

УДК 546.650+547.689.9+661.783/.789

ПЕРВЫЕ ПЕРИЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ

© 2023 г. Т. В. Балашова¹ *, С. К. Полякова¹, А. А. Фагин¹, В. А. Ильичев¹,
К. А. Кожанов¹, Е. В. Баранов¹, Г. К. Фукин¹, М. Н. Бочкарев¹

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

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

Поступила в редакцию 08.07.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Впервые получены периленовые комплексы неодима и диспрозия $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2 \cdot \text{Per}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) по реакции соответствующих диодидов с периленом в диметоксиэтаноле. Строение комплекса диспрозия установлено методом РСА (CCDC № 2184200). Для уточнения типа координации между катионом диспрозия и периленом в комплексе $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2 \cdot \text{Per}$ выполнен анализ экспериментально-теоретической электронной плотности. Комплексы Nd и Dy , несмотря на одинаковый состав, имеют различное строение, что нашло отражение в их люминесцентных свойствах.

Ключевые слова: неодим, диспрозий, перилен, рентгеноструктурный анализ, фотолюминесценция, анализ экспериментально-теоретической электронной плотности

DOI: 10.31857/S0132344X22600291, **EDN:** FYQEMP

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) привлекают внимание исследователей благодаря ряду уникальных свойств. Из-за планарности молекул и расширенной системы сопряженных π -связей они оказались эффективными донорными компонентами в донорно-акцепторных материалах как в твердом состоянии, так и в растворах [1–3]. Обладая хорошими оптоэлектронными свойствами, ПАУ находят применение в передовых областях фотоники и электроники в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs), полевых транзисторов и фотогальванических элементов [4–8]. ПАУ могут служить также синтетическими прекурсорами для синтеза фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена и т.д. [9]. В последние годы возобновился интерес к разработке новых материалов на основе периленовых хромофоров благодаря их исключительной химической и фотохимической стабильности [10], высоким квантовым выходам флуоресценции [11] и большому диапазону цветов, доступных путем введения различных заместителей в периленовое ядро [12]. На сегодняшний день большинство исследований в этой области посвящено легкодоступным тетракарбоксимидам [13–15] перилена, перилентетракарбоновой кислоте и ее ангидриду [16–18], в которых атомы металла связаны с периленовыми лигандами через функциональные группы. Существует небольшое количество работ, где атом металла π -связан с периленовым ядром [19–23]. Соединения металлов, в которых существует σ -связь металла с ароматиче-

ским периленовым ядром мало изучены. В основном это соединения переходных металлов (Pd , Pt), полученные из бромзамещенных производных перилена [24, 25]. Металлоорганические соединения лантанидов с периленовыми лигандами к началу настоящих исследований не были получены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. Диметоксиэтан (ДМЭ) сушили бензофенон-кетилем натрия по стандартной методике и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. TmI_2 , NdI_2 и DyI_2 получали по известным методикам [26, 27]. С,Н-элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer. Из-за крайней неустойчивости полученных лантаноидорганических соединений на воздухе данные элементного С,Н-анализа оказались плохо воспроизводимыми. Поэтому синтезированные соединения анализировали только на металл и иод методом комплексонометрии. ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры поглощения записывали в кварцевой кювете диаметром 1 см на спектрометре PerkinElmer Lambda-25 от 200 до 700 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ре-

гистрировали на спектрометре USB2000 при возбуждении диодным лазером 405 нм. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker Magnetech MS5000, оснащенным стандартным резонатором на рабочей частоте ~9.5 ГГц. Измерение магнитных моментов выполняли при комнатной температуре на изготовленном в лаборатории приборе, основанном на методе Фарадея, с использованием сравнения с известными образцами, как описано ранее [28]. Ошибка измерений не превышает 5%.

Синтез DyI(Per)(DME)₂ · Per (I). К смеси порошков перилена (0.0273 г, 0.11 ммоль) и DyI₂ (0.090 г, 0.26 ммоль) наконденсировали ДМЭ (15 мл). При непрерывном перемешивании и нагревании реакционной смеси от –45 до –10°C раствор постепенно приобретал фиолетово-бордовый цвет. После выдерживания в течение 2 ч при –10°C выпадал светло-серый осадок DyI₃(DME)₃. Раствор сливали с осадка, который промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Выход 70 мг (89%).

Раствор концентрировали до половины объема. При охлаждении до –20°C выпадало небольшое количество кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли декантацией, промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Из раствора полностью удаляли растворитель, оставшееся темно-бордовое твердое вещество промывали холодным ДМЭ и высушивали. Выход 67 мг (63%).

Найдено, %:	Dy 16.37;	I 13.61.
Для C ₄₈ H ₄₄ O ₄ IDy		
вычислено, %:	Dy 16.68;	I 13.03

ИК (KBr; ν, см^{–1}): 1282 ср, 1249 сл, 1237 ср, 1206 сл, 1187 ср, 1153 сл, 1111 ср, 1083 ср, 1068 с, 1023 с, 969 ср, 850 с, 826 с, 809 с, 572 сл, 556 ср, 462 ср.

Синтез NdI(Per)(DME)₂ · Per (II) выполняли аналогично I из перилена (34 мг, 0.13 ммоль) и NdI₂ (107 мг, 0.27 ммоль) в растворе ДМЭ. Выход 76 мг (61%).

