

УДК 541.49:548.736:539.19

**СТРУКТУРА СОЛЬВАТА Dy(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ  
Ln(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm)**

**Ю.А. Брылёва<sup>1</sup>, Л.А. Глинская<sup>1</sup>, И.В. Корольков<sup>1</sup>, А.С. Богомяков<sup>2</sup>,  
М.И. Рахманова<sup>1</sup>, Д.Ю. Наумов<sup>1</sup>, Т.Е. Кокина<sup>1,3</sup>, С.В. Ларионов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: tapzu\_bryleva@mail.ru

<sup>2</sup>Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 17 мая 2013 г.

Найдено, что дифрактограммы комплексов I—V состава Ln(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy и Tm соответственно) подобны. Выращены монокристаллы соединения Dy(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (VI). По данным РСА в структуре VI элементарная ячейка содержит две кристаллографически независимые молекулы комплекса [Dy(Phen)×(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] и шесть молекул CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Координационный полиэдр N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> атома Dy — искаженная антипризма. В интервале 2—300 К изучены магнитные свойства комплексов I—V. Установлено, что комплекс III переходит в магнитно-упорядоченное состояние, величина спонтанной намагниченности при 2 К составляет 24 600 Гс·см<sup>3</sup>/моль. Соединения I—IV при 300 К обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра. Найдено, что интенсивность фотолюминесценции комплекса I в несколько раз больше интенсивности ФЛ комплексов II—IV.

**Ключевые слова:** лантаниды, пирролидиндитиокарбамат, Phen, разнолигандный комплекс, структура, магнитные свойства, фотолюминесценция.

Важную роль в создании люминесцентных устройств играют комплексы лантанидов (Ln) с органическими лигандами [1—5]. Опубликованные работы обычно посвящены изучению люминесценции комплексов Ln с O- и N-донорными лигандами. Лишь недавно начато исследование строения и люминесценции комплексов Ln с S-содержащими лигандами. Получены люминесцирующие соединения Ln с монолигатным реагентом 2-меркаптобензтиазолом, анионы которого по данным РСА координируются через атомы S и N [6]. Внимание привлечено к комплексам Ln с 1,1-дитиолатными лигандами (дитиокарбаматами, дитиофосфинатами, дитиофосфатами). Показано, что комплекс Na[Eu(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·3,5H<sub>2</sub>O обладает фотолюминесценцией (ФЛ) при температуре < 100 К [7]. Известно, что введение в состав комплексов Ln флуорофоров — азотистых гетероциклов 1,10-фенантролина (Phen) и 2,2'-бипиридила (2,2'-Bipy) — увеличивает интенсивность люминесценции соединений. В [8, 9] описаны синтез и структура комплексов [Eu(L)(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (L = Phen, 2,2'-Bipy), имеющих координационный узел EuN<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Найдено, что комплексы [Eu(L)(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] и Eu(Phen)(Ph<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> проявляют ФЛ при 300 К [10]. Авторы [11] исследовали при 300 К ФЛ разнолигандных комплексов Ln (La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), содержащих различные дитиокарбаматные лиганды R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub><sup>-</sup> (R = Et, *i*-Bu и Bz) и азотистые гетероциклы L и 5-Cl-Phen. Интенсивность ФЛ зависит от типа заместителей в ли-

ганде  $R_2NCS_2^-$  и изменяется в ряду:  $Bz > Et > i-Bu$ . Кроме того, эти авторы определили кристаллические структуры комплексов  $[Sm(Phen)(i-Bu_2NCS_2)_3]$ ,  $[Pr(Phen)(Et_2NCS_2)_3]$  и  $[Pr(Phen) \times (i-Bu_2NCS_2)_3]$  [11]. Представлялось интересным изучить строение и свойства разнолигандных комплексов Ln с дитиокарбаматным лигандом, имеющим фрагмент азотистого гетероцикла. В качестве такого лиганда доступным является пирролидиндитиокарбамат-ион ( $C_4H_8NCS_2^-$ ). Синтез разнолигандных комплексов  $Ln(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3$  (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm) описан в [12—14].

Цель данной работы — исследование строения, магнитных свойств и ФЛ этих комплексов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  квалификации ЧДА,  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tm(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  квалификации ХЧ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  квалификации Ч, Phen  $\cdot H_2O$  ЧДА,  $C_4H_8NCS_2NH_4$  фирмы Aldrich. Растворители: *i*-PrOH ОСЧ,  $CH_2Cl_2$  ХЧ.

**Синтез *трис*(пирролидиндитиокарбамато)(1,10-фенантролин)самария(III)  $Sm(Phen) \times (C_4H_8NCS_2)_3$  (I).** К раствору 0,11 г (0,25 ммоль)  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0,16 г (1,0 ммоль)  $C_4H_8NCS_2NH_4$  в 25 мл смеси *i*-PrOH— $CH_2Cl_2$  (2:3 по объему). Выпавший осадок  $NH_4NO_3$  отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату добавляли раствор 0,05 г (0,25 ммоль) Phen  $\cdot H_2O$  в 2 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над ангидроном. Продукт перекристаллизовывали из 8 мл  $CH_2Cl_2$ , растворитель испаряли до минимального объема под вентилятором. Выход 0,13 г (70 %). Найдено, %: С 42,1, Н 4,0, N 9,1. Вычислено для  $C_{27}H_{32}N_5S_6Sm$ , %: С 42,2, Н 4,2, N 9,1. Молекулярная масса в растворе ( $CHCl_3$ ): найдено — 781; для  $C_{27}H_{32}N_5S_6Sm$  вычислено — 769.

**Синтез *трис*(пирролидиндитиокарбамато)(1,10-фенантролин)европия(III)  $Eu(Phen) \times (C_4H_8NCS_2)_3$  (II), *трис*(пирролидиндитиокарбамато)(1,10-фенантролин)тербия(III)  $Tb(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3$  (III), *трис*(пирролидиндитиокарбамато)(1,10-фенантролин)диспрозия(III)  $Dy(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3$  (IV), *трис*(пирролидиндитиокарбамато)(1,10-фенантролин)тулия(III)  $Tm(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3$  (V)** проводили по вышеописанной методике. Выход 70, 70, 80 и 40 % соответственно. Для II найдено, %: С 42,3, Н 4,7, N 9,1. Вычислено для  $C_{27}H_{32}N_5S_6Eu$ , %: С 42,1, Н 4,2, N 9,1. Для III найдено, %: С 42,0, Н 4,1, N 8,9. Вычислено для  $C_{27}H_{32}N_5S_6Tb$ , %: С 41,7, Н 4,1, N 9,0. Для IV найдено, %: С 40,8, Н 4,1, N 8,8. Вычислено для  $C_{27}H_{32}N_5S_6Dy$ , %: С 41,1, Н 4,1, N 9,0. Для V найдено, %: С 41,1, Н 4,4, N 8,8. Вычислено для  $C_{27}H_{32}N_5S_6Tm$ , %: С 41,2, Н 4,1, N 8,9.

Микроанализы на содержание С, Н, N выполнены на анализаторе Euro EA 3000. Молекулярную массу комплекса I в растворе ( $CHCl_3$ ) определяли методом парафазной осмометрии на приборе фирмы Knauer. Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов комплексов I—V проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni фильтр, диапазон  $5-60^\circ 2\theta$ , шаг  $0,03^\circ 2\theta$ , накопление в точке 1 с). Для проведения РФА осадки комплексов I—V получали при перекристаллизации путем медленного испарения растворителя (без применения вентилятора). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После испарения гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм).

При медленном испарении раствора комплекса IV в  $CH_2Cl_2$  вырастили монокристаллы соединения  $Dy(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3 \cdot 3CH_2Cl_2$  (VI), пригодные для РСА. Для монокристалла соединения VI параметры элементарной ячейки и интенсивности рефлексов измеряли при низкой температуре (150 К) на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD, оснащенный двухкоординатным детектором, по стандартной методике ( $MoK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики, детали рентгеновских дифракционных экспериментов и уточнение структуры VI приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры для соединения  $\text{Dy(Phen)(C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (VI)

Эмпирическая формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{DyN}_5\text{S}_6$
Молекулярная масса	1036,21
Температура, К	150(2)
Сингония	Триклинная
Простр. группа	$P(-1)$
Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{Å}$ ; $\alpha, \beta, \gamma$ , град.	10,5611(3), 19,5411(8), 20,0794(8); 88,890(1), 79,545(1), 87,668(1)
Объем, $\text{Å}^3$	4071,4(3)
$Z$ ; $\rho_{\text{выч}}$ , $\text{мг}/\text{см}^3$	4; 1,690
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	2,567
Размеры кристалла, мм	0,25×0,08×0,08
$F(000)$	2068
Диапазон $\theta$ , град.	1,96—26,37
Число измер. / независ. отражений; $R(\text{int})$	26946 / 16313; 0,0353
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	11945
Число уточняемых параметров	864
GOOF для $F^2$	1,059
$R$ -фактор, $I > 2\sigma(I)$ $R_1, wR_2$	0,0495, 0,1082
$R$ -фактор (по всем $I_{hkl}$ ) $R_1, wR_2$	0,0781, 0,1171
Остаточная электронная плотность (max / min), $\text{e}/\text{Å}^3$	1,878 / -1.543

методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [15]. Положения всех атомов Н определены из разностных синтезов Фурье и включены в уточнение в модели "наездника". Значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 939347) и могут быть получены у авторов.

