



РДРЗ
2018
15-16.02
МОСКВА

РДРЗ-2018
IV ВСЕРОССИЙСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
с международным участием
«IV РОССИЙСКИЙ ДЕНЬ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ»

Москва, 15-16 февраля 2018

Нет ни одной другой группы элементов, которые привнесли бы столько нового в фундаментальную науку и практическую деятельность людей как редкоземельные элементы. И сегодня исследования в области химии и физики производных скандия, иттрия, лантана и лантаноидов продолжают интенсивно развиваться во всем мире. Ежегодные многочисленные международные и национальные конференции, посвященные синтезу, строению, химическим, люминесцентным, магнитным свойствам органических и неорганических производных лантаноидов отражают непреходящую актуальность этой тематики. В России во многих университетах и институтах Академии наук от Санкт-Петербурга до Владивостока проводятся работы по созданию новых соединений, исследованию их свойств, поиску областей практического использования. Имеются серьезные достижения, знаковые открытия, признанные Западным миром. Но нужно согласиться, что группы наши разрозненны. Нередко коллеги, работающие даже в одном городе, не знают о существовании единомышленников в соседнем институте. Разобщенность мешает, тормозит развитие исследований, удаляет достижение целей. Для преодоления этого недостатка, для сплочения отечественных химиков и физиков, увлеченных захватывающим миром f-элементов, организована наша конференция – Российский день редких земель. Сегодня мы собираемся четвертый раз, и я уверен – эта наша встреча будет не менее интересна и плодотворна, чем предыдущие собрания.

М.Н. Бочкарев

СПОНСОРЫ



Фармконтракт®
группа компаний



ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ





РДРЗ
2018
15-16.02
МОСКВА

РДРЗ-2018
ВСЕРОССИЙСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
с международным участием
«IV РОССИЙСКИЙ ДЕНЬ РЕДКИХ
ЗЕМЕЛЬ»

Председатель: д.х.н. А.А. Трифонов (ИНЭОС РАН)

Почетный председатель – д.х.н., профессор М.Н. Бочкарев (ИМХ РАН)

Организационный комитет конференции:

Академик РАН, д.х.н. И.Л. Еременко (ИОНХ РАН)

член-корр. РАН, д.х.н. Ю.Г. Горбунова (ИФХЭ РАН)

член-корр. РАН, д.х.н. И.Л. Федюшкин (ИМХ РАН)

д.х.н. С.Н. Конченко (ИНХ СО РАН)

д.х.н. А.Р. Мустафина (ИОФХ РАН)

к.х.н. Ройтерштейн Д.М. (ИНХС РАН)

При поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30036) в рамках конференции проводится школа для молодых ученых «Соединения лантаноидов для органической фотоники и функциональных материалов».

15 февраля 2017

9:30 РЕГИСТРАЦИЯ		
10:00 ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ		
Сессия №1а		
PL1	10:20	Федюшкин Игорь Леонидович О месте редкоземельных элементов в таблице Менделеева
O1	11:00	Ройтерштейн Дмитрий Михайлович Комплексы лантанидов с полифенилзамещенными циклопентадиенильными лигандами. Структурное разнообразие, фотофизические свойства и применение в катализе
O2	11:15	Тайдаков Илья Викторович Развитие химии 1,3-дикетонатов РЗЭ, несущих пиразольный заместитель – от веществ к материалам
11:30 – 11:50		Перерыв на кофе
Сессия №1б		
O3	11:50	Обухов Александр Евгеньевич ЯМР-оптический метод изучения строения и парамагнитных свойств комплексов редкоземельных ионов лантанидов с углеводородами и N-,O-,S-гетероциклическими соединениями
O4	12:05	Мартынов Александр Германович Гибридные наноматериалы на основе сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов.
O5	12:20	Каткова Марина Александровна Роль ионов РЗЭ в образовании полиядерных глицингидроксиматных Cu(II)-Ln(III) металламикроциклических соединений
O6	12:35	Селихов Александр Николаевич Устойчивые алкильные комплексы Ln(II) с бензгидрильными лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов
O7	12:50	Садовский Андрей Павлович Сотрудничество в НИОКР

13:05 – 14:30		Перерыв на обед
Сессия №2а		
PL2	14:30	Мустафина Асия Рафаэлевна Комплексы лантанидов как оптимальная основа для <i>ex vivo</i> и <i>in vivo</i> сенсоров и маркеров
O8	15:10	Уточникова Валентина Владимировна Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден- <i>N</i> -(арилоил)-гидразонами: синтез и структура в твердом виде и в растворе
O9	15:25	Вацадзе Сергей Зурабович Азолкарбоновые кислоты: перспективный тип лигандов для химии РЗЭ
15:40-16:00		Перерыв на кофе
Сессия №2б		
O10	16:00	Ефимов Николай Николаевич Два релаксационных процесса в бенхротренкарбоксилатных комплексах Ln
O11	16:15	Белоусов Юрий Александрович Неожиданное усиление люминесценции ацилпиразолонатных тетракис-комплексов европия при замене внешнесферного катиона
O12	16:30	Любов Дмитрий Михайлович Бис(алкильные) комплексы Ln(II) и Ca – универсальные катализаторы межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и ацетиленов.
O13	16:45	Ильичев Василий Александрович Синтез, строение и люминесценция <i>ate</i> -комплексов лантаноидов с перфторированным 2-меркаптобензотиазолом
17:00 – 18:00		Постерная сессия
18:00 – 20:00		Приветственный фуршет

16 февраля 2017

Сессия №3а		
PL3	10:00	Горбунова Юлия Германовна Молекулярные магнетики-спиннеры на основе фталоцианинатов лантанидов: супрамолекулярный подход к управлению магнитными свойствами
O14	10:40	Пахомов Андрей Львович Зависимость качества выпускаемой продукции от метрологических и технических характеристик хроматографов. Стоимость владения. Новые разработки лабораторного оборудования ООО "ХРОМОС".
O15	10:55	Грачева Елена Валерьевна Молекулярные d-f эмиттеры на основе гетерофункциональных политопных лигандов: особенности дизайна и фотофизических свойств
O16	11:10	Цымбаренко Дмитрий Михайлович Координационные соединения РЗЭ в химическом осаждении тонких пленок функциональных материалов
11:25 – 11:45		Перерыв на кофе
Сессия №3б		
O17	11:45	Пушкаревский Николай Анатольевич Разнообразие типов координации в o-хиноновых комплексах лантаноидов и щелочноземельных металлов
O18	12:00	Гулина Лариса Борисовна Особенности кристаллизации фторидов лантана и скандия в условиях синтеза на границе раздела водный раствор – газообразный реагент
O19	12:15	Бажина Евгения Сергеевна Первые гетерометаллические комплексы Ln(III)-V(IV) на основе анионов замещенной малоновой кислоты
O20	12:30	Миняев Михаил Евгеньевич Органофосфатные и органофосфиновые комплексы РЗЭ. Синтез, строение и применение в экстракции лантанидов

O21	12:45	Львовский Александр Игоревич Форма и размеры частиц бифосфонатов редкоземельных элементов
13:00 – 14:30		Перерыв на обед
Сессия №4а		
PL4	14:30	Конченко Сергей Николаевич Пниктогенидные и халькогенидные комплексы РЗМ: тернистый путь от самария к другим металлам
O22	15:10	Вовна Виталий Иванович О достижениях Лаборатория электронного строения и квантовохимического моделирования
Y1	15:25	Шурыгин Антон Владимирович Электронная структура аддуктов трис-β-дикетонатов редкоземельных элементов
15:40 – 16:00		Перерыв на кофе
Сессия №4б		
Y2	16:00	Славова Софья Олеговна Квантовохимические расчеты электронной структуры и возбужденных состояний d-f- гетерометаллических ансамблей методами DFT и TDDFT
Y3	16:15	Высочинская Юлия Станиславовна Du-,Na-фенилсилоксан – уникальный прекурсор получения восьмизвенных стереорегулярных органосилоксанов
Y4	16:30	Гончаренко Виктория Евгеньевна Люминесцентный сенсор для определения примеси H ₂ O в D ₂ O и апротонных органических растворителях
Y5	16:45	Сумянова Цагана Борисовна Изменение констант устойчивости комплексов лантаноидов с N,O-тетрадентатными лигандами
Y6	17:00	Мосягина Светлана Андреевна Термические свойства летучих комплексов редкоземельных металлов с цирконием и гафнием
Y7	17:15	Харчева Анастасия Витальевна Спектральные характеристики люминесцирующих комплексов редкоземельных элементов с N,O- тетрадентатными лигандами
17:30 закрытие конференции		

ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ

О МЕСТЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТАБЛИЦЕ МЕНДЕЛЕЕВА

И.Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Во всех вариантах Таблицы Д.И. Менделеева нескольких последних десятилетий редкоземельные элементы, как, впрочем, и актиноиды, расположены в один ряд в «подвале» Таблицы. В докладе будет сообщено о том, как возникла эта форма Таблицы Д.И. Менделеева и об отношении к такому расположению самого Дмитрия Ивановича. Альтернативой общепринятого в настоящее время расположения лантаноидов и актиноидов является их помещение в Таблице в порядке возрастания зарядов ядер их атомов среди всех других элементов (Рис. 1).

		Г р у п п ы										
		0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XI	X
П	1		H ¹									
	2	He ²	Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹			
	3	Ne ¹⁰	Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷			
E	4-1	Ar ¹⁸	K ¹⁹	Ca ²⁰	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	24Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
	4-2		29 Cu	30 Zn	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵			
P	5-1	Kr ³⁶	Rb ³⁷	Sr ³⁸	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43Tc	44Ru	45 Rh	46 Pd
	5-2		47 Ag	48 Cd	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³			
И	6-1	Xe ⁵⁴	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61Pm			
	6-2		62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68Er			
	6-3		69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
O	6-4		79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At			
Д	7-1	Rn ⁸⁶	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np			
	7-2		94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100Fm			
	7-3		101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds
bl	7-4		111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts			
	8-1	Og ¹¹⁸	Un ¹¹⁹	Un ¹²⁰	121 Un	122 Un	123 Un	124 Un	125 Un			

Рис. 1.

e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ КАК ОПТИМАЛЬНАЯ ОСНОВА ДЛЯ *EX VIVO* И *IN VIVO* СЕНСОРОВ И МАРКЕРОВ

А.Р. Мустафина, А.Р. Мухаметшина, С.В. Федоренко, К.А. Петров

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова обособленное структурное подразделение ФГБУН ФИЦ
КАЗНЦ Казань, 420088, ул. Арбузова, 8.*

Уникальные фотофизические характеристики лантанид-центральной люминесценции являются причиной огромного интереса к солям, оксидам и комплексам лантанидов при создании биомаркеров и биосенсоров. При этом, наибольшее использование в качестве биомаркеров в условиях *in vitro* нашли оксиды лантанидов в качестве компонентов наночастиц. Однако, низкий квантовый выход люминесценции, многоступенчатый синтез, требующий высоких температур и органических растворителей наночастиц на основе оксидов лантанидов являются причиной поиска альтернативных наночастиц с лантанид-центральной люминесценцией. Более того, наночастицы на основе оксидов лантанидов являются менее перспективной платформой для создания сенсоров, чем комплексы лантанидов и наночастицы на их основе.

Настоящее сообщение посвящено созданию контрастных агентов и сенсоров энзиматического гидролиза ацетилхолина в мышечных тканях для мониторинга выделения эндогенного ацетилхолина и его энзиматического гидролиза при электростимуляции мышечных тканей и воздействии веществ-ингибиторов эндогенного энзима – ацетилхолинэстеразы. Рассмотрены основные корреляции между морфологией наночастиц на основе комплексов лантанидов и их функциональными характеристиками.

Результаты получены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-13-01013.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ-СПИННЕРЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОДХОД К УПРАВЛЕНИЮ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ю.Г. Горбунова,^{a,б} А.Г. Мартынов,^a М.А. Половкова,^a Г.С. Бережной,^{a,в} А.А. Синельщикова,^a А.Ю. Цивадзе^{a,б}

а) ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва, 119071, Ленинский пр., 31, стр. 4

б) ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский пр. 31

в) ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9.

Широкое использование фталоцианинов в создании молекулярных переключателей обусловлено их способностью к детектируемому изменению физико-химических свойств под воздействием внешних факторов. В то время, как управление оптическими и редокс- свойствами таких соединений изучено достаточно широко, молекулярные переключатели с управляемыми магнитными свойствами исследованы в меньшей степени. В то же время, изучение молекулярного магнетизма (SMM), проявляемого сэндвичевыми фталоцианинатами лантанидов является одной из наиболее динамичных областей исследования этого класса координационных соединений [1].

В данной работе предложен уникальный подход к созданию новых переключаемых молекулярных магнетиков на основе гетеролептических трисфталоцианинатов редкоземельных элементов, содержащих два соседних тетра-15-краун-5-замещенных фталоцианиновых лиганда и терминальный незамещенный фталоцианиновый лиганд – $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$, $[M^*, M]$, синтезированным по реакции, представленной на схеме 1 [2-4].

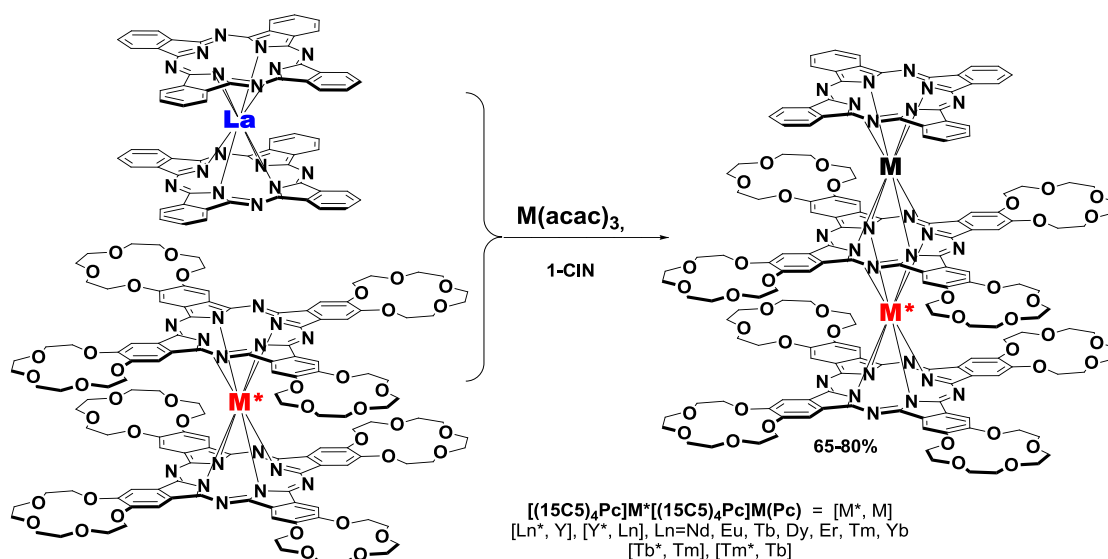


Схема 1.

Показано, что SMM-свойства гетероядерных комплексов $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$ и $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$ варьируются в зависимости от расположения ионов Tb^{3+} относительно замещенных и незамещенных лигандов ($U_{\text{eff}} = 129.8(0)$ и $169.1(8)$ К соответственно), а в случае гомоядерного комплекса $[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$ также наблюдается ферромагнитное взаимодействие между пространственно сближенными ионами Tb^{3+} , что приводит к усилению SMM-свойств ($U_{\text{eff}} = 229.9(0)$ К) [4].

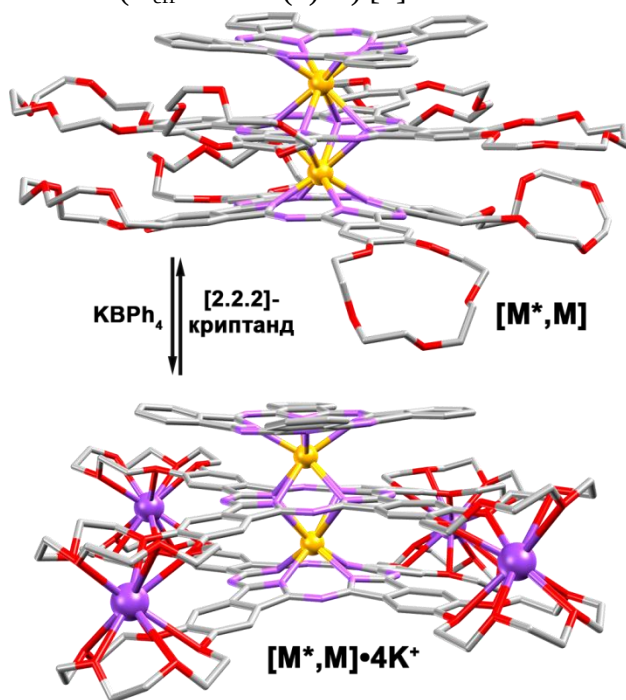


Схема 2.

Благодаря наличию пространственно сближенных краун-эфирных заместителей, комплексы $[\text{M}^*, \text{M}]$ проявляют рецепторные свойства по отношению к катионам щелочных металлов. С использованием методов DOSY ЯМР спектроскопии, и рентгеноструктурного анализа было показано, что в присутствии катионов калия происходит образование супрамолекулярных ансамблей $[\text{M}^*, \text{M}] \cdot 4\text{K}^+$. При этом уменьшение угла разворота краун-замещенных лигандов с 45° до 0° , вызывает изменение координационного полиэдра иона M^{3+} с квадратно-антипризматического до квадратно-призматического (Схема 2). С

использованием спектрофотометрического титрования было показано, что данный процесс обратим и под действием [2.2.2]криптанда супрамолекулярный комплекс $[\text{M}^*, \text{M}] \cdot 4\text{K}^+$ переходит в исходную форму $[\text{M}^*, \text{M}]$.

Ожидается, что такая способность комплексов $[\text{M}^*, \text{M}]$ к супрамолекулярному переключению координационного полиэдра окажет существенное влияние на их SMM-свойства; данные исследования выполняются в настоящее время совместно с группой проф. Мурали Муругесу, университет Оттавы (Канада), .

- [1] H. Wang, B. W. Wang, Y. Bian, S. Gao and J. Jiang, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **306**, 195–216.
- [2] A. Y. Tsivadze, A. G. Martynov, M. A. Polovkova and Y. G. Gorbunova, *Russ. Chem. Bull.*, 2011, **60**, 2258–2262.
- [3] M. A. Polovkova, A. G. Martynov, K. P. Birin, S. E. Nefedov, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 9258–9269.
- [4] R. J. Holmberg, M. A. Polovkova, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova and M. Murugesu, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9320–9327.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-3867.2018.3.

e-mail: yulia@igic.ras.ru

ПНИКТОГЕНИДНЫЕ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗМ: ТЕРНИСТЫЙ ПУТЬ ОТ САМАРИЯ К ДРУГИМ МЕТАЛЛАМ

С.Н. Конченко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

В отличие от многочисленных твердых фаз пниктидов и халькогенидов редкоземельных элементов (РЗМ), которые хорошо изучены и нашли применения, поскольку проявляют уникальные люминесцентные, магнитные, термоэлектрические и электрофизические свойства, молекулярных комплексов РЗМ очень мало. В их отношении зачастую употребляют эпитет 'unconventional compounds', подчеркивая необычность соединений со связями РЗМ-пниктоген (Ln-Pn) и РЗМ-халькоген (Ln-Q). Интерес к таким соединениям высок, но обусловлен он, скорее, «ожиданием чуда» – предположением, что сочетание молекуле высокоэлектроположительного металла и лигандов, образующих высококовалентные связи, даст на выходе интересные свойства.

Ранее уже сообщалось, что нами был разработан плодотворный синтетический подход к Рn-самариевым комплексам, заключающийся в обработке комплексами Sm(II) пниктогенов и Рn-комплексов d-металлов. Этот подход был успешно распространен также на халькогенидные соединения. В результате была получена масса интереснейших соединений, сочетающих Sm, Рn или Q и d-металл. Однако распространение данного подхода на другие РЗМ проблематично из-за слабости восстановительных свойств или неустойчивости степени окисления +2 у других РЗМ.

Вариантами решения проблемы реализации «восстановительного подхода» для других РЗМ являются использование: 1) стабилизированных лигандами соединений Ln(II) в тех случаях, когда это возможно, 2) комплексов Ln(III), содержащих лиганд, являющийся сильным восстановителем. Соединений обоих типов известно на сегодняшний день, казалось бы, достаточно много, однако попытки использования некоторых из них выявили ряд проблем. О попытках, проблемах, путях их решения, первых позитивных результатах (рис. 1.) и сделанных выводах сообщается в докладе.

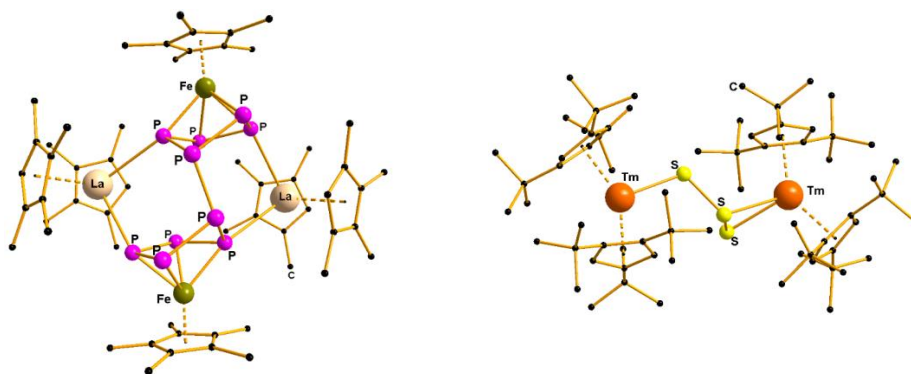


Рис. 1. Строение молекул комплексов $[(\text{Cp}^*_2\text{La})_2\text{P}_{10}(\text{FeCp}^*)_2]$ и $[(\text{Cp}^*_2\text{Tm})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-S}_3)]_2$.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 14-23-00013 и 16-13-10294)

e-mail: konch@niic.nsc.ru

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

Комплексы лантанидов с полифенилзамещенными цикlopentadiенильными лигандами. Структурное разнообразие, фотофизические свойства и применение в катализе

Д.М. Ройтерштейн,^{а,б} М.Д. Доброходов,^а А.А. Виноградов,^а М.Е. Миняев,^а
К.А. Лысенко,^в Л.Н. Пунтус,^{а,г} И.В. Тайдаков,^{в,д} Е.Н. Вараксина,^{а,д} А.В. Чураков,^е
И.Э. Нифантьев^{а,ж}

а) Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

б) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

в) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

г) Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

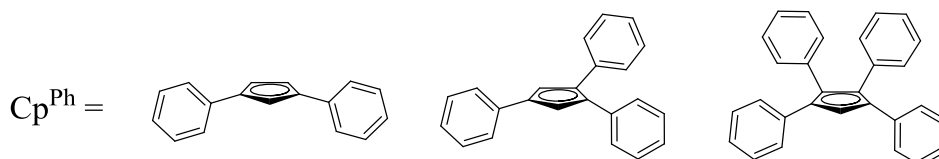
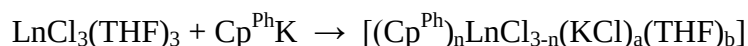
д) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

е) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

ж) Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Цикlopentadiенильные лиганды и их алкилзамещенные цикlopentadiенильные лиганды играют важнейшую роль в металлоорганической химии 4-f элементов. Они широко используются в дизайне гомо- и гетеролигандных цикlopentadiенильных комплексов, таких как $\text{Cr}^{\text{I}}\text{LnCl}_2$, $\text{Cr}^{\text{II}}\text{LnCl}$, $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ln}$. В тоже время, комплексы лантанидов с арильными заместителями в цикlopentadiенильном кольце изучены значительно меньше.

Мы предприняли попытку систематического изучения моно-, бис- и трис-циклопентадиенильных комплексов РЗЭ и осуществили синтез, исследование строения, фотофизических свойств и возможности использования в качестве прекурсоров каталитических систем олигомеризации ряда ди-, три- и тетрафенилциклопентадиенильных комплексов Nd, Gd и Tb.



Получены и структурно охарактеризованы моно-, бис- и трис-циклопентадиенильные комплексы Tb с дифенилциклопентадиенильным лигандом, моно-, и бис-циклопентадиенильные комплексы Tb и Gd с три- и тетрафенилциклопентадиенильными лигандами.

Варьирование числа фенильных групп в фенилциклопентадиенильных лигандах $\{\text{Ph}_x\text{C}_5\text{H}_{5-x}\}$ при одновременном изменении числа лигандов Cr^{Ph} в координационной сфере Ln^{3+} открывает широкие возможности в дизайне лантанидорганических соединений. Фенилзамещенные цикlopentadiенильные лиганды обеспечивают эффективный стерический контроль координационной сферы РЗЭ, позволяя получать комплексы с самой различной структурной организацией: от мооядерных комплексов до 1-D координационных полимеров. (Рисунок 1)

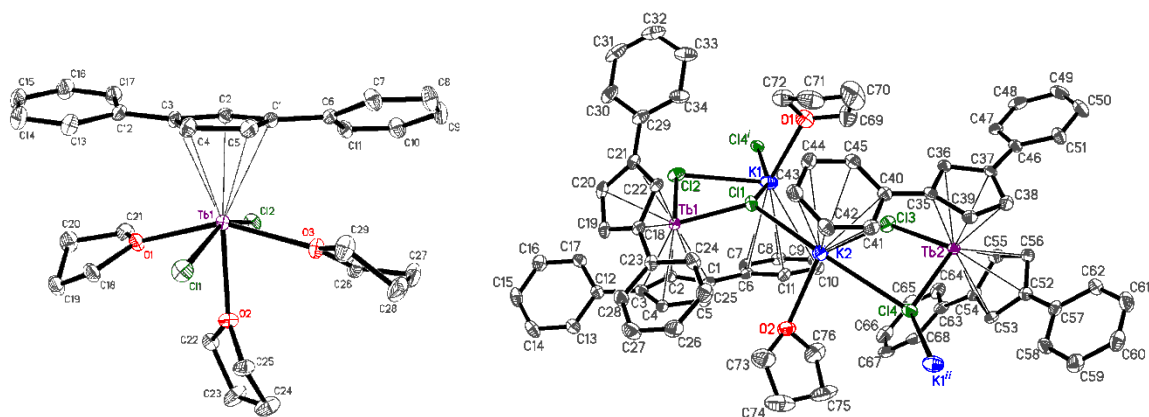


Рисунок 1. Строение $[(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{TbCl}_2(\text{THF})_3]$ и $[(1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{TbCl}_2\text{K}(\text{THF})]_\infty$

Комплексы РЗЭ с фенилциклопентадиенильными лигандами перспективны для создания новых люминесцентных материалов. Поскольку фенилзамещенные циклопентадиенильные лиганды способны эффективно поглощать электромагнитное излучение и передавать энергию на центральный ион комплекса, они могут быть использованы в качестве «лиганда-антенны» для ионов РЗЭ.

В докладе будут обсуждены синтез, особенности строения и фотофизические свойства различных типов фенилзамещенных циклопентадиенильных комплексов неодима, гадолиния, тербия, будут обсуждены отличия их свойств от «обычных» циклопентадиенильных производных РЗЭ.

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

e-mail: roiter@yandex.ru

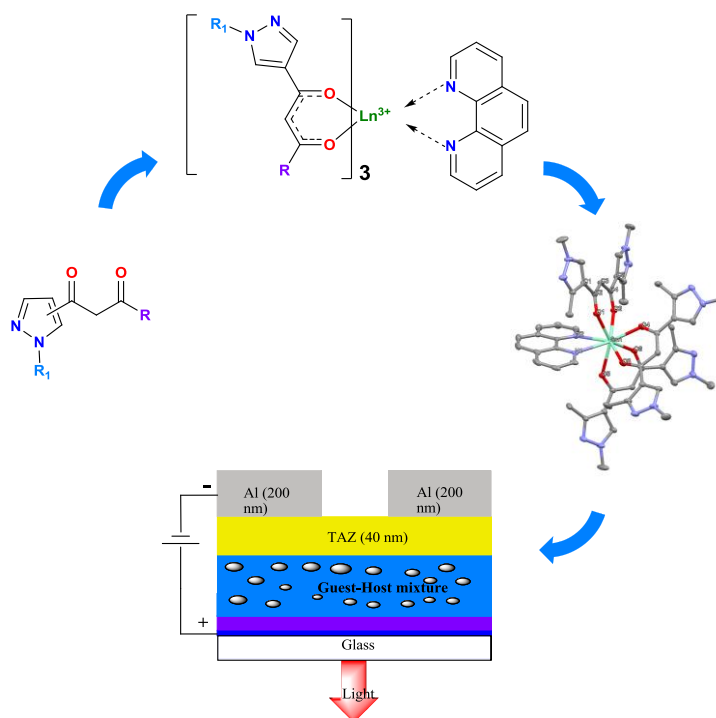
Развитие химии 1,3-дикетонатов РЗЭ, несущих пиразольный заместитель – от веществ к материалам

И.В. Тайдаков,^a Н.П. Дацкевич,^a Е.А. Вараксина^{a,б}

а) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН)

б) Московский физико-технический институт (МФТИ)

Дикетоны, несущие пиразольные заместители, являются интересным классом полидентатных O,O- или O,O,N-лигандов. Данные соединения способны образовывать комплексные соединения с ионами Ln^{3+} , в которых реализуются различные модели координации лигандов, причем тип координации можно контролировать путем варьирования структуры лиганда или условий проведения синтеза. Помимо необычных структурных особенностей, данные координационные соединения являются люминесцирующими, причем люминесцентные свойства также поддаются оптимизации путем небольших изменений структуры лигандов. Хорошо люминесцирующие координационные соединения лантаноидов с 1,3-дикетонами, содержащими пиразольные фрагменты, могут быть использованы для создания гибридных материалов, органических светоизлучающих диодов и для других применений в оптоэлектронике и фотонике.



Благодарности: Работа выполнена при частичной поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ №17-72-20088) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 18-02-00653).

e-mail: taidakov@gmail.com

ЯМР-ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ И ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ И N-,O-,S-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.Е. Обухов

ФАН «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

В докладе рассмотрены физические основы комплексного ЯМР-оптического метода для изучения энергетики люминесценции (квантовый выход аддуктов РЗИ с соединениями $\gamma f \leq 0,36 \div 0,28$), геометрического строения аддуктов в растворах и кристаллах, координаты реакции и потенциальной функции образования аддукта, а также электронного и пространственного строения лигандов в аддуктах РЗИ (Eu^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Lu^{3+} , La^{3+}) с лигандами [(трис- β -дипиваилкетонаты) - (dmp)₃ и (трис- β -фтордипиваилкетонаты) - (fod)₃], образующих координационную связь с пиридиновыми и [1-4]-азафлуореновыми соединениями (рис. 1 - 3) [1, 2].

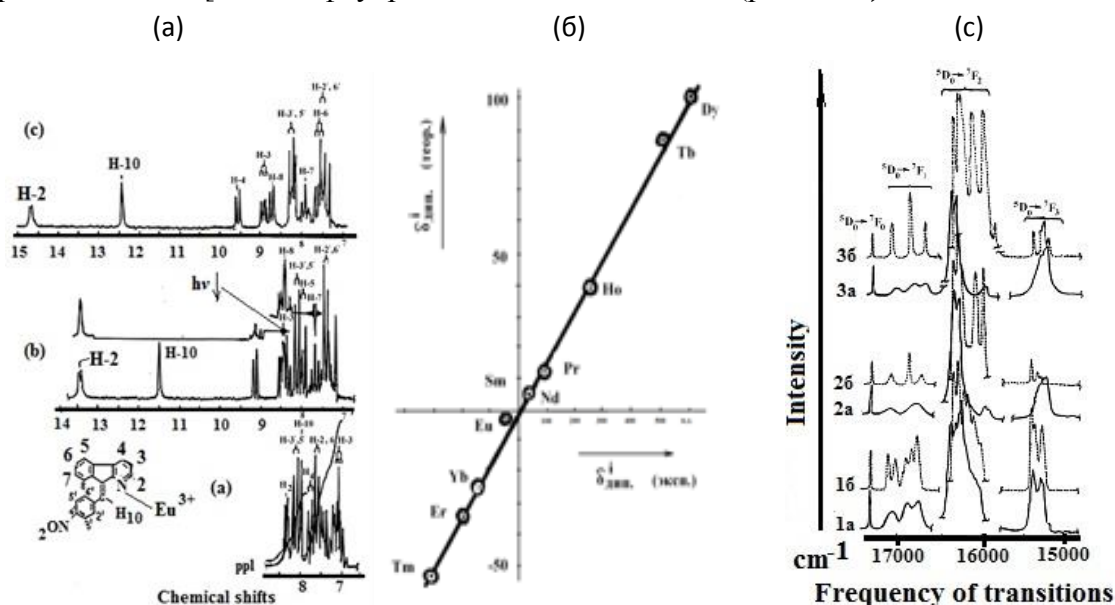


Рис. 1. (а) Изменение мультиплетной структуры спектра ЯМР ^1H аддукта $\text{Eu}(\text{dmp})_3$ в смеси с цис- и транс-изомерами n -метоксibenзилиден-[1]-азафлуорена при изменении относительной концентрации $[\text{ЛСР}/\text{субстрат}] = [n] = 0,15, 0,38$ и $0,65$ в растворе CCl_4 с применением методики двойного резонанса; (б) - экспериментальные зависимости ДДЛИС для одного из ядер ЯМР ^{13}C пиридина по ряду ионов лантанидов (с) - фрагменты спектров люминесценции растворов аддуктов: (1,а и б) - $\text{Eu}(\text{dmp})_3$ +пиридин, (2,а и б) - $\text{Eu}(\text{dmp})_3$ +2-метилпиридин и (3,а и б) $\text{Eu}(\text{fod})_3$ +пиридин (при а) 298К и б) 77 К).

Измерены парамагнитные лантанидные индуцированные сдвиги (ЛИС) для каждого ядер ^1H и ^{13}C в структуре для более тридцати N-,O-,S-гетероциклических соединений разного пространственного строения на основе пиридина и [1-4]-азафлуорена и разделены вклады от диполь-дипольного (ДДЛИС) и ферми-контактного (ФКЛИС) сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия в ЛИС.

Рассчитаны значения рДДЛИС с учетом сферических угловых ориентационных факторов (рис.2,а) по формуле Мак-Коннела-Робертсона (рис.2,а):

$$F_i(\theta_i, \varphi_i) = \left\langle D_1^{ax} \left(3 \cos^2 \Omega_i - 1 \right) / r_i^3 \right\rangle + \left\langle D_2^{nax} \left(3 \sin^2 \Omega_i \cos 2\alpha_i \right) / r_i^3 \right\rangle$$
, где D_1^{ax} и D_2^{nax} - коэффициенты анизотропии магнитной восприимчивости, которые для иона $Eu(dpm)_3$ вычисляются по величинам параметров кристаллического поля второго порядка B_2^2 и B_2^0 , рассчитанных из тонкой штарковской структуры спектров люминесценции иона Eu^{3+} (рис.1,в).

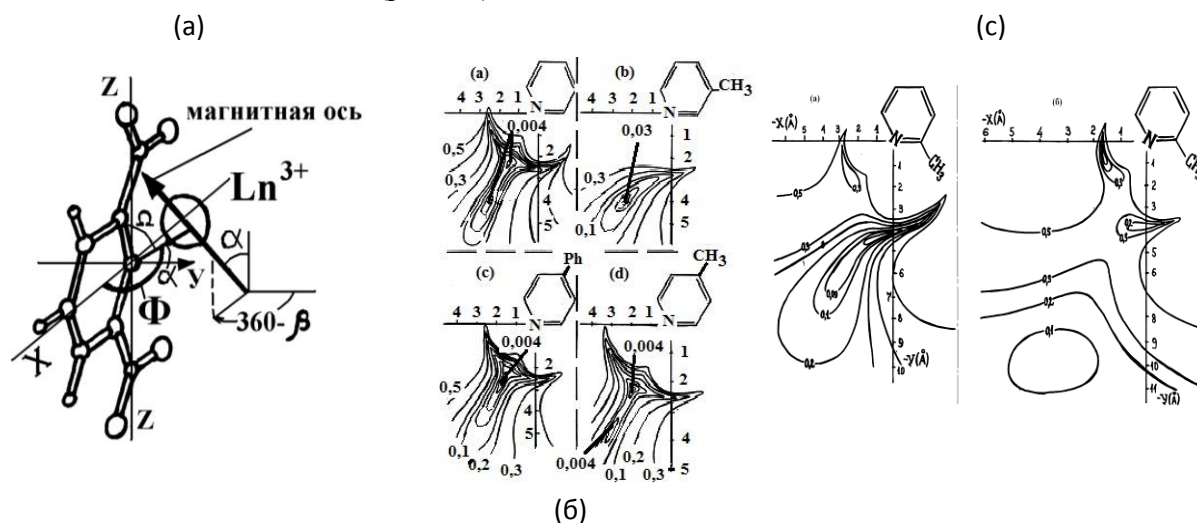


Рис. 2. (а) Пространственная модель комплекса ЛСР-субстрат: 2,6-диметилпиридин+Ln³⁺ для ДДЛИС ядер; (б) Контурные карты среднеквадратичного отклонения (СКО) (на схемах цифры R_{GAM} рядом со сплошными линиями) и линий межмолекулярного электростатического поля ($E = f(r)$) ионов в растворе аддукта $Yb(dpm)_3$ с: (1): (а) пиридином, (б) β-метилпиридином, (с) γ-фенилпиридином, (д) γ-метилпиридином и (с) аддукта $Eu(dpm)_3$ с α-метилпиридином: по набору измеренных ЛИС и ДДЛИС ядер.

Показано, что изменение пространственных факторов субстрата меняет направление главной магнитной оси в комплексе с ионом Ln^{3+} и симметрия аддукта отклоняется от аксиальной (Рис. 2, а и б), что приводит к увеличению R -фактора Гамильтона («невязка» теория-эксперимент) $R_{GAM} = 0,2 \div 0,5$.

[1]. Obukhov A.E. The by lasers of pumping the electron-nuclear paramagnetism in the exited electronic states in the series N-,O-,S-hydrocarbon of compounds, radical, paramagnetic ions of fuel, and lubricant in chemmotology / Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism (MISM).1-5 July 2017, Moscow. Faculty of Physics, M.V. Lomonosov MSU. C. - 590.

[2]. Обухов А.Е. Спектроскопия основного и электронно-возбужденных состояний многоатомных соединений в разных условиях. - М.: Изд-во «Спутник+», 2012. - 274 с.

e-mail: aobukhov@fo.gpi.ru

ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

А.Г. Мартынов,^a А.В. Ягодин,^a Ю.Г. Горбунова,^{a,б} Т. Ньюконг,^в А.Ю. Цивадзе^{a,б}

a) ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва, 119071, Ленинский пр., 31, стр. 4

б) ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский пр. 31

в) Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa

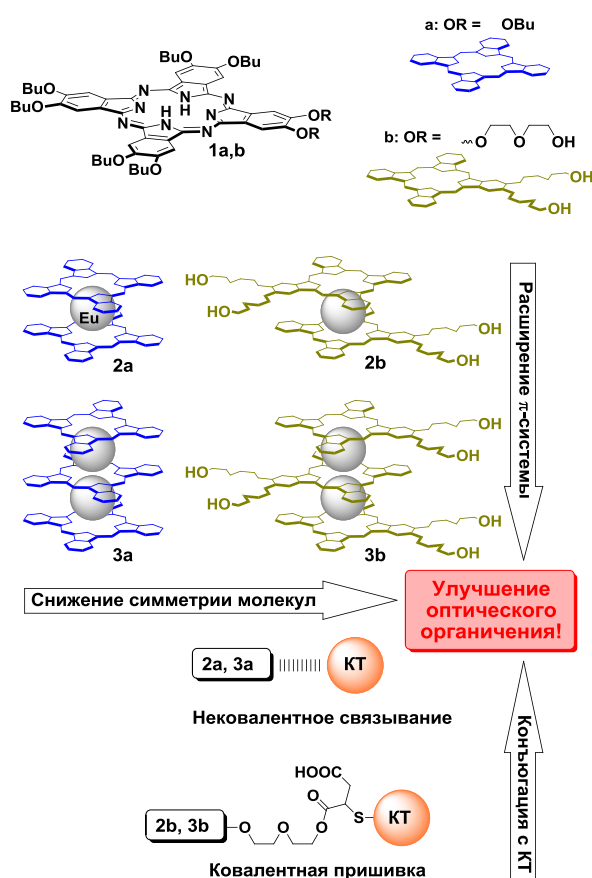


Схема 1.

существенно увеличить величины нелинейной восприимчивости β_{eff} и $\text{Im}[\chi^{(3)}]$, максимальные значения которых были достигнуты для несимметричного комплекса **3b**, характеризующегося порогом ограничения менее $0.5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ [1, 2]. Существенное улучшение нелинейно-оптических характеристик комплексов было достигнуто за счет связывания их с трехслойными квантовыми точками CdSeTe/CdTeS/ZnSeS (КТ), нековалентного в случае комплексов **2a** и **3a**, и ковалентного в случае комплексов **2b** и **3b**.

Дальнейшее развитие данного направления включало в себя разработку методов получения фталоцианинов с тиольными и тиоэфирными якорными группами. На примере фталоцианина **1b** были подобраны мягкие условия получения

Разработка методов синтеза несимметричных фталоцианинов, содержащих якорные группы, для их дальнейшей пришивки к поверхности функциональных наночастиц и наноматериалов является важной задачей, решение которой, в частности, позволяет получать новые гибридные материалы с уникальными нелинейно-оптическими свойствами.

Нами разработан оригинальный подход к созданию материалов для оптического ограничения, основанных на сэндвичевых фталоцианинатах европия(III) (Схема 1). Использование Z-сканирования с открытой апертурой позволило определить нелинейно-оптические характеристