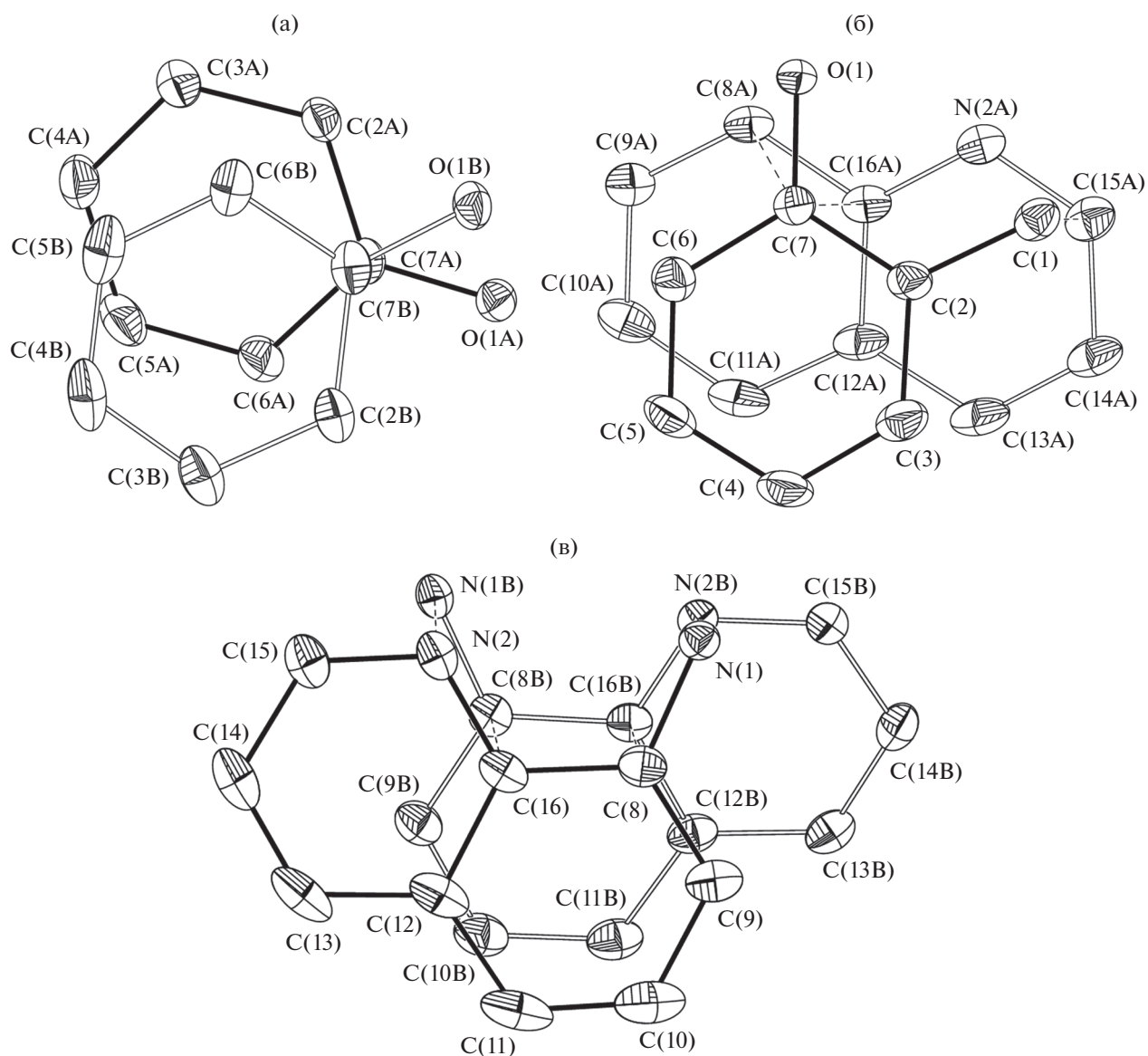


Рис. 2. Фрагменты кристаллической структуры II–III, иллюстрирующие расположение π -систем в возможных стекинг-димерах (схема наложения фрагментов фенокси...фенокси (а), фенокси...иминохинолин (б) и иминохинолин...иминохинолин (в)).

группе *Pbca*. Несмотря на различия в числе и типе сольватных молекул строение комплексов фактически не отличается.

