

НОВЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ-ХИНОЛИНКАРБОКСИЛАТЫ ИТТЕРБИЯ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ И ЛЮМИНОФОРЫ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

М.Е. Бузоверов,^{a,б} А.В. Гавриков,^a А.Б. Илюхин,^a Н.Н. Ефимов^a

a) ИОНХ РАН, Москва, Россия

б) МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Координационные соединения иттербия привлекают исследователей благодаря возможности проявления ряда ценных свойств, таких как замедленная релаксация намагниченности и люминесценция в ближнем инфракрасном диапазоне [1]. Это позволяет рассматривать комплексы иттербия в качестве перспективных действующих компонентов материалов для медицины (люминесцентных маркеров), люминесцентной термометрии, светодиодов и др. Поэтому разработка подходов к направленной модификации магнитных и люминесцентных характеристик таких соединений представляет очевидный интерес.

В докладе представлены результаты такой разработки применительно к семейству новых комплексов, содержащих хинолин-2-карбоксилат- (Q^-) и ацетилацетонат- (acac $^-$, пентан-2,4-дионат-) анионы. Были синтезированы два комплекса – 1D-полиядерный $[Yb(acac)_2(Q)]_n$ (**1**) и моноядерный $Yb(acac)_2(Q)(Phen)$ (**2**, Phen = 1,10-фенантролин). Полиядерная структура **1** образована в результате соединения фрагментов $\{Yb(acac)_2\}$ хелатно-мостиковыми анионами Q^- (рис. 1a). При этом КЧ Yb^{3+} равно 7, КП – одношапочный октаэдр (рис. 1b). Введение в синтез объемного хелатного лиганда Phen приводит к образованию моноядерного 8-координационного комплекса **2** (рис. 1c). Полиэдр в соединении **2** наиболее близок к квадратной антипризме (рис. 1d,e).

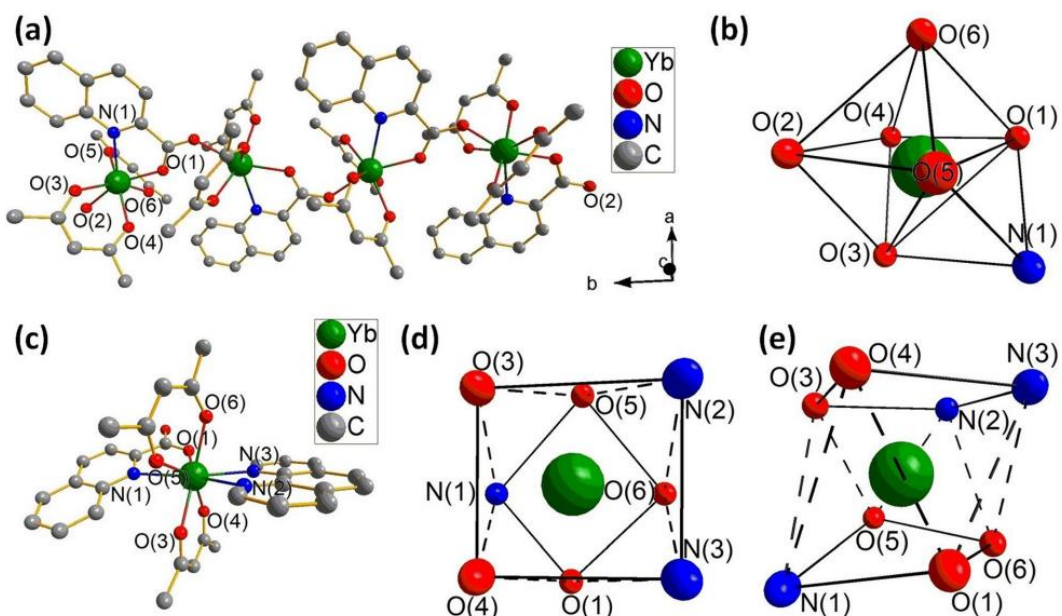


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры соединения **1** (a) и координационное окружение иона Yb^{3+} (b) в нем. Молекулярная структура **2** (c) и координационное окружение иона Yb^{3+} (d,e) в нем.

ние иона Yb^{3+} (d, e) в нем. Атомы водорода на (a) и (c) для лучшего восприятия опущены.

Исследования поведения **1** и **2** в переменном магнитном поле показали наличие свойств молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMM) у данных соединений. Экспериментальные данные хорошо описываются комбинацией механизмов Рамана и квантового туннелирования. Для качественного сравнения SMM характеристик и оценки энергетических барьеров перемагничивания (U_{eff}) была также проведена аппроксимация с участием механизма Орбаха, хотя известно, что релаксация намагниченности в комплексах Yb^{3+} по данному механизму не протекает [2]. Большее значение U_{eff} для соединения **1** обусловлено более выгодной геометрией координационного окружения, благоприятно влияющей на магнитную анизотропию иона Yb^{3+} .

Была исследована люминесценция **1** и **2** в ближней ИК области. Полученные результаты свидетельствуют о выраженной люминесценции обоих комплексов. В результате изучения кинетики затухания люминесценции были определены величины квантовых выходов, равные 2 и 4 % для **1** и **2**, соответственно. Важно, что, несмотря на наличие в составе **2** множества связей С-Н (тушителей люминесценции), значение квантового выхода этого комплекса является одним из наибольших для β -дикетонатных комплексов иттербия. Вероятно, это связано с меньшим (по сравнению с **1** и *трис*-дикетонатами) числом С-О-осцилляторов, координирующих Yb^{3+} и способствующих безызлучательному тушению люминесценции. Другим преимуществом соединения **2** перед **1** является его мооядерное строение, исключающее кросс-релаксационные процессы между соседними ионами Yb^{3+} .

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют об возможности использования замещения β -дикетонат анионов на карбоксилат анионы для разработки эффективных ИК люминофоров на основе комплексов иттербия.

Литература

1. Fondo M. et al. // Inorg. Chem. Front., 2020. Vol. 7, № 16. P. 3019–3029.
2. Pedersen K.S. et al. // Inorg. Chem., 2015. Vol. 54, № 15. P. 7600–7606.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, грант 22-73-10189.

e-mail: agentneopentan@gmail.com