Магнитную восприимчивость  $\chi$  образцов комплексов I—V измеряли на SQUID-магнетометре MPMSXL фирмы Quantum Design в температурном интервале 2—300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}$  вычисляли по формуле  $\mu_{\text{eff}} = [3k\chi T / (N_A \mu_B^2)]^{1/2}$ , где  $N_A$ ,  $\mu_B$  и  $k$  — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

Спектры возбуждения люминесценции и ФЛ твердых образцов комплексов I—IV регистрировали на флуоресцентном фотометре Cary Eclipse Varian при 300 К,  $V = 600$  В (I, III),  $V = 800$  В (II, IV), щель = 5 нм. Спектры ФЛ для комплексов I—IV записаны при  $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I—V мы получили по методике, отличающейся от методики [14]. Исходными солями служили нитраты, а не хлориды Ln. Вместо абсолютного EtOH использовали смесь *i*-PrOH— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; осадок  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  отфильтровывали. В отличие от [14] приведены выходы комплексов.

По данным РСА кристаллическая структура соединения VI состоит из кристаллографически независимых молекул 1 и 2 одноядерного комплекса  $[\text{Dy(Phen)(C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  и молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , расположенных в общих позициях. Элементарная ячейка содержит две молекулы ком-

Т а б л и ц а 2

## Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре соединения VI

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Dy(1)—N(11F)	2,508(5)	N(31)—C(31)	1,325(7)	S(51)—C(51)	1,713(6)
Dy(1)—N(12F)	2,535(4)	N(31)—C(35)	1,465(8)	S(52)—C(51)	1,705(6)
Dy(1)—S(22)	2,788(2)	N(31)—C(32)	1,478(7)	S(61)—C(61)	1,732(5)
Dy(1)—S(11)	2,797(2)	Cl(1)—C(1S)	1,735(8)	S(62)—C(61)	1,730(6)
Dy(1)—S(31)	2,798(2)	Cl(2)—C(1S)	1,747(7)	N(41)—C(41)	1,321(8)
Dy(1)—S(21)	2,830(1)	Cl(3)—C(2S)	1,627(9)	N(41)—C(42)	1,457(8)
Dy(1)—S(12)	2,857(2)	Cl(4)—C(2S)	1,763(9)	N(41)—C(45)	1,473(8)
Dy(1)—S(32)	2,870(2)	Cl(5)—C(3S)	1,751(9)	N(51)—C(51)	1,316(7)
S(11)—C(11)	1,732(6)	Cl(6)—C(3S)	1,735(9)	N(51)—C(52)	1,464(8)
S(12)—C(11)	1,705(6)	Dy(2)—N(32F)	2,524(5)	N(51)—C(55)	1,483(8)
S(21)—C(21)	1,694(7)	Dy(2)—N(31F)	2,563(5)	N(61)—C(61)	1,301(7)
S(22)—C(21)	1,730(6)	Dy(2)—S(61)	2,779(2)	N(61)—C(65)	1,464(7)
S(31)—C(31)	1,715(6)	Dy(2)—S(42)	2,810(2)	N(61)—C(62)	1,473(7)
S(32)—C(31)	1,714(6)	Dy(2)—S(51)	2,817(2)	Cl(7)—C(4S)	1,740(9)
N(11)—C(11)	1,324(7)	Dy(2)—S(52)	2,838(2)	Cl(8)—C(4S)	1,753(10)
N(11)—C(12)	1,474(8)	Dy(2)—S(62)	2,847(1)	Cl(9)—C(5S)	1,775(9)
N(11)—C(15)	1,477(8)	Dy(2)—S(41)	2,857(2)	Cl(10)—C(5S)	1,685(9)
N(21)—C(21)	1,318(8)	S(41)—C(41)	1,706(6)	Cl(11)—C(6S)	1,766(11)
N(21)—C(25)	1,470(9)	S(42)—C(41)	1,723(6)	Cl(12)—C(6S)	1,715(13)
N(21)—C(22)	1,478(8)				
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
N(11F)—Dy(1)—N(12F)	65,9(2)	N(12F)—Dy(1)—S(21)	134,8(1)	N(32F)—Dy(2)—S(51)	144,7(1)
N(11F)—Dy(1)—S(22)	144,5(1)	S(22)—Dy(1)—S(21)	63,1(1)	N(31F)—Dy(2)—S(51)	81,2(1)
N(12F)—Dy(1)—S(22)	83,6(1)	S(11)—Dy(1)—S(21)	85,2(1)	S(61)—Dy(2)—S(51)	95,4(1)
N(11F)—Dy(1)—S(11)	85,9(1)	S(31)—Dy(1)—S(21)	86,1(1)	S(42)—Dy(2)—S(51)	111,0(1)
N(12F)—Dy(1)—S(11)	72,8(1)	N(11F)—Dy(1)—S(12)	79,2(1)	N(32F)—Dy(2)—S(52)	152,4(1)
S(22)—Dy(1)—S(11)	102,8(1)	N(32F)—Dy(2)—N(31F)	65,1(2)	N(31F)—Dy(2)—S(52)	136,7(1)
N(11F)—Dy(1)—S(31)	86,5(1)	N(32F)—Dy(2)—S(61)	84,5(1)	S(61)—Dy(2)—S(52)	87,64(5)
N(12F)—Dy(1)—S(31)	133,3(1)	N(31F)—Dy(2)—S(61)	72,4(1)	S(42)—Dy(2)—S(52)	83,88(5)
S(22)—Dy(1)—S(31)	103,1(1)	N(32F)—Dy(2)—S(42)	87,1(1)	S(51)—Dy(2)—S(52)	62,40(5)
S(11)—Dy(1)—S(31)	145,0(1)	N(31F)—Dy(2)—S(42)	133,6(1)	N(32F)—Dy(2)—S(62)	78,9(1)
N(11F)—Dy(1)—S(21)	152,4(1)	S(61)—Dy(2)—S(42)	144,1(1)		

плекса (1 и 2), а также шесть молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , одна из которых разупорядочена. Молекулярная структура комплекса, содержащего атом Dy(1) (молекула 1), показана на рис. 1. Комплекс, содержащий атом Dy(2) (молекула 2), имеет аналогичную структуру с незначительно отличающимися межатомными расстояниями (см. табл. 2). В координационную сферу атома Dy входят два атома N бидентатно-хелатообразующего лиганда Phep с интервалом расстояний Dy—N 2,508(5)—2,563(5) Å и шесть атомов S трех бидентатно-хелатообразующих лигандов  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$  с интервалом расстояний Dy—S 2,779(2)—2,870(2) Å. Координационный полиэдр  $\text{N}_2\text{S}_6$  атома Dy ( $\text{KЧ} = 8$ ) — искаженная антипризма. При координации лигандов образуются три 4-членных хелатных цикла  $\text{DyS}_2\text{C}$  и 5-членный хелатный цикл  $\text{DyN}_2\text{C}_2$ . В плоскостях, проходящих через атомы хелатных циклов  $\text{DyS}_2\text{C}$ , максимальное значение отклонения атомов равно 0,034(2) Å

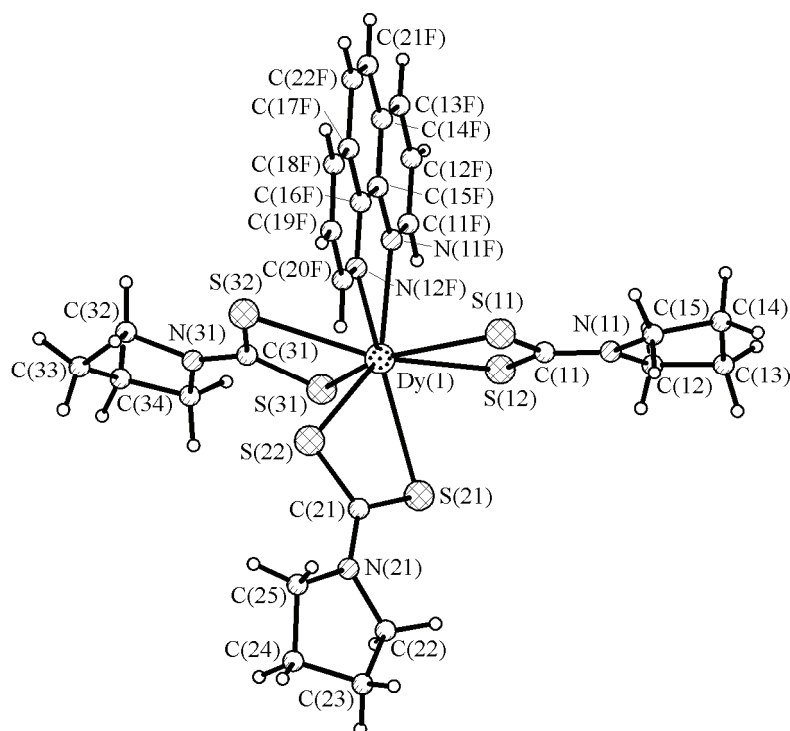


Рис. 1. Строение молекулы  $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  в кристалле VI с обозначениями неводородных атомов

в молекуле 1 и  $0,048(2) \text{ \AA}$  — в молекуле 2. Двугранные углы между плоскостями SDyS и SCS равны  $4,0(1)$ ,  $1,7(5)$ ,  $6,5(5)^\circ$  (молекула 1) и  $9,0(4)$ ,  $6,0(5)$ ,  $2,3(1)^\circ$  (молекула 2). Следовательно, наблюдается значительная деформация циклов DyS<sub>2</sub>C. Хелатные циклы DyN<sub>2</sub>C<sub>2</sub> практически плоские, среднее отклонение от среднестатистической плоскости равно  $0,010(4) \text{ \AA}$  для 1 и  $0,029(4) \text{ \AA}$  для 2. Все пирролидиновые циклы C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N лигандов C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub><sup>-</sup> имеют конформацию *конверта*, в которой один из атомов C отклоняется от плоскости из четырех других атомов циклов, максимальное отклонение составило  $0,56(1) \text{ \AA}$ . Кольца молекул Phen имеют практически плоское строение. Среднее отклонение атомов от их среднеквадратичной плоскости равно  $0,021(5) \text{ \AA}$  в молекуле 1 и  $0,025(6) \text{ \AA}$  в молекуле 2.