Найдено, %:	Nd 15.34;	I 13.55
Для C ₄₈ H ₄₄ O ₄ INd		
вычислено, %:	Nd 15.09;	I 13.27

ИК-спектр комплекса II аналогичен спектру соединения I.

РСА I проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK_α-излучение, φ- и ω-сканирование, λ = 0.71073 Å). Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведены с использованием программы APEX3 [29]. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [30,

31]. Программа SADABS [32] использована для введения поправок на поглощение. Структура расшифрована прямыми методами по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [33]. Неводородные атомы уточнены полноматричным

МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [34, 35]. Атомы водорода, за исключением H(1) и H(20), помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для CH₃-групп, $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для остальных групп). Атомы H(1) и H(20) локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. В кристалле I обнаружены некоординированные молекулы перилена в соотношении 1 : 1 к молекуле Dy. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для I приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Дополнительная кристаллографическая информация для структуры I депонирована в КБСД (CCDC № 2184200; <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Кристаллический инвариант комплекса I. Одноточечный DFT-расчет периодической трехмерной структуры DyI(Per)(DME)₂ · Per (I) выполняли в рамках обменно-корреляционного функционала B3LYP [36, 37] в программе CRYSTAL17 [38] с использованием смешанного полноэлектронного базисного набора – модифицированного DZP с пропущенными g-функциями для атомов Dy [39] и I [40] и 6-31G(d,p) для атомов C, O [41, 42] и H [42, 43]. Координаты атомов для одноточечного DFT-расчета брали из данных рутинного рентгеноструктурного эксперимента I. Коэффициент сжатия обратного пространства устанавливали равным четырем, что соответствует 30 К точкам в неприводимой зоне Бриллюэна, в которой диагонализировали гамильтонову матрицу.

Программу PLATON (версия 60119) [44] применяли для генерирования 49621 независимых индексов Миллера hkl с обратным разрешением до $s = 1.16 \text{ Å}^{-1}$. Опцию XFAC программы CRYSTAL17 использовали для получения набора теоретических структурных факторов F_{hkl} из функции электронной плотности, полученной одноточечным расчетом неоптимизированной кристаллической структуры I.

На основе рассчитанных структурных амплитуд F_{hkl} с помощью программы MoPro [45] в рамках мультипольного формализма Хансена–Коппенса [46] получали для каждого атома комплекса I заселенности сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и мультипольных параметров (P_{lm}), описывающих ее деформацию, вместе с соответствующими коэффициентами

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₄₈ H ₄₄ O ₄ IDy
<i>M</i>	974.23
Температура, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	11.0917(6)
<i>b</i> , Å	26.1845(15)
<i>c</i> , Å	13.4206(8)
β, град	103.318(2)
<i>V</i> , Å ³	3792.9(4)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), мг/см ³	1.706
μ, мм ^{−1}	2.830
Размер кристалла, мм	0.31 × 0.27 × 0.07
<i>F</i> (000)	1932
Область сбора данных по 2θ, град	2.20–27.00
Число отражений собранных/независимых	97 162/8262
<i>R</i> _{int}	0.1258
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0680
w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0998
<i>R</i> ₁ (по всем данным)	0.0906
w <i>R</i> ₂ (по всем данным)	0.1042
<i>S</i>	1.236
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.458/−2.294

расширения–сжатия (*k*, *k'*). Перед мультипольным уточнением длины связей С–Н были нормированы на значения, полученные в нейтронографических данных [47]. Уровни мультипольного разложения были гексадекапольными для атомов диспрозия и иода, октупольными для всех остальных атомов, не являющихся водородными, и одним дипольным для атомов водорода. Полученные значения *P*_{val}, *P*_{lm}, *k* и *k'* были использованы (но сами не уточнялись) для мультипольного уточнения координат и тепловых параметров атомов комплекса I по экспериментальным отражениям ($\sin \theta/\lambda = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$) в реальной симметрии кристалла.

Анализ топологии экспериментально-теоретической функции ρ(**r**) проводили с помощью пакета программ WINXPPO [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные ранее реакции диiodидов лантаноидов LnI₂ в низких степенях окисления (Ln = Tm, Dy, Nd) показали, что несмотря на вы-

сокий потенциал восстановления Tm²⁺ (−2.3 В) [49], диiodид тулия не восстанавливает нафталин при непосредственной реакции в эфирных растворителях. Как было показано, основываясь на сопоставлении электродных потенциалов Tm, Dy и Nd (*E*_o(Ln³⁺/Ln²⁺) −2.3, −2.45 и −2.62 В соответственно) [49], восстановительные свойства иодидов двухвалентных металлов заметно возрастают при переходе от тулия к диспрозию и неодиму [50]. Взаимодействие NdI₂ с полициклическими ароматическими соединениями, такими как нафталин и антрацен, протекает с образованием биядерных комплексов [NdI₂(THF)₃]₂(C₁₀H₈) и [NdI₂(THF)₃]₂(C₁₄H₁₀), содержащих арен-дианион [50]. Иначе NdI₂ и DyI₂ взаимодействуют с периленом в ДМЭ. Предположительно реакция протекает через образование промежуточного продукта, содержащего один фрагмент [LnI₂]⁺ и анион-радикал перилена (Per^{•−}) (схема 1), о чем свидетельствуют синий цвет раствора и сигнал ЭПР, который пропадает в течение нескольких минут, и цвет реакционной смеси становится темно-бор-

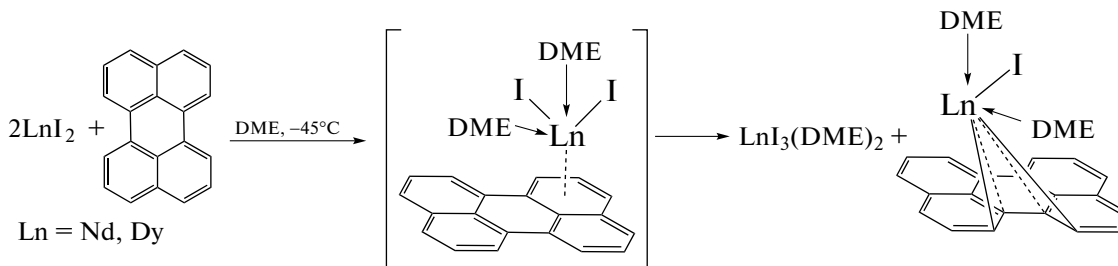
Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в комплексе I

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Dy(1)–I(1)	3.0941(5)	Dy(1)–C(11)	2.638(6)
Dy(1)–O(1)	2.413(4)	Dy(1)–C(20)	2.529(7)
Dy(1)–O(2)	2.406(4)	C(1)–C(2)	1.418(10)
Dy(1)–O(3)	2.458(4)	C(1)–C(10)	1.445(9)
Dy(1)–O(4)	2.465(5)	C(10)–C(11)	1.410(9)
Dy(1)–C(1)	2.584(7)	C(11)–C(20)	1.457(9)
Dy(1)–C(10)	2.686(6)	C(19)–C(20)	1.403(10)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)Dy(1)O(2)	67.40(16)	I(1)Dy(1)C(10)	135.31(15)
O(2)Dy(1)O(3)	140.86(15)	I(1)Dy(1)C(11)	163.13(15)
O(3)Dy(1)O(4)	67.56(15)	I(1)Dy(1)C(20)	163.87(15)
O(4)Dy(1)O(1)	76.20(16)	I(1)Dy(1)O(1)	94.69(11)
O(1)Dy(1)O(3)	143.34(16)	I(1)Dy(1)O(2)	77.43(11)
O(2)Dy(1)O(4)	137.03(16)	I(1)Dy(1)O(3)	76.54(11)
C(1)Dy(1)C(10)	31.76(19)	I(1)Dy(1)O(4)	83.78(11)
C(10)Dy(1)C(11)	30.7(2)	I(1)Dy(1)C(1)	115.43(16)
C(11)Dy(1)C(20)	32.7(2)	I(1)Dy(1)C(10)	135.31(15)
C(1)Dy(1)C(20)	69.6(2)	I(1)Dy(1)C(11)	163.13(15)
I(1)Dy(1)C(1)	115.43(16)	I(1)Dy(1)C(20)	163.87(15)

довым. Спектр ЭПР предполагаемого промежуточного продукта $[\text{LnI}_2(\text{Per}^-)(\text{DME})_2]$ при комнатной температуре (рис. 1) представляет собой синглет с $g_r = 2.0038$ и шириной линии ~ 12 Э.

В результате дальнейших превращений образуются моноядерные соединения $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2$,

содержащие в своем составе дианион перилена, а также трииодиды $\text{LnI}_3(\text{DME})_2$, являющиеся результатом диспропорционирования (схема 1). Способность к реакциям диспропорционирования в присутствии органических субстратов характерна для дииодидов неодима и диспрозия [50, 51].

**Схема 1.**

Аналогичный путь протекания реакции наблюдали при взаимодействии DyI_2 с нафталином в ДМЭ [52]. Комплекс I был выделен в виде темно-фиолетовых кристаллов с выходом 60%. Соединение чрезвычайно чувствительно к кислороду и влаге воздуха и мгновенно распадается с выделением свободного перилена.

Периленовый лиганд в I находится в форме дианиона, о чем свидетельствует отсутствие ЭПР-сигнала как в растворе, так и в твердом состоя-

нии. Молекулярная структура комплекса $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ определена методом РСА (рис. 2).

Атом Dy(1) координирован периленовым лигандом, атомом иода и дополнительно двумя нейтральными молекулами ДМЭ. Координационное число диспрозия равно 8. Периленовый лиганд координируется на атоме Dy(1) посредством четырех атомов углерода C(1), C(10), C(11) и C(20), сохраняя все протоны, в том числе H(1) и H(20). Длины периферийных связей металл–перилена

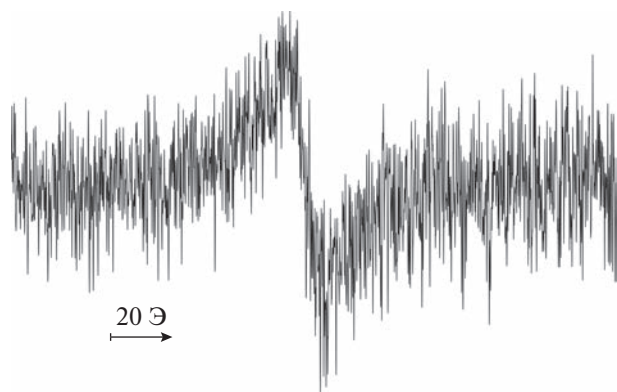


Рис. 1. Спектр ЭПР реакционной смеси ($\text{DyI}_2 + \text{Per}$) в ДМЭ при 290 К.