В комплексах I–IV катионы РЗЭ координированы двумя атомами азота и одним атомом кислорода каждого из трех лигандов. Координационное окружение катиона лантанида представляет собой “одношапочную” тетрагональную антипризму. Таким образом, координационное число атома металла равно 9. Тип координации лигандов и геометрия координационного полиэдра приводит к существенному нарушению планарности лигандов — угол между иминохинолиновым и гидроксифениль-

ными фрагментами изменяется в узком интервале 34° – 40° . Интересной особенностью данного комплекса является взаимное расположение π -систем соседних лигандов. Во всех комплексах реализуются три различных типа димеров, в которых можно предположить наличие стекинг-взаимодействий, а именно гидроксифенил...гидроксифенил, гидроксифенил...иминохинолин и иминохинолин...иминохинолин. В указанных димерах π -системы не параллельны и наклонены в сторону металла, однако во всех случаях реализуются весьма короткие контакты (см. рис. 2, табл. 2), которые могут рассматриваться как возможный “канал” передачи заряда.

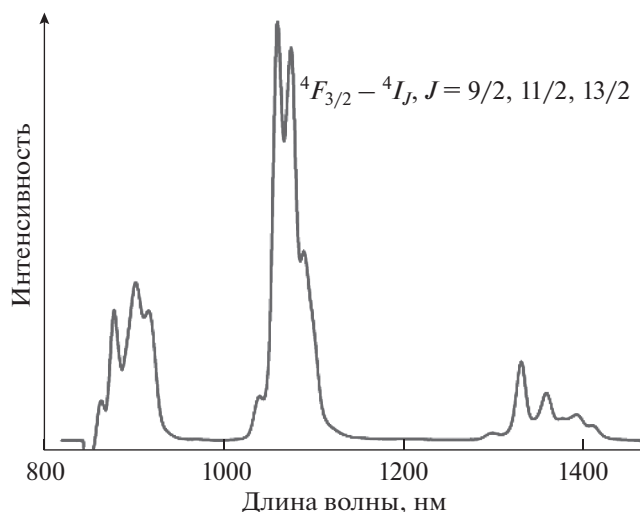


Рис. 3. Спектр люминесценции II при 300 К.

Действительно в данной системе межатомные расстояния сопоставимы с аналогичными контактами в [2.2]-парациклофане [10, 11]. Однако, в отличие от последнего, контакты в изучаемых комплексах реализуются, в том числе между различными по размерности и электронным характеристикам циклами. Важно, что данные внутримолекулярные контакты мало зависят как от природы металла, так и от сольватных молекул (влияния кристаллической упаковки).

Исходя из этого, можно было ожидать, что данные контакты могут приводить к реализации ПЗ-состояний, существенно влияющих на процессы сенсбилизации люминесценции РЗЭ [12, 13]. Проведенные TD-DFT расчеты (PBe1PBE, 6-311G* для C, H, O, N и f-in-core псевдопотенциал для атома европия) подтвердили наше предположение о наличии низколежащего ПЗ-состояния, отвечающего взаимодействию лигандов в координационной сфере РЗЭ. Согласно расчету, энергия нижайшего триплета составляет 632 нм. При этом, как показал анализ молекулярных орбиталей, данное состояние, как и ряд близких по энергии переходов, отвечает переносу с одного из лигандов на другой в пределах, описанных выше димеров.

Если энергия возбужденных состояний действительно настолько низкая, то логично было предположить, что из рассмотренных комплексов только в случае комплексов неодима можно будет наблюдать люминесценцию. Действительно, резонансный уровень иона Nd³⁺ существенно ниже (870 нм (11 500 см⁻¹)), чем иона Tb³⁺ (490 нм (20 410 см⁻¹)). Проведенные нами предварительные исследования четко показали, что для европия и тербия люминесценция не детектируется, тогда как для неодима была зарегистрирована харак-

теристическая люминесценция в области ближнего ИК-диапазона (рис. 3).

Принимая во внимание, что наблюдаемая геометрия комплексов мало зависит от природы металла можно предположить, что данная лигандная система, обладающая низколежащими состояниями внутримолекулярного переноса заряда, будет являться потенциально интересной и для других РЗЭ, демонстрирующих люминесценцию в ИК-диапазоне, что будет изучено нами в последующих исследованиях.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01357).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1939.
2. *Zucchi G., Scopelliti R., Pittet P. et al.* // Dalton Trans. 1999. V. 3. P. 931.
3. *Bünzli, J.-C.G.* // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. P. 53.
4. *Weissman, S.I.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214.
5. *Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G.* // New J. Chem. 2011. V. 35. P. 1165.

6. *Curnock E., Levason, W., Light M.E.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6059.
7. *Bünzli J.C.G.* // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2016. V. 50. P. 141.
8. *Bardonov D.A., Puntus L.N., Taidakov I.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.03.015>
9. *Edelmann F.T., Poremba P.* // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer) / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
10. *Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Y.* // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. P. 90.
11. *Puntus L.N., Sergeeva E.V., Antonov D.Y. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2017. V. 655. P. 16.
12. *Puntus L.N.* // Helv. Chim. Acta. 2009. V. 92. P. 2552.
13. *Puntus L.N., Lyssenko K.A., Pekareva I.S., Bünzli J.-C.G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113 P. 9265.