На рис. 2 представлен фрагмент взаимного расположения соседних молекул  $[\text{Dy}(\text{Phen}) \times (\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  в кристалле. Пары параллельных плоскостей около центров симметрии, в которых расположены молекулы Phen, имеют расстояние  $d = 3,406 \text{ \AA}$ , расстояния между центрами колец Phen  $r(1) = 4,688 \text{ \AA}$  (молекула 1),  $r(2) = 4,827 \text{ \AA}$  (молекула 2). Эти значения, согласно работе [16], соответствуют  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействиям между циклами Phen, что приводит к образованию ансамбля из двух молекул (1 или 2) комплекса. Молекулы 1, размноженные центром  $(0,5, 0,5, 0,5)$ , имеют расстояние Dy(1)...Dy(1), равное  $8,484(4) \text{ \AA}$ . Расстояние Dy(2)...Dy(2) в молекулах 2  $(0, 0, 0)$  равно  $8,735(6) \text{ \AA}$ . Молекулы CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> располагаются в полостях между молекулами комплекса и соединены с ними слабыми H-связями. Минимальные расстояния Cl...C, S...C, N...C составляют  $3,608$ ,  $3,675$ ,  $3,422 \text{ \AA}$  соответственно и превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Наличие контактов C...C, N...C, слабых H-связей S...H—C позволяет отнести соединение VI к сольватам. По-видимому, включение молекул CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> способствует образованию монокристаллов соединения VI.

Дифрактограммы комплексов I—V, имеющих аналогичный состав Ln(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, изображены на рис. 3. Все дифрактограммы подобны. Положения пяти наиболее сильных дифракционных линий (2 $\theta$ ) комплексов I—V приведены в табл. 3. Незначительные отличия в ин-

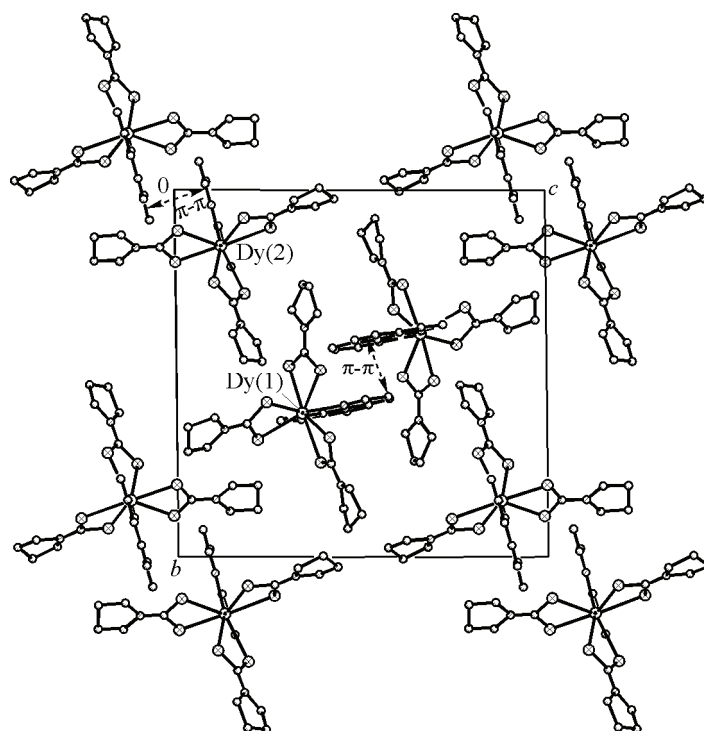


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул  $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  в проекции на плоскость (100), иллюстрирующий  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия

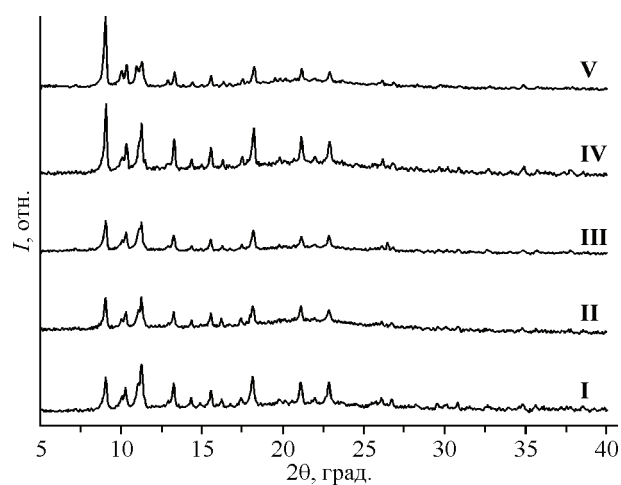


Рис. 3. Дифрактограммы комплексов I—V

Т а б л и ц а 3

Положение пяти наиболее сильных дифракционных линий ( $2\theta$ ) комплексов I—V

Комплекс	$2\theta$ , град.				
	$\text{Sm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (I)	9,02	11,22	13,23	18,09
$\text{Eu}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (II)	9,02	11,24	13,23	18,12	21,10
$\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (III)	9,00	11,24	13,23	18,18	21,10
$\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (IV)	9,04	11,24	13,25	18,18	21,14
$\text{Tm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (V)	9,02	11,24	13,28	18,20	21,16

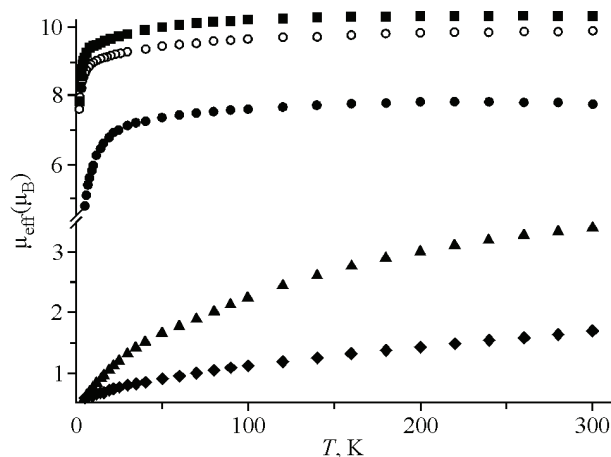


Рис. 4. Зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для комплексов I (♦), II (▲), III (○), IV (■) и V (●)

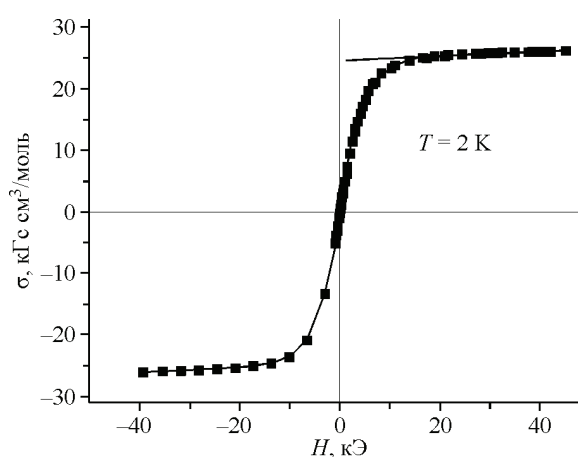


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности для комплекса III

тенсивностях и положениях линий могут быть обусловлены преимущественной ориентацией кристаллитов и небольшим различием в параметрах элементарных ячеек. Таким образом, фазовый состав образцов I—V одинаков. Можно предположить, что комплексы I—V изоструктурны. Определение молекулярной массы комплекса I показало, что в  $\text{CHCl}_3$  это соединение одноядерное. По-видимому, комплексы I—V являются одноядерными, а молекулярные структуры этих комплексов аналогичны структуре одноядерного комплекса IV в сольвате VI.

Зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для комплексов I—V представлены на рис. 4. При 300 K значения  $\mu_{\text{eff}}$  составляют 1,69, 3,40, 9,89, 10,35 и 7,77  $\mu_{\text{B}}$  для комплексов I—V соответственно. Значения  $\mu_{\text{eff}}$  при 300 K хорошо согласуются с типичными значениями для комплексов ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  [17]. Зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для комплексов I и II существенно отличаются от таковых для комплексов III—V. Для I, II при понижении температуры  $\mu_{\text{eff}}$  постепенно уменьшается до 0,59 и 0,58  $\mu_{\text{B}}$  при 5 K, что обусловлено наличием близко расположенных по энергии к основному состоянию ( ${}^6H_{5/2}$ ,  $g = 2/7$  для  $\text{Sm}^{3+}$  и  ${}^7F_0$  для  $\text{Eu}^{3+}$ ) возбужденных уровней, заселенность которых сильно меняется с температурой. В случае комплексов III—V возбужденные состояния находятся гораздо выше по энергии и магнитные свойства определяются основным состоянием. Величины  $\mu_{\text{eff}}$  для комплексов III—V практически не меняются при понижении температуры до 50 K и хорошо согласуются с теоретическими значениями для основного состояния (9,72  $\mu_{\text{B}}$  —  ${}^7F_6$ ,  $g = 3/2$  для  $\text{Tb}^{3+}$ ; 10,66  $\mu_{\text{B}}$  —  ${}^6H_{15/2}$ ,  $g = 4/3$  для  $\text{Dy}^{3+}$ ; 7,56  $\mu_{\text{B}}$  —  ${}^3H_6$ ,  $g = 7/6$  для  $\text{Tm}^{3+}$ ) [17]. Небольшое уменьшение  $\mu_{\text{eff}}$  при понижении температуры ниже 50 K для комплексов III—V обусловлено типичным для лантанидов расщеплением в нулевом поле. Для комплекса III при 2 K наблюдается нелинейная зависимость намагниченности образца от величины внешнего магнитного поля (рис. 5). Величина спонтанной намагниченности  $\sigma_0$ , полученная из анализа зависимости  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$  при  $H > 20$  кЭ, где  $\chi$  — магнитная восприимчивость образца и  $H$  — напряженность приложенного магнитного поля, составляет 24600 Гс·см<sup>3</sup>/моль. Таким образом, комплекс III переходит в магнитно-упорядоченное состояние ниже  $T_C \sim 2,5$  K.

При облучении УФ светом комплексы I—IV проявляют ФЛ в видимой области спектра. Для записи спектров ФЛ комплексов выбрана длина волны возбуждающего света 330 нм, соответствующая максимуму в спектрах возбуждения люминесценции комплексов. Спектр красно-оранжевой ФЛ комплекса I содержит четыре полосы при 565, 601, 646 и 706 нм, отвечающие переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  $\rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  $\rightarrow {}^6H_{9/2}$ ,  $\rightarrow {}^6H_{11/2}$  соответственно (рис. 6). Максимальной интенсивностью I обладает полоса при 646 нм, по отношению к которой I полос с  $\lambda_{\text{max}} = 565, 601$  и 706 нм составляют около 20, 70 и 10 % соответственно. Значения  $\lambda_{\text{max}}$  полос совпадают с данными для  $\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$  [11]. В спектре ФЛ комплекса II наблюдаются полосы при 593

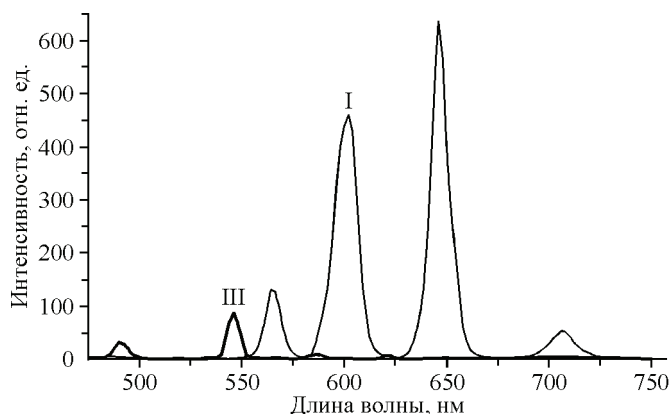


Рис. 6. Спектры ФЛ комплексов **I** и **III**  
( $V = 600$  В, щель = 5 нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм)

и 616 нм, которые отвечают переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, \rightarrow {}^7F_2$  (рис. 7). Интенсивность красной полосы при 616 нм примерно в 6 раз больше  $I$  полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 593$  нм. Спектр ФЛ комплекса **III** содержит полосы при 490, 546, 585 и 621 нм, соответствующие переходам  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, \rightarrow {}^7F_5, \rightarrow {}^7F_4, \rightarrow {}^7F_3$ . Наибольшей  $I$  в спектре комплекса **III** обладает зеленая полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 546$  нм, по отношению к которой  $I$  полос с  $\lambda_{\text{max}} = 490, 585$  и 621 нм составляют около 35, 15 и 10 % соответственно (см. рис. 6). В спектре ФЛ комплекса **IV** наблюдается полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 573$  нм, соответствующая переходу  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (см. рис. 7). Зарегистрировать спектр ФЛ комплекса **V** не удалось, что связано с очень низкой  $I$  ФЛ этого комплекса.

Интересно, что  $I$  ФЛ комплекса иона  $\text{Sm}^{3+}$  в несколько раз больше  $I$  ФЛ комплексов ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , и  $\text{Dy}^{3+}$ . Ранее авторы [11] обнаружили необычно более высокую  $I$  ФЛ комплексов ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в ряду комплексов  $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$  по сравнению с  $I$  ФЛ комплексов ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Считается, что эффективность ФЛ комплексов Ln зависит от величины энергетической щели между энергией нижнего триплетного возбужденного уровня органического лиганда-флуорофора  $E(T_1)$  и энергией нижнего излучающего уровня иона  $\text{Ln}^{3+}$  [4, 5]. Так, для комплексов иона  $\text{Tb}^{3+}$  этот промежуток должен быть не менее  $1850 \text{ см}^{-1}$  [18]. В результате исследования ФЛ комплексов  $\text{Gd}(\text{Phen})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$  ( $\text{R} = \text{Et}, i\text{-Bu}, \text{Bz}$ ) найдены близкие величины  $E(T_1)$  для флуорофора Phen [11], среднее значение  $E(T_1)$  равно  $22050 \text{ см}^{-1}$ . Изучение комплексов  $(\text{NH}_2\text{Et}_2)[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) позволило оценить величину  $E(T_1)$  для  $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ -иона, равную  $\sim 23100 \text{ см}^{-1}$  [11]. Мы полагаем, что замена фрагмента  $\text{R}_2\text{N}$  в  $\text{R}_2\text{NCS}_2^-$ -ионе на гетероциклический фрагмент  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$  не должна привести к существенному изменению величины  $E(T_1)$ . Для разнолигандных комплексов Ln, содержащих Phen и дитиокарбаматные лиганды, в процессе внутримолекулярного переноса энергии на излучающий уровень ионов  $\text{Ln}^{3+}$  основную роль играет перенос энергии с уровня  $T_1$  Phen. Энергии низших излучающих уровней ионов  $\text{Ln}^{3+}$  изменяются в ряду [1, 4, 5, 11]:  $\text{Eu}^{3+} (17300 \text{ см}^{-1}) < \text{Sm}^{3+} (17700 \text{ см}^{-1}) < \text{Tb}^{3+} (20500 \text{ см}^{-1}) < \text{Dy}^{3+} (21000 \text{ см}^{-1}) \sim \text{Tm}^{3+} (21200 \text{ см}^{-1})$ . Для комплекса **I** энергетическая щель имеет большую величину ( $\Delta E = 4350 \text{ см}^{-1}$ ), что способствует эффективной ФЛ. Для комплексов **III—V** величина  $\Delta E < 1600 \text{ см}^{-1}$ , что может приводить к обратному переносу энергии с иона  $\text{Ln}^{3+}$  на лиганды и уменьшению  $I$  ФЛ [11]. В случае комплекса иона  $\text{Eu}^{3+}$  меньшую  $I$  ФЛ по сравнению с комплексом **I** связывают с возможностью переноса заряда дитиокарбаматный лиганд  $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [10, 11]. Известно, что дитиолатные лиганды обладают восстановительными свойствами, которые коррелируют с энергиями верхних заполненных МО этих лигандов, соответствующих "неподеленным парам"  $3p$ -электронов атомов S [19]. В ряду лигандов  $(\text{MeO})_2\text{PS}_2^-$ ,  $\text{MeOCS}_2^-$  и  $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$  ион  $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$  обладает наибольшей энергией, равной  $-1,91$  эВ.

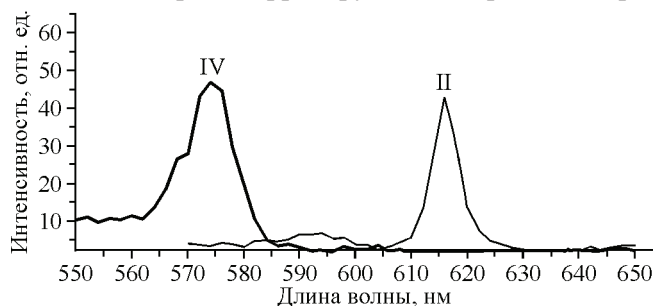


Рис. 7. Спектры ФЛ комплексов **II** и **IV**  
( $V = 800$  В, щель = 5 нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм)



Авторы выражают благодарность В.П. Фадеевой за определение молекулярной массы методом парофазной осмометрии, А.П. Зубаревой и О.С. Кощеевой за данные элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **196**. – P. 165 – 195.
2. *Bünzli J.-C. G.* // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – **39**. – P. 53 – 61.
3. *Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О. и др.* // *Координац. химия.* – 2006. – **32**, № 12. – С. 894 – 905.
4. *Armelaio L., Quici S., Barigelletti E. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – **254**. – P. 487 – 505.
5. *Бочкарев М.Н., Вутухновский А.Г., Каткова М.А.* Органические светоизлучающие диоды (OLED). – Нижний Новгород: Деком, 2011.
6. *Katkova M.A., Borisov A.V., Fukin G.K. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – **359**, N 13. – P. 4289 – 4296.
7. *Kobayashi T., Naruke H., Yamase T.* // *Chem. Lett.* – 1997. – N 9. – P. 907 – 908.
8. *Su C.G., Tan M.Y., Tang N. et al.* // *J. Coord. Chem.* – 1996. – **38**, N 3. – P. 207 – 218.
9. *Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1998. – **39**, № 2. – С. 300 – 309.
10. *Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – **110**. – P. 2510 – 2516.
11. *Regulacio M.D., Publico M.H., Vasquez J.A. et al.* // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**, N 5. – P. 1512 – 1523.
12. *Meng X.-X., Gao S.-L., Chen S.-P. et al.* // *Acta Chim. Sinica.* – 2004. – **62**, N 22. – P. 2233 – 2238.
13. *Chen S.P., Meng X.X., Shuai Q. et al.* // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2006. – **86**, N 3. – P. 767 – 774.
14. *Chen S.P., Gao S.L., Yang X.W. et al.* // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 3. – С. 231 – 238.
15. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – **64**, N 1. – P. 112 – 122.
16. *Hanter C.A., Sanders J.K.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – **112**, N 14. – P. 5525 – 5534.
17. *Cotton S.* Lanthanide and actinide chemistry. – Chichester: John Wiley and Sons, 2006. – P. 65.
18. *Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al.* // *J. Luminescence.* – 1997. – **75**, N 2. – P. 149 – 169.
19. *Ларионов С.В., Войтюк А.А., Мазалов и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1985. – № 5. – С. 998 – 1002.