

УДК 544.523.2, 544.525.2

Влияние строения на магнитные и фотолюминесцентные свойства координационных соединений 3d- и 4f-металлов и нанокompозитов на их основе

В. В. Павлищук

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Обобщены результаты авторов, полученные в последнее время в области создания молекулярных магнетиков и люминесцентных материалов. Рассмотрены пути повышения мультиплетности основного состояния полиядерных комплексов и способы придания молекулярным объектам и наночастицам высокой магнитной анизотропии. Особое внимание уделено влиянию строения координационных соединений, в частности химического строения лигандов, на характеристики фотолюминесценции комплексов. Освещены аспекты возможного использования магнито-люминесцентных композитов в медико-биологических исследованиях. Рассмотрены дальнейшие перспективы развития данной области.

Ключевые слова: молекулярный магнетизм, люминесценция, полиядерные комплексы, наночастицы.

Последнее десятилетие развития исследований в области физико-неорганической химии отличается повышенным вниманием к выяснению особенностей влияния электронных и структурных факторов (молекулярного, а также кристаллического строения) на физико-химические свойства при переходе от молекулярных систем к нанообъектам такого же состава. С этой точки зрения особый интерес проявляется к различным классам полиядерных координационных соединений, представляющих собой логическое звено в эволюции от молекулярной к наноорганизации материи. Увеличение числа ионов металла, связанных между собой анионными мостиками (зачастую такими как сульфидо-, оксидо- либо гидроксо-) в координационном остове (в пределе — с образованием наночастиц), приводит к возникновению особых электронных взаимодействий между такими ионами, которые находят отражение в изменении свойств полиядерных комплексов по сравнению с их моноядерными аналогами. Так, с увеличением «ядерности» в ряду тиокомплексов кадмия происходит уменьшение ширины запрещенной зоны [1], а аналогичные изменения в полиядерных комплексах, составленных из парамагнитных ионов, могут сопровождаться возникновением молекулярного магнетизма (явление молекула-магнит или молекула-домен) [2—6], в то время как пористые координационные полимеры могут селективно сорбировать различные вещества, включая газообразные молекулы [7—9] и органические субстраты [10, 11], позволяя в ряде случаев эффективно проводить раз-

деление оптических изомеров из их смесей [12]. Исследованиям в указанных направлениях в последнее время уделялось значительное внимание в лаборатории спектроскопии полимеров Института физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины. Поскольку в небольшом сообщении невозможно даже кратко отразить полученные результаты в столь различных областях, авторы ограничатся обобщением результатов о влиянии строения координационных соединений и наночастиц, полученных их трансформацией, на свойства, которые зависят от мультиплетности основного и низлежащих возбужденных уровней, а именно на магнитные и люминесцентные свойства таких объектов.

Исследования в области молекулярного магнетизма координационных соединений и наномангнетизма

Хотя основные условия, которым должно удовлетворять электронное строение молекул для возникновения явления молекула-магнит (далее — молекулярный магнетик), сформулированы более десятилетия назад [2—6], на практике получение таких соединений сопряжено с рядом препаративных трудностей, а также зачастую с вмешательством структурных факторов (как на молекулярном уровне, так и на уровне пространственной организации кристаллической решетки), сводящих на нет усилия синтетика. Поскольку для того чтобы комплекс проявлял свойства молекулярного магнетика, он должен обладать как можно более высоким значением мульти-

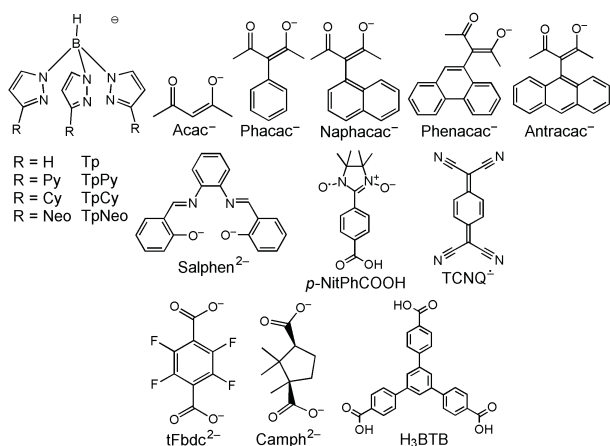


Рис. 1. Структурные формулы лигандов.

плотности основного состояния (M_s) и магнитной анизотропии, наши усилия были сконцентрированы на получении и исследовании магнитных свойств соединений, которые бы отвечали указанным требованиям. Для достижения высокого значения M_s применяли следующие основные подходы: получение координационных соединений 3*d*- и 4*f*-металлов, содержащих в каркасе несколько парамагнитных центров, включая построение координационных полимеров; введение в координационный остов ионов лантаноидов с высоким числом неспаренных электронов; введение дополнительных неспаренных электронов в координационный остов путем координации свободных радикалов как носителей дополнительного спина.

Увеличение магнитной анизотропии достигалось включением в состав комплекса ионов кобальта(II) в октаэдрическом окружении, обладающих высоким значением константы спин-орбитального взаимодействия (СОВ) (λ) и параметра расщепления в нулевом поле (РНП), ответственных за проявление анизотропных свойств. Следует отметить, что учет одновременного действия СОВ (или РНП) и обменных взаимодействий в полиядерном соединении весьма затруднен, поскольку в подавляющем большинстве случаев соответствующие спин-гамильтонианы не имеют аналитических решений.

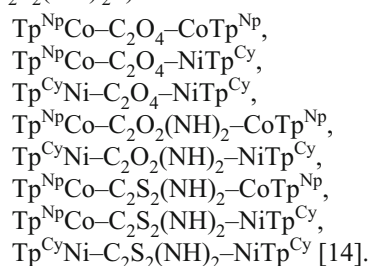
На примере анализа зависимости магнитной восприимчивости от температуры для комплексов $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}_3(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) с применением различных моделей показано, что наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных значений $\chi_M T$ (χ_M — молярная магнитная восприимчивость) не только для комплексов 1 и 2, но и для ряда описанных другими авторами полиядерных кобальтсодержащих комплексов достигается при использовании спин-га-

мильтониана, учитывающего наличие спин-орбитального взаимодействия [13]:

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j + \Delta L_z^2 - \frac{3}{2} \kappa \lambda L S + \mu_B \left(-\frac{3}{2} \kappa L + g_e S \right) H,$$

где J_{ij} — константа спин-спинового обменного взаимодействия между парамагнитными ионами i и j ; Δ — энергия расщепления уровней кристаллическим полем; κ — параметр орбитального сокращения, а остальные символы имеют свои обычные значения. При этом получены значения λ_{Co} , равные для 1 и 2 –160 и –170 см^{-1} соответственно.

В продолжение этих исследований синтезирован ряд гомо- и гетерометаллических биядерных комплексов Co(II) и Ni(II), в которых моноядерные фрагменты $\{\text{MTr}^R\}^+$ ($R = \text{Np}$ — неопентил или Cu — циклогексил (рис. 1)) связаны оксалатными ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), оксамидными ($\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH})_2^{2-}$) или тиооксамидными ($\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH})_2^{2-}$) мостиками:



Подобная молекулярная и кристаллическая структура полученных соединений позволила изучить влияние природы линкера на магнитный обмен между ионами металла в этих комплексах. Показано, что антиферромагнитные взаимодействия между ионами металлов в исследованных комплексах возрастают в последовательности оксалат < оксамидат < дитио-оксамидат, что может быть отнесено за счет возрастания ковалентности связи металл — мостик в приведенном ряду. Сравнение с известными данными [15] показало, что антиферромагнитные взаимодействия между ионами металла в исследованных нами комплексах с анионными *трис*-пиразоллибратными лигандами передаются через оксалатные мостики более эффективно, чем в аналогичных оксалатных биядерных комплексах, в которых вместо Tr^R содержатся нейтральные алифатические аминные лиганды. Это показывает, что на обменные взаимодействия существенное влияние оказывает не только химическая природа связывающего ионы металла фрагмента, но и характер находящихся на периферии лигандов, напрямую не задействованных в передаче магнитного обмена. Для исследованных

комплексов, содержащих ионы Co^{2+} , обнаружено заметное расщепление в нулевом поле, величина которого изменяется в пределах от -17 до -50 см^{-1} .

Измерения магнитной восприимчивости и интерпретация полученных данных для 1D-координационных полимеров $[\text{Cu}(\text{L-Pro})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (L-Pro — анион L-пролина) и $[\text{Cu}_3(\text{Gly})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (Gly — анион глицина) показали наличие ферромагнитных взаимодействий между ионами Cu^{2+} в цепях полимеров [16], что открывает перспективы для создания хиральных молекулярных ферромагнетиков и металл-органических каркасов путем сочленения аналогичных блоков, в состав которых включались бы оптически активные аминокислоты, подходящими мостиками.

Как указывалось выше, введение в полиядерный комплекс дополнительного носителя спинового момента может достигаться за счет координации свободного радикала либо к парамагнитному иону металла, либо к уже существующему полиядерному остову с мультиплетностью ≥ 2 .

В этом контексте синтезированы гетерометаллные оксоцентрированные комплексы $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NitPhCOO})_6]\cdot\text{MeCN}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, p-NitPhCOO — p -бензоатнитронилнитроксильный радикал, MeCN — ацетонитрил), в состав которых в качестве парамагнитного лиганда введен свободно-радикальный анион карбоновой кислоты — p -бензоатнитронилнитроксил (рис. 1), и изучены их магнитные свойства [17]. Измеренные температурные зависимости магнитной восприимчивости для полученных соединений свидетельствуют о доминирующем антиферромагнитном обменном взаимодействии между парамагнитными центрами в кристаллических решетках. В свободнорадикальных комплексах можно ожидать существования по меньшей мере трех разных типов обменных взаимодействий: спин-спиновый обмен между двумя высокоспиновыми ионами железа(III) ($J_{\text{Fe-Fe}}$) и между каждым ионом железа(III) и ионом двухвалентного металла ($J_{\text{Fe-M}}$) согласно схеме, типичной для обменных взаимодействий для трехъядерных оксоцентрированных карбоксилатных комплексов [18]; обменное взаимодействие между ионами металлов и связанными с ними радикалами p-NitPhCOO^- ($J_{\text{M-Nit}}$) через систему π -орбиталей бензоатного мостика; межмолекулярное обменное взаимодействие в кристаллической решетке между нитронилнитроксильными группами соседних молекул ($J_{\text{Nit-Nit}}$). С использованием соответствующего спин-гамильтониана получены величины констант обмена, которые подтверждают существование сильных антиферромагнитных взаимодействий в исследуемых комплексах, а также ощущаемое расщепление в нулевом поле для иона ко-

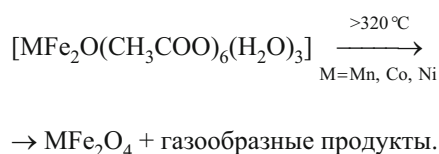
бальта(II), свидетельствующее о наличии у этого комплекса магнитной анизотропии. Сравнение полученных значений $J_{\text{Fe-Fe}}$, $J_{\text{Fe-M}}$ с найденными аналогичными характеристиками для гетеротриядерных комплексов, в состав которых не входят свободнорадикальные частицы, показало усиление обмена между ионами железа, что можно объяснить увеличением электронной плотности на ионах железа в результате их связывания свободным радикалом, поскольку можно ожидать, что анион-радикал p-NitPhCOO^\cdot обладает более положительным индуктивным эффектом по сравнению с анионами иодуксусной и трифторуксусной кислоты.

Высокие значения суммарного спина, наряду с существенным спин-орбитальным взаимодействием, присущие ряду ионов лантаноидов, послужили причиной проявления в их комплексных соединениях таких эффектов, как молекула-магнит и одноцепочечный магнетизм [19—23] в 1D-координационных полимерах. Проведенный анализ изменения магнитной восприимчивости при различных температурах для ряда биядерных комплексов лантаноидов с $\text{H}_2\text{Salphen}$ (рис. 1) состава $\text{Ln}_2(\text{Salphen})_3(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и Dy) показал превалирующее влияние на магнитные свойства топологии координационного окружения Ln^{3+} и/или спин-орбитального взаимодействия по сравнению с обменными взаимодействиями (кроме комплекса Gd^{3+} , в котором такие процессы привносят ощутимый вклад) [24].

Похожая ситуация реализуется в 2D-координационных полимерах Pr^{3+} и Nd^{3+} тетрафторо- p -фталатом (L^{2-}) состава $\text{Pr}(\text{L})_{1,5}\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{L})_{1,5}\times\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Так же, как и в случае описанных выше биядерных комплексов лантаноидов, обменные взаимодействия незначительны, в то время как эффекты расщепления кристаллическим полем, в том числе расщепления основного состояния в аксиальном поле, и спин-орбитальное взаимодействие дают определяющий вклад в значение магнитной восприимчивости [25].

Как уже отмечалось выше, полиядерные комплексы, включая координационные полимеры, можно считать логичным эволюционным звеном между мономолекулярными объектами и наночастицами. При этом большинство исследователей склоняется к тому, что появление необычных эффектов в оптических, магнитных, электрофизических и ряде других свойств наночастиц по сравнению с массивными образцами связано с большой долей атомов (ионов), находящихся на поверхности нанообъектов. Учитывая, что устойчивость наночастиц достигается добавлением в системы различных стабилизаторов, способных координироваться к ионам металлов, находящихся на поверхности частицы и связанных между

собой в большинстве случаев кислородными или халькогенидными мостиками (в случае оксидов или сульфидов), логично предположить что необычные свойства нанобъектов обусловлены наличием на них поверхностного слоя полиядерных комплексов. Мостиковые же структуры в полиядерных остовах можно рассматривать как «зародыши» ионной решетки в нанокристаллах. Исходя из этой посылки, в работе [26] предложен метод получения наночастиц шпинелей состава $M^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ и Ni^{II}) термоллизом гетеротриядерных ацетатных комплексов $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Точное отношение $\text{M}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ в полиядерном остове и существование в нем μ_3 -оксо-мостиков между ионами металлов M^{2+} и Fe^{3+} обуславливает чистоту получаемых наночастиц шпинелей. Термоллизом твердых образцов $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получены наночастицы $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ размером 7—20 нм в зависимости от температуры проведения реакции. Показано, что Ni- и Mn-содержащие нанощпинели проявляют суперпарамагнитное поведение с довольно высокими температурами блокировки (T_b), близкими к комнатной температуре. В то же время для полученных наночастиц CoFe_2O_4 характерны ферромагнитные свойства, что можно объяснить их высокой анизотропией, возникающей, по всей видимости, из-за значительного спин-орбитального взаимодействия, характерного для ионов Co^{2+} .

Существенным недостатком предложенного метода получения наномангнетиков MFe_2O_4 твердофазным термоллизом соответствующих трехядерных карбоксилатных комплексов является неоднородность формы образующихся частиц и их широкое распределение по размерам. Сольвотермическим разложением комплексов $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$ в высококипящих растворителях тетраэтиленгликоле или полиэтиленгликоле в температурном диапазоне 200 до 320 °C получены соответствующие шарообразные наночастицы шпинелей размером 5—20 нм в зависимости от условий получения с узким распределением по размерам [27]. Для полученных этим способом нанощпинелей размером 5 нм характерно суперпарамагнитное поведение, причем с увеличением размера частиц наблюдалось увеличение T_b , что характерно для суперпарамагнетиков [28]. Высокое значение T_b для CoFe_2O_4 по сравнению с другими ферритами такого же размера

можно объяснить большой анизотропией магнитного момента Co^{2+} , возникающей за счет более сильного спин-орбитального взаимодействия, в отличие от ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} , приводящего к повышению барьера магнитной анизотропии и, как следствие, возрастанию T_b . Обнаружено, что в исследованных образцах величины константы магнитной анизотропии K возрастают с уменьшением размера нанощпинелей, что можно объяснить увеличением удельной площади поверхности, которое приводит к увеличению вклада от поверхностной анизотропии.

Фотолюминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов и нанокомпозитов на их основе

В настоящее время необходимость создания высоколюминесцентных материалов для биосенсорики, диагностики ряда заболеваний на ранних стадиях, а также для нужд электронной промышленности привлекла внимание исследователей к комплексам лантаноидов (Ln^{3+}), проявляющих узкие полосы $f-f$ -переходов в спектрах эмиссии, положение которых не зависит от координационного окружения центрального атома. Это, в свою очередь, вызвало потребность в решении ряда фундаментальных задач, в частности в поиске ответа на вопрос, от чего зависит интенсивность люминесценции координационных соединений Ln^{3+} и каковы пути ее повышения [29].

Для увеличения значений квантовых выходов (КВ) эмиссии комплексов лантаноидов широко используется эффект антенны, суть которого состоит в использовании лигандов, эффективно поглощающих возбуждающее излучение с последующей передачей энергии возбуждения на излучательные уровни Ln^{3+} . Сформулированы основные требования, которым должен соответствовать лиганд-антенна [29, 30]: для увеличения вероятности перехода лиганда из основного состояния в возбужденное и, следовательно, для усиления интенсивности эмиссии лиганд должен обладать высоким коэффициентом экстинкции; эффективность процессов передачи энергии на Ln^{3+} максимальна при разнице значений энергий триплетного уровня лиганда (3T_1) и излучательного уровня Ln^{3+} (ΔE) 2500—3500 cm^{-1} для соединений Eu^{3+} и 2500—4000 cm^{-1} для соединений Tb^{3+} (правило Латва).

Поскольку введение в органические молекулы ароматических заместителей в большинстве случаев приводит к увеличению абсорбции возбуждающего света, сделано предположение [31], что удлинение цепи сопряжения в лигандах может привести к повышению интенсивности Ln^{3+} -центрированной эмиссии в комплексе. Для проверки этой гипотезы синтезирован ряд комплексов состава Tr_2LnL ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{Tr}^- = \text{трис(пиразолил)борат-анион}$; $\text{L}^- = \text{Phacac}^-$ (**3Ln**),

Naphacac⁻ (**4Ln**), Phenacac⁻ (**5Ln**), Antracac⁻ (**6Ln**) и Acac⁻ = ацетилацетонат-анион (**7Ln**) (рис. 1). При этом производные ацетилацетона содержали в γ -положении арильные фрагменты с различным числом конденсированных бензольных колец (рис. 1).

Значения квантовых выходов металл-центрированной люминесценции для **3Tb** и **4Eu** выше, чем для **4Tb** и **5Eu**, а комплексы **5Tb**, **6Tb** и **6Eu** проявляют лиганд-центрированную люминесценцию. Наивысшее значение КВ металл-центрированной эмиссии комплексов Tb³⁺ наблюдается для **3Tb** (74 %), для которого значение ΔE соответствует правилу Латва [29, 30]. Превышение ΔE верхней границы указанного диапазона Латва привело к уменьшению КВ **7Tb**. Если излучательный уровень L⁻ \rightarrow L⁻ лежит выше ³T₁-уровня лиганда (Phenacac⁻ в комплексе **5Tb**), природа эмиссии переключается на лиганд-центрированную. Показано, что при близком расположении ³T₁-уровня лиганда и излучательного уровня Tb³⁺ наблюдается уменьшение значений КВ вследствие гашения люминесценции в результате миграции энергии между близлежащими триплетными уровнями L⁻ и ⁵D₄-уровнем Tb³⁺, которая увеличивает вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний. Обнаружено, что для соединений Tb³⁺ понижение энергии триплетного уровня L⁻ с 25300 до 23300 см⁻¹ приводит к повышению КВ металл-центрированной эмиссии (при переходе от **7Tb** к **3Tb**), при уменьшении E(³T₁(L⁻)) с 23300 до 21400 см⁻¹ (от **3Tb** к **4Tb**) — к понижению КВ и при дальнейшем понижении до 20000 см⁻¹ и менее (комплексы **5Tb** и **6Tb**) происходит изменение природы люминесценции на лиганд-центрированную вследствие изменения направления переноса энергии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что представление об увеличении КВ лантаноид-центрированной эмиссии в комплексах с удлинением цепи сопряжения в лиганде не выполняется в тех случаях, когда такие изменения приводят к тому, что триплетный уровень лиганда становится ниже по энергии излучательного уровня иона лантаноида и это приводит к переключению природы эмиссии с металл-центрированной на лиганд-центрированную.

В последнее время появился ряд исследований, результаты которых позволяют предположить значительное влияние на фотофизические свойства веществ в твердом состоянии пространственной организации молекул в кристалле, которая реализуется, в частности, за счет таких невалентных взаимодействий, как π -стэкинг [32, 33]. Однако, как отмечалось в работе [34], в настоящее время влияние π -стэкинг взаимодействий на люминесцентные свойства соединений остается малоизученным.

Для выяснения возможности переноса энергии в высокоорганизованных системах за счет существующих π -стэкинг взаимодействий нами синтезирован ряд изоструктурных комплексов состава Tr^{Pv}Ln(CH₃CO₂)₂(H₂O) (где Ln = Eu (**8**), Gd (**9**), Tb (**10**); структурная формула Tr^{Pv} приведена на рис. 1) [35]. Как показали рентгеноструктурные исследования, отдельные молекулы **8—10** в кристалле упакованы в бесконечные 1D-цепи за счет развитой системы π -стэкинг взаимодействий между ароматическими фрагментами Tr^{Pv}.

Для изучения возможности переноса энергии возбуждения в таких организованных системах комплексы **8** и **10** в различных концентрациях были сокристаллизованы с **9**, при этом полученные таким образом системы проявили Eu³⁺- и Tb³⁺-центрированную люминесценцию с квантовыми выходами, зависящими от концентраций допирующих комплексов. Очевидным является то, что возбуждающее излучение поглощается молекулой комплекса Gd³⁺ и передается затем через ряд организованных в стопки комплексов гадолиния на излучательный центр, в качестве которого выступает комплекс Eu³⁺ или Tb³⁺. Из полученных данных следует, что перенос энергии от антенны на удаленный центр эмиссии происходит через несколько промежуточных состояний, которые сопровождаются незначительной потерей энергии, а также что повышение концентрации комплекса Gd³⁺ приводит к увеличению расстояния между первой возбужденной молекулой комплекса Gd³⁺ и эмитирующим центром, повышая тем самым возможность рассеивания энергии путем безызлучательной релаксации. Для количественной интерпретации полученной зависимости квантовых выходов от концентрации допанта разработана модель, согласно которой перенос энергии возбуждения в исследованных системах происходит посредством последовательных «прыжков» на центр эмиссии от первой молекулы, поглотившей энергию. Применение этой модели показало, что расстояние между центрами поглощения и эмиссии (расстояние миграции экситона) составляет около 300 и 230 нм для систем, допированных комплексами Eu³⁺ и Tb³⁺ соответственно.

Интересной представлялась возможность использования ионов с заполненной 3d¹⁰-оболочкой в качестве медиатора переноса энергии от антенны на эмитирующий ион Ln³⁺. С этой целью синтезирован ряд гетероядерных комплексов состава [Zn₂Eu(NO₃)(Piv)₆(L)₂] (L = MeCN, 2,3-Lut, 2,2'-bpy) и [Zn₂(Piv)₃(2,2'-bpy)₂][ZnEu(NO₃)₃(Piv)₃(2,2'-bpy)] (HPiv — пивалевая кислота). В спектрах люминесценции этих соединений обнаружена лишь Eu³⁺-центрированная люминесценция, причем в ряду исследованных L наиболее эффективным лигандом-ан-

тенной оказался 2,2'-bpy, что обусловлено оптимальным положением триплетного уровня этого лиганда [36] по отношению к эмитирующему уровню Eu^{3+} . Примечателен факт, что наличие медиатора переноса энергии (Zn^{2+}) наряду с увеличением расстояния Eu^{3+} — 2,2'-bpy в исследуемых гетероядерных комплексах привело к понижению интенсивности эмиссии по сравнению с комплексами, в которых лиганд-антенна (2,2'-bpy) непосредственно координирован к иону европия $3+$ ($\text{Eu}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6 \cdot \text{HPiv}$ (6) и $[\text{Eu}_2(\text{Piv})_6(2,2'\text{-bpy})_2]$) [36].

Показано, что трис-пиразолилборатные лиганды проявляют настолько сильный эффект антенны, что даже введение в качестве внешних анионов в комплексы лантаноидов с ними таких эффективных гасителей люминесценции, как свободные анион-радикалы (комплексы $[\text{Tr}_2^{\text{Py}} \text{Ln}]\text{TCNQ}^{\cdot-}$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), не тушит полностью металл-центрированную эмиссию. Квантовые выходы для комплексов, не содержащих $\text{TCNQ}^{\cdot-}$, выше, чем для соединений, в которые он входит, что может быть обусловлено рядом причин, среди которых наиболее вероятным является появление дополнительных путей безызлучательной дезактивации вследствие вхождения в состав комплекса парамагнитного анион-радикала $\text{TCNQ}^{\cdot-}$, а также другими эффектами, например внутренней реабсорбцией за счет поглощения $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ [37].

Для координационных полимеров состава $[\text{Ln}(\text{Camph})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$ (11Ln, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$, Camph^{2-} = камфорат-дианион) и $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (12Ln, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$, tFbdc^{2-} = тетрафтортерефталат-дианион) характерна металл-центрированная люминесценция с квантовыми выходами эмиссии 6 ± 1 ; $2,3 \pm 1$; 9 ± 1 и $42 \pm 4\%$ для соединений 11Eu, 11Tb, 12Eu и 12Tb соответственно [38]. Исследования показали, что дианион тетрафтортерефталевой кислоты представляет собой более эффективный лиганд-антенну по сравнению с камфорат-дианионом, что, скорее всего, может быть обусловлено как наличием системы сопряженных связей в дианионе тетрафтортерефталевой кислоты, так и быстрой релаксацией возбужденных состояний камфорат-дианиона за счет колебаний C–H-связей его метильных групп.

Для повышения квантового выхода Eu^{3+} -центрированной люминесценции в координационном полимере $\text{Eu}(\text{VTB})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5}$ (H_3VTB — 1,3,5-бензол-трис(4'-бензойная кислота) (рис. 1) и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ — циклогексанол, далее Eu^{3+} -МОК) в качестве антенны, выполняющей роль ловушки квантов света и передающей на центр эмиссии энергию возбуждения, использованы наночастицы CeO_2 , расположение энергетических уровней которых (в

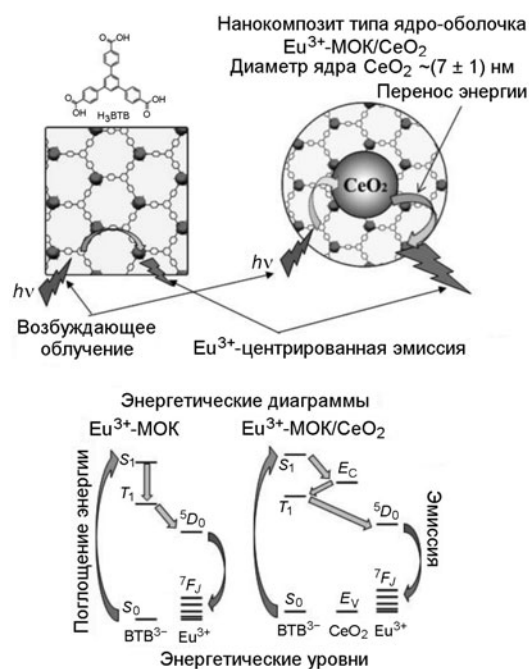


Рис. 2. Повышение интенсивности люминесценции в нанокompозите $\text{CeO}_2/[\text{Eu}(\text{VTB})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5}]$.

зоне проводимости) по сравнению с энергией излучательного уровня иона Eu^{3+} отвечает критерию Латва. Обнаружено, что интенсивность Eu^{3+} -центрированной эмиссии в нанокompозите CeO_2 с координационным полимером $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК более чем в 4 раза выше, чем в индивидуальном координационном полимере (рис. 2). Такой эффект, по всей видимости, можно объяснить тем, что наночастицы CeO_2 выполняют роль медиатора переноса энергии. Вследствие этого в композите $\text{CeO}_2/[\text{Eu}(\text{VTB})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5}]$ передача энергии с уровня S_1 VTB^{3-} на излучательный уровень Eu^{3+} более эффективна, чем в исходном координационном полимере $\text{Eu}(\text{VTB})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$. Предложенный подход открывает перспективы использования наночастиц как сенситизаторов люминесценции ионов Eu^{3+} [39].

Синтезированные в работах [31, 35—37] координационные соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} благодаря своим высоким характеристикам эмиссии и устойчивости показали перспективность использования в качестве активных слоев в макетах светоизлучательных диодов.

Полученные фундаментальные результаты в области молекулярного и наноманетизма, а также фотолюминесценции исследованных комплексов послужили основой для создания ряда нанокompозитов медико-биологического назначения [40, 41].

В частности, в работе [40] предложено использовать наноманетитный композит типа «тройной конь» состава CoFe_2O_4 — гиалуроновая кислота — метокрекат для целевой доставки цитотоксического

препарата метотрексата в клетки остеосаркомы MG-63. Для достижения этой цели магнитное ядро CoFe_2O_4 было сперва покрыто гиалуроновой кислотой, игравшей роль «тройного коня», ответственного за проникновение композита в клетки остеосаркомы. Показана перспективность использования данного нанокompозита для целевой доставки метотрексата в клетки остеосаркомы и его дальнейшего комбинированного действия благодаря возможному эффекту гипертермии магнитных наночастиц под воздействием внешнего переменного магнитного поля и самого цитотоксического препарата.

Для создания магнито-люминесцентного нанокompозита магнитные наночастицы CoFe_2O_4 были последовательно декорированы оболочками из диоксида кремния и оксида гадолиния, который допировали ионами Eu^{3+} для введения центров эмиссии [41]. Созданный таким образом нанокompозит мало токсичен для здоровых тканей и легко поглощается фагоцитами. Благодаря одновременному проявлению люминесценции и ферромагнитных свойств и высокому фагоцитарному индексу такие нанокompозиты являются привлекательными для использования в тераностике — для диагностики (определение клеток злокачественных образований благодаря люминесценции композита) и лечения онкологических заболеваний при помощи локальной гипертермии одним и тем же материалом.

Наиболее перспективными направлениями дальнейших исследований в данной области представляются следующие: получение нанокompозитов на основе высоколюминесцентных комплексов и молекулярных и/или наномангнетиков; создание одноионных магнетиков и координационных полимеров на их основе; разработка принципов управления магнитными и люминесцентными характеристиками координационных полимеров и металл-органических каркасов путем включения в них разнообразных органических субстратов.

Автор выражает благодарность за активное участие в исследованиях сотрудникам лаборатории С. В. Колотилову, А. Я. Яковенко, И. В. Василенко, Е. А. Михалёвой, Р. А. Полунину, А. С. Литвиненко, а также сотрудникам других организаций: Э. В. Эддисону (университет Дрекселя, США), И. Л. Еременко (Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН) и В. М. Новоторцеву, за плодотворные дискуссии при обсуждении полученных результатов совместных исследований.

Литература

1. Крюков А. И., Строук А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанофотокатализ. — К. : Академперіодика, 2013.
2. Kahn O. // Account. Chem. Res. — 2000. — **33**, N 10. — P. 647—657.
3. Dul M.-C., Pardo E., Lescouzec R. et al. // Coord. Chem. Rev. — 2010. — **254**, N 19/20. — P. 2281—2296.
4. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular nanomagnets. — Oxford, UK : Oxford univ. press, 2006.
5. Sessoli R., Powell A. K. // Coord. Chem. Rev. — 2009. — **253**, N 19/20. — P. 2328—2341.
6. Ostrowska M., Fritsky I. O., Gumienna-Kontcecka E., Pavlishchuk A. V. // Coord. Chem. Rev. — 2016. — **327**, N 1. — P. 304—332.
7. Metal-organic frameworks: design and application / Ed. L. R. MacGillivray. — Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2010.
8. Zhou H.-C., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5415—5418.
9. Lin Z.-J., Lü J., Hong M., Cao R. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5867—5895.
10. Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., Yaghi O. M. // Science. — 2013. — **341**. — P. 1230444-1—1230444-12.
11. Vellingiri K., Szulejko J., Kumar P. et al. // Sci. Rep. — 2016. — **6**. — P. 27813.
12. Peng Y., Gong T., Zhang K. et al. // Nature Commun. — 2014. — **5**. — 4406.
13. Литвиненко А. С., Михалева Е. А., Колотилов С. В., Павлицук В. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2010. — **46**, № 6. — С. 403—409. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **46**, N 6. — P. 422—428 (Engl. Transl.)].
14. Mikhalyova E. A., Kolotilov S. V., Cador O. et al. // Dalton Trans. — 2012. — **41**, N 37. — P. 11319—11329.
15. Santana M. D., Garcia G., Julvé M. et al. // Inorg. Chem. — 2004. — **43**, N 6. — P. 2132—2140.
16. Mikhalyova E. A., Kolotilov S. V., Cador O. et al. // Inorg. chim. acta. — 2010. — **362**, N 10. — P. 3453—3460.
17. Яковенко А. В., Сораче Л., Михалева Е. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2010. — **46**, № 4. — С. 234—239. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — **46**, N 4. — P. 243—249 (Engl. Transl.)].
18. Gavrilenko K. S., Vertes A., Vanko G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2002. — N 12. — P. 3347—3355.
19. Zhang H., Li Z.-Y., Zhu J. et al. // Inorg. Chem. Commun. — 2013. — **37**, N 1. — P. 202—205.
20. Na B., Wang Y.-X., Han T. et al. // Inorg. Chem. Commun. — 2013. — **35**, N 1. — P. 19—21.
21. Zhang P., Guo Y.-N., Tang J. // Coord. Chem. Rev. — 2013. — **257**, N 11/12. — P. 1728—1763.
22. Wang Z.-G., Lu J., Gao C.-Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. — 2013. — **27**, N 1. — P. 127—130.
23. Luzon J., Sessoli R. // Dalton Trans. — 2012. — **41**, N 44. — P. 13556—13567.
24. Mikhalyova E. A., Yakovenko A. V., Zeller M. et al. // Inorg. chim. acta. — 2014. — **414**, N 1. — P. 97—104.
25. Mikhalyova E. A., Kolotilov S. V., Zeller M. et al. // Dalton Trans. — 2011. — **40**, N 41. — P. 10989—10996.
26. Vasylenko I. V., Gavrylenko K. S., Il'yin V. G. et al. // Mater. Chem. Phys. — 2010. — **121**, N 1/2. — P. 47—52.
27. Василенко И. В., Гавриленко К. С., Котенко И. Е. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 4. — С.

- 227—231. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 4. — P. 226—231 (Engl. Transl.)].
28. Peddis D., Cannas C., Musinu A. et al. // Chem. Mater. — 2013. — **25**, N 10. — P. 2005—2013.
29. Binnemans K. // Chem. Rev. — 2009. — **109**, N 9. — P. 4283—4374.
30. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // J. Luminescence. — 1997. — **75**, N 2. — P. 149—169.
31. Кандель А. В., Михалёва Е. А., Зеллер М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 3. — С. 168—175. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 3. — P. 180—186 (Engl. Transl.)].
32. Puntus L. N., Lyssenko K. A., Pekareva I. S., Bünzli J.-C. G. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — **113**, N 27. — P. 9265—9277.
33. Latva M., Takalo H., Simberg, K., Kankare J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1995. — N 5. — P. 995—999.
34. Zurawski A., Mai M., Baumann D. et al. // Chem. Commun. — 2011. — **47**, N 1. — P. 496—498.
35. Mikhalyova E. A., Yakovenko A. V., Zeller M. et al. // Inorg. Chem. — 2015. — **54**, N 7. — P. 3125—3133.
36. Егоров Н., Михалева Е. А., Кискин М. А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. — 2013. — **62**, № 10. — С. 2141—2149.
37. Михалева Е. А., Яковенко А. В., Смола С. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 3. — С. 164—172. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 3. — P. 167—174 (Engl. Transl.)].
38. Михалева Е. А., Смола С. С., Гавриленко К. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 1. — С. 27—31. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 1. — P. 30—36 (Engl. Transl.)].
39. Михалёва Е. А., Василенко И. В., Павлицук В. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 4. — С. 231—236. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 4. — P. 244—250 (Engl. Transl.)].
40. Василенко И. В., Яковенко А. В., Ефременко Д. С. и др. // Докл. НАН Украины. — 2016. — № 10. — С. 88—93.
41. Ефременко Д. С., Телегеева П. Г., Яковенко А. В. и др. // Докл. НАН Украины. — 2013. — № 6. — С. 88—93.

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.
В окончательном варианте 28 сентября 2017 г.

Вплив будови на магнітні і фотолюмінесцентні властивості координаційних сполук 3d- і 4f-металів та наноконструкцій на їх основі

В. В. Павлицук

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Узагальнено результати, одержані останнім часом в області створення молекулярних магнетиків і люмінесцентних матеріалів. Розглянуто шляхи підвищення мультиплетності основного стану поліядерних комплексів і способи надання молекулярним об'єктам і наночастинкам високої магнітної анізотропії. Особливу увагу приділено впливу будови координаційних сполук, зокрема хімічної будови лігандів, на характеристики фотолюмінесценції комплексів. Висвітлено аспекти можливого використання магніто-люмінесцентних композитів у медико-біологічних дослідженнях. Розглянуто подальші перспективи розвитку даної галузі.

Ключові слова: молекулярний магнетизм, люмінесценція, поліядерні комплекси, наночастинки.

Influence of the Structure on Magnetic and Photoluminescent Properties of Coordination Compounds of 3d and 4f Metals and Nanocomposites Based on Them

V. V. Pavlishchuk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Recent results in the field of molecular magnets and luminescent materials design are generalized. The principles for increasing of ground state multiplicity of polynuclear complexes and magnetic anisotropy enhancing of molecular objects and nanoparticles are considered. The main attention is paid to the influence of the structure of coordination compounds, in particular the chemical structure of ligands, on the photoluminescence characteristics of complexes. Possible aspects of the use of magneto-luminescent composites in biomedical studies are discussed. Further perspectives of the development in this field are considered.

Key words: molecular magnetism, luminescence, polynuclear complexes, nanoparticles.