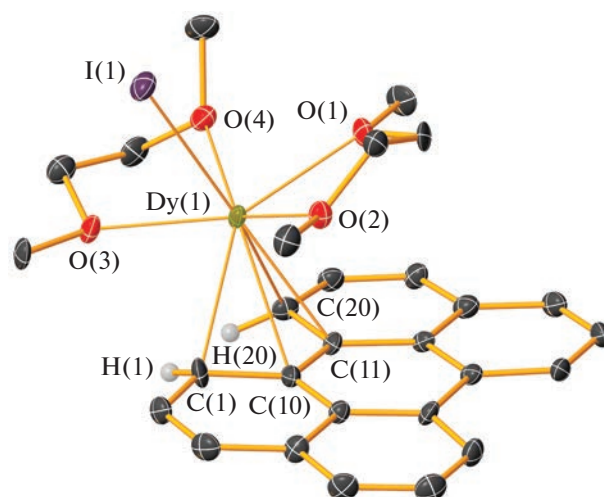


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением H(1) и H(20), не показаны.

$\text{Dy}(1)–\text{C}(1)$ и $\text{Dy}(1)–\text{C}(20)$ (2.584(7), 2.529(7) Å) короче внутренних связей $\text{Dy}(1)–\text{C}(10)$ и $\text{Dy}(1)–\text{C}(11)$ (2.686(6), 2.638(6) Å). Отметим, что значения расстояний $\text{Dy}(1)–\text{C}(10, 11)$ меньше суммы ионного радиуса катиона Dy^{3+} (1.027 Å с КЧ 8 [53]) и ван-дер-ваальсового радиуса атома углерода (1.7 Å [54]), равной 2.727 Å. В асимметричной части ячейки кристалла, помимо молекулы ком-

плекса $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$, обнаружена некоординированная молекула перилена, которая, согласно длинам связей C–C, характеризуется ней-

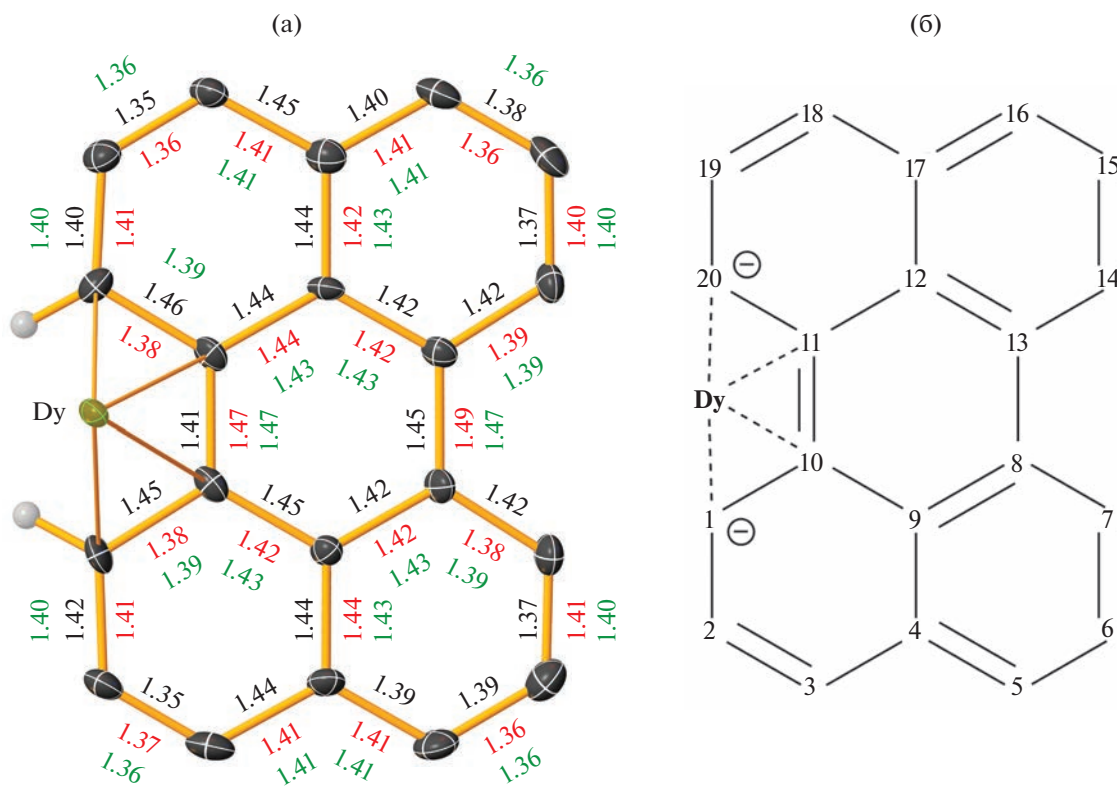


Рис. 3. Длины связей C–C в лиганде Per (черный шрифт) и аналогичные значения связей для некоординированного Per (красный шрифт). Зеленым шрифтом показаны средние расстояния C–C в периленовых молекулах по данным КБСД [55] (а); нумерация атомов углерода и формальная схема распределения двойных и одинарных связей в перилен-дианионе по данным PCA (б).

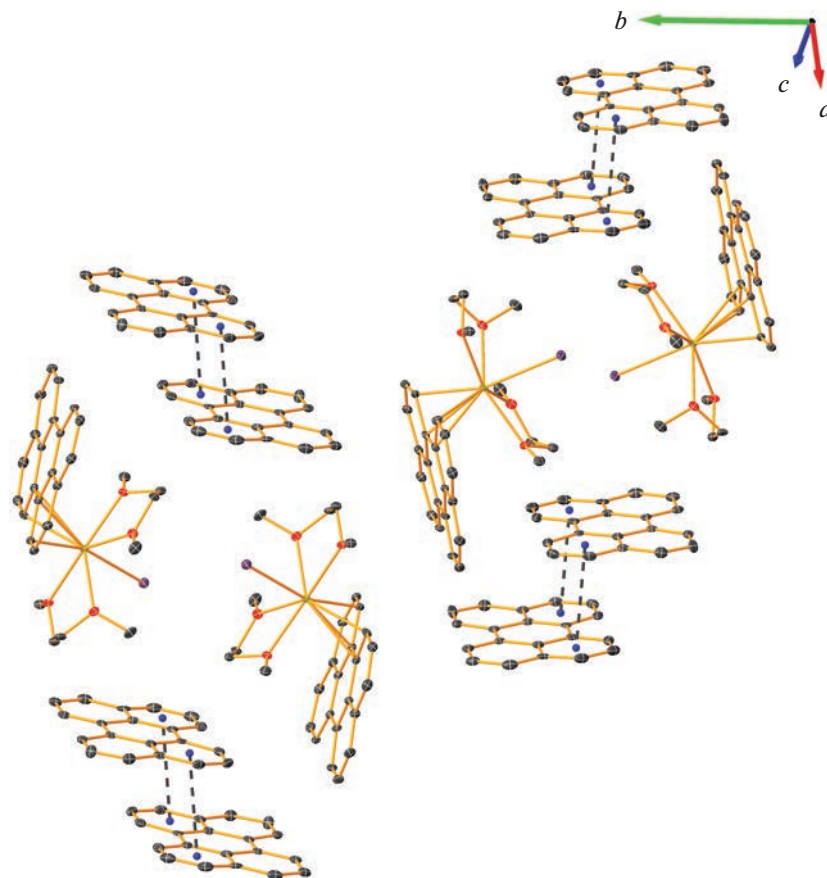


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I.

тральной формой (рис. 3а). Анализ геометрии периленового лиганда показывает, что наиболее заметные изменения в длинах связей С—С по сравнению с некоординированным Пер наблюдаются в координированной части лиганда Пер (между атомами C(1)—C(10), C(10)—C(11) и C(11)—C(20)) (рис. 3а и 3б).

В периленовом лиганде связи C(1)—C(10) и C(11)—C(20) удлинены, а связь C(10)—C(11) укорочена по сравнению с аналогичными связями в нейтральном перилене (рис. 3а). Координация перилен-дианиона на диспрозий не приводит к выравниванию С—С расстояний в металлоцикле Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20). Наблюдается альтернация связей C(1)—C(10), C(10)—C(11) и C(11)—C(20). Согласно формальной схеме распределения двойных и одинарных связей в периленовом лиганде, отрицательные заряды перилен-дианиона локализованы на атомах C(1) и C(20) (рис. 3б). Помимо двух пар электронов от атомов C(1) и C(20), в координации лиганда Пер с атомом Dy дополнительно участвует пара электронов от связи C(10)—C(11), следовательно, координационное число перилен-дианиона равно 3 [56].

Отметим, что нейтральный и дианионный перилены плоские, выходы атомов углерода из плоскости перилена отличаются незначительно (0.036 и 0.078 Å соответственно).

В координированной части периленового лиганда атомы водорода H(1) и H(20) отклоняются от плоскости перилена в противоположную сторону от атома Dy на 0.20 и 0.41 Å соответственно. Среднее значение для аналогичных атомов водорода в некоординированном перилене составляет 0.06 Å.

В кристаллической упаковке комплекса I наблюдается центросимметричный π -стэкинг нейтральных периленовых молекул попарно (рис. 4). Периленовые молекулы при π - π -взаимодействии перекрываются с незначительным смещением парами бензольных колец, расстояния между центрами которых составляют 3.52 Å. Это значение находится в интервале расстояний, характерных для π - π -взаимодействий (3.3–3.8 Å [57]) и близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов С (3.4 Å [54]). Межплоскостное расстояние между периленовыми молекулами, участвующих в π -стэкинге, равно 3.29 Å.

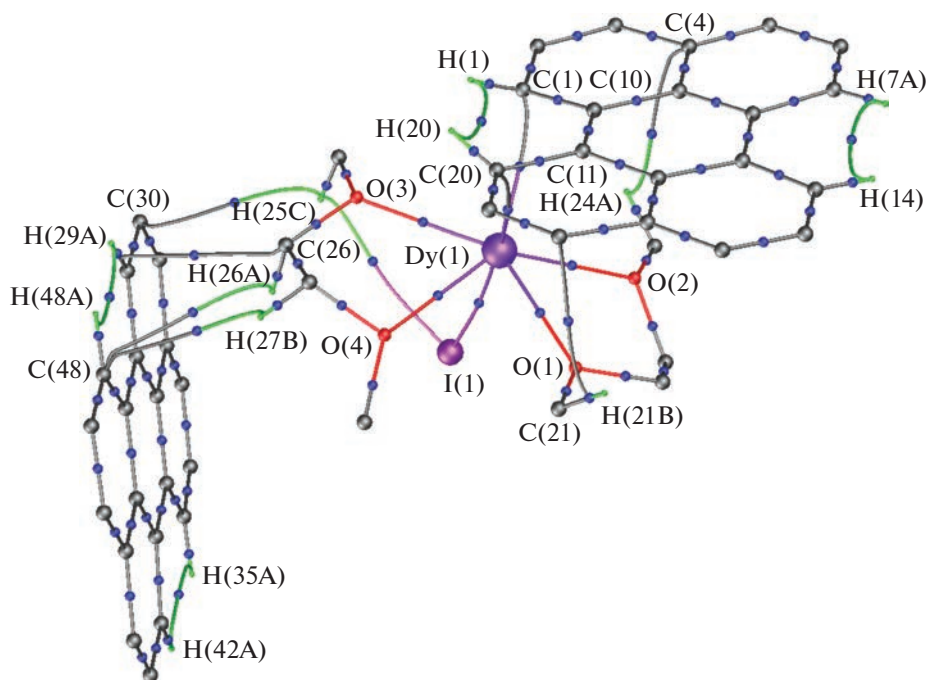


Рис. 5. Молекулярный граф в независимой области ячейки комплекса I. Синие точки соответствуют критическим точкам (3, –1).

Несмотря на то что координационные связи Dy(1)–C(10, 11) заметно удлинены по сравнению с расстояниями Dy(1)–C(1, 20) (рис. 2), но не превышают сумму ионного радиуса Dy^{3+} и ван-дер-ваальсового радиуса атома C (2.727 Å), мы решили максимально корректно понять, какой тип координации (η^2 или η^4) реализуется между катионом диспрозия и дианионом перилена. Для этого мы использовали анализ экспериментально-теоретической электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$) в комплексе I, основанный на асферическом факторе рассеяния независимой области ячейки (кристаллический инвариом). Ранее нами было показано, что кристаллический инвариом адекватно описывает экспериментальные топологические характеристики $\rho(\mathbf{r})$ в координационной сфере атома хрома [58]. Используя теорию Р. Бейдера [59], мы построили экспериментально-теоретический молекулярный граф комплекса I (рис. 5).

Согласно молекулярному графу, между атомом Dy(1) и атомами C(1) и C(20) имеются связевые пути и критические точки (КТ) (3, –1). Следовательно, между этими атомами реализуются межатомные взаимодействия. В свою очередь, между атомом Dy(1) и атомами C(10) и C(11) связевые пути и КТ(3, –1) отсутствуют. В рамках теории Р. Бейдера это можно интерпретировать как отсутствие межатомных взаимодействий. Однако известно множество примеров взаимодействия атомов металла с π -карбоциклическими системами, в которых количество связевых путей между металлом и лигандом меньше

ожидаемого [60–62]. Обычно это обусловлено низкой кривизной электронной плотности. Для оценки наличия межатомных взаимодействий при отсутствии связевых путей и КТ(3, –1) в таких системах нами было предложено использовать подход [62], основанный на одновременном использовании функции источника (SF) [63–65] и индекса нековалентных взаимодействий (NCI) [66–68]. Значения функции источника от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20) в выбранные точки сравнения представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, атомы Dy являются источником электронной плотности для реализации взаимодействия с фрагментом C(1)C(10)C(11)C(20). В свою очередь, каждый из атомов углерода (выделено жирным шрифтом в табл. 3) в фрагменте C(1)C(10)C(11)C(20) является источником электронной плотности во взаимодействии с атомом Dy(1). Следовательно, реализуется η^4 -взаимодействие между катионом диспрозия и периленом. Взаимодействия Dy(1)–I(1) и Dy(1)–O(1–4) являются ионными (т.е. взаимодействиями замкнутых оболочек; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_c(\mathbf{r}) > 0$), а взаимодействия Dy(1)–C(1, 20) – промежуточными (ковалентные полярные; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_c(\mathbf{r}) < 0$).

Магнитные моменты комплексов Nd и Dy (3.1 и 10 М.Б. соответственно) находятся в области значений, характерных для органических соединений соответствующих металлов в трехвалентном состоянии (Nd 2.98–3.7 и Dy 9.9–10.6 М.Б.) [69].

Таблица 3. Вклад функции источника в выбранные точки сравнения

Точки сравнения	Функция источника, %				
	Dy(1)	C(1)	C(10)	C(11)	C(20)
$[Dy(1)-C(1)]_{KT(3, -1)}^a$	16.8	-18.2	4.6 ^г	3.2	8.1
$[Dy(1)-C(20)]_{KT(3, -1)}$	19.8	-0.9	3.4	4.4	-7.1
$[Dy(1)-C(10)]_{середина}^б$	18.6	0.2	-20.1	1.9	9.8
$[Dy(1)-C(11)]_{середина}$	52.2	-0.2	-0.2	-9.5	3.8
$[Dy(1)-C(10)]_{NCI}^в$	17.6	1.2	3.8	-22.1	10.9
$[Dy(1)-C(11)]_{NCI}$	17.6	-8.4	-10.4	4.4	8.9

^а Значения функции источника в KT(3, -1) на связях Dy(1)–C(1, 20) от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20).

^б Значения функции источника на середине Dy(1)–C(10, 11) расстояний от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20).

^в Значения функции источника на изоповерхности NCI между Dy(1) и C(10, 11) от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20).

^г Положительные значения являются источником электронной плотности (донор), отрицательные значения – стоком (акцептор) электронной плотности.

Рентгеноструктурное исследование комплекса неодима II выполнить не удалось, однако метод получения, содержание неодима, иода, ИК-спектр, магнитные измерения, отсутствие спектра ЭПР позволяют предположить состав и строение, схожее с комплексом I.

Диодид тулия TmI₂, так же как и с нафталином, с периленом в ДМЭ не реагирует не только при пониженной температуре, но и в более жестких условиях (30°C в ультразвуковой бане).

Спектры поглощения комплексов I и II в растворах ДМЭ при комнатной температуре являются суперпозицией поглощения нейтрального перилена, который всегда содержится в комплексах, и поглощения координационного соединения лантаноида, содержащего дивосстановленный перилен (рис. 6). Наряду с интенсивными острыми полосами 409 и 436 нм и полосой 387 нм, относящи-

мися к $\pi-\pi^*$ -переходам в нейтральном перилене, наблюдаются интенсивные широкие полосы с максимумами 533 нм для комплекса Dy и 555 нм для комплекса Nd, а также менее интенсивные полосы в области 600–800 нм, которые следует отнести к электронным переходам внутри координационных соединений.

Соединения I и II проявили фотолюминесценцию (ФЛ) в твердом состоянии.

Спектры флуоресценции твердого образца свободного перилена, его разбавленного раствора в ДМЭ, а также твердых образцов комплексов неодима и диспрозия приведены на рис. 7. В спектре ФЛ разбавленного раствора перилена в ДМЭ наблюдается колебательная структура из четырех пиков при 442, 470, 500 и 550 нм, которые могут быть отнесены к излучению сольватированной молекулы перилена [70]. Известно, что кристаллы перилена имеют стабильную α -фазу, имеющую димерную структуру, и метастабильную β -фазу с мономерной структурой, максимумы излучения для которых составляют 600 и 520 нм соответственно [71]. Спектр твердого образца перилена, представленного на рис. 7, с максимумом 580 и плечом 614 нм можно отнести к флуоресценции α -фазы. На флуоресценцию полициклических ароматических углеводородов сильное влияние оказывает ближайшее пространственное окружение. Несмотря на одинаковый состав, спектры люминесценции комплексов неодима и диспрозия существенно различаются (рис. 7). Спектр ФЛ твердого образца комплекса Nd имеет максимум эмиссии 490 нм.

Спектр ФЛ комплекса Dy содержит широкую полосу с двумя максимумами при 536 и 573 нм. Известно, что такие полициклические ароматические соединения, как пирен и α -модификация перилена, могут давать эксимерную эмиссию Y- и E-типа [72] в твердом состоянии при нормальных

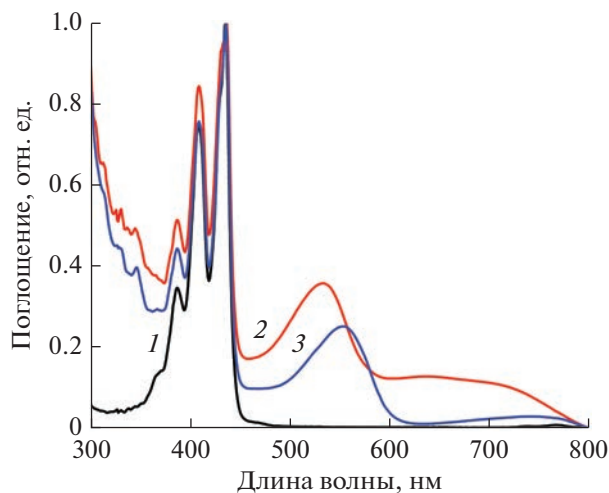


Рис. 6. Спектры поглощения перилена (1) и комплексов Dy (2) и Nd (3) в растворе ДМЭ (10^{-5} М).

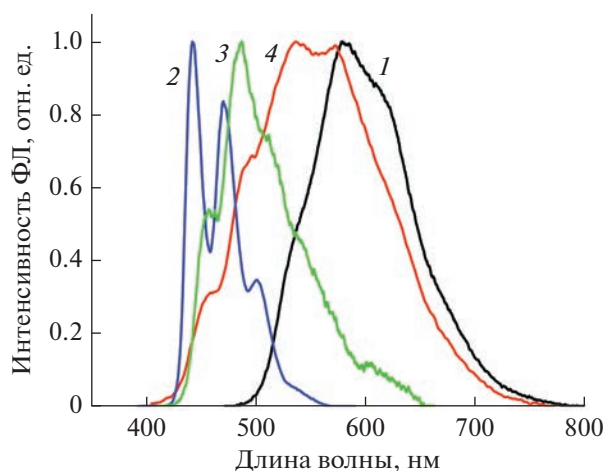


Рис. 7. Спектры ФЛ твердого образца перилена (1), перилена в растворе ДМЭ (10^{-5} М) (2), и твердых образцов комплексов Nd (3) и Dy (4), $\lambda_{\text{возб}}$ 405 нм при комнатной температуре.

условиях [73] с $\lambda_{\text{эм}}$ около 560–590 нм [70]. Возникновение эксимерной флуоресценции связано со структурными особенностями соединений, а именно образованием пар, в которых существуют короткие контакты и реализуется π – π -стекинг между соседними молекулами [74].

Следовательно, люминесцентные свойства периленовых комплексов Nd и Dy могут быть обусловлены люминесценцией содержащихся в кристалле молекул перилена в различном химическом окружении. В пользу этого предположения свидетельствует также отсутствие какой-либо ФЛ соединений I и II в растворах ДМЭ, кроме ФЛ перилена, а также наличие поглощения комплексов $\text{LnI(Per)(DME)}_2 \cdot \text{Per}$ в длинноволновой области (600–800 нм).

Таким образом, диiodиды неодима и диспрозия являются сильными восстановителями, способными восстанавливать перилен до дианиона в реакциях, проводимых в эфирных растворителях. Молекулярная структура комплекса $\text{DyI(Per)(DME)}_2 \cdot \text{Per}$ определена методом РСА. Периленовый лиганд координируется с атомом диспрозия посредством четырех атомов углерода по η^4 -типу, что было подтверждено методом анализа экспериментально-теоретической электронной плотности. Несмотря на одинаковый состав, соединения Nd и Dy демонстрируют различные люминесцентные свойства. Можно предположить, что эти различия связаны прежде всего с различием ближайшего координационного окружения атома металла и эффектами кристаллической упаковки. Меняя ее в направлении образования димеров с эффективным π – π -стекингом, можно получить интенсивную эксимерную флуоресценцию, которая имеет

большой потенциал для применения в качестве молекулярного термометра.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF – 2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00547).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bock H., Seitz W., Sievert M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. V. 35. P. 2244.
2. Janiak C., Hemling H. // *Chem. Ber.* 1994. V. 127. P. 1251.
3. Nakamura Y., Tsuihiji T., Mita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 1006.
4. Feng X., Pisula W., Müllen K. // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. P. 2203.
5. Watson M.D., Fechtenkötter A., Müllen K. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1267.
6. Wu J., Pisula W., Müllen K. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 718.
7. Zhang X., Xu Z., Si W. et al. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15073.
8. Wu D., Zhang Y., Zhang J. et al. // *Chem. Asian J.* 2015. V. 10. P. 1344.
9. Narita A., Wang X., Feng X., Müllen K. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6616.
10. Feiler L., Langhals H., Polborn K. // *Liebigs Ann.* 1995. P. 1229.
11. Wasielewski M.R. // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. P. 5051.
12. Quante H., Geerts Y., Müllen K. // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. P. 495.
13. Zhao H., Pfister J., Settles V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15660.
14. Schmidt R., Oh J., Sun Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6215.
15. Hassabo A.G., Mohamed A.L., Khattab T.A. // *Luminescence.* 2022. V. 37. P. 21.
16. Martins S.B., de Andrade E., Gautam S.K. // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. P. 1855.
17. Zhang Q., Zhang P., Li S. et al. // *Dyes Pigments.* 2019. V. 171. P. 107697.
18. Pereira-Andrade E., Brum S.M., Policarpo E.M.C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 20744.
19. Porter L.C., Polam J.R., Bodige S. // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 998.

20. Shibusaki T., Komine N., Hirano M., Komiya S. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2385.
21. Arrais A., Diana E., Gervasio G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. P. 1505.
22. Murahashi T., Kato N., Uemura T., Kurosawa H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 3509.
23. Porter L.C., Polam J.R., Bodige S. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 998.
24. Lentijo S., Miguel J.A., Espinet P. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9169.
25. Weissman H., Shirman E., Ben-Moshe T. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 4790.
26. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. P. 133.
27. Bochkarev M.N., Fagin A.A. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 2990.
28. Бочкарев М.Н., Протченко А.П. // ПТЭ. 1990. № 1. С. 194.
29. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
30. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
31. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
32. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
35. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
36. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
37. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
38. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1360.
39. Jorge F.E., Martins L.S.C., Franco M.L. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 643. P. 84.
40. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
41. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
42. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
43. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724.
44. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
45. Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
46. Hansen N.K., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 909.
47. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // Perkin Trans. 1987. V. 2. P. S1.
48. Stash A.I., Tsirelson V.G. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 2086.
49. Mikheev N.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 1984. V. 29. P. 258.
50. Bochkarev M.N. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 835.
51. Bochkarev M.N., Fagin A.A., Khoroshenkov G.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. P. 1909.
52. Evans W.J., Allen N.T., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11749.
53. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
54. Бацанов С.С. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. С. 1031.
55. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
56. Raymond K.N., Eigenbrot Ch.W. Jr. // Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 276.
57. Janiak C.J. // Dalton Trans. 2000. P. 3885.
58. Fukin G.K., Cherkasov A.V. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 182.
59. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990.
60. Farrugia L.J., Evans C., Lentz D., Roemer M. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1251.
61. Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Ginzburg A.G. et al. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1014. P. 81.
62. Fukin G.K., Cherkasov A.V., Rumyantsev R.V. // Mend. Commun. 2019. V. 29. P. 346.
63. Bader R.W.F., Gatti C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 233.
64. Farrugia L.J., Macchi // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 100058.
65. Gatti C. Electron Density and Chemical Bonding II. Berlin: Springer, 2012. V. 147. P. 193.
66. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 6498.
67. Contreras-Garcia J., Johnson E.R., Keinan S. // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 625.
68. Contreras-Garcia J., Yang W., Johnson E.R. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 12983.
69. Evans W.J., Hozbor M.A. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. P. 299.
70. Hamasaki A., Kubo K., Harashima M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 2987.
71. Yago T., Tamaki Y., Furube A., Katoh R. // Crystal. Chem. Lett. 2007. V. 36. P. 370.
72. Liu H.B., Li Y.L., Xiao S.Q. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10794.
73. Бараиков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 579.
74. Ochi J., Tanaka K., Chujo Y. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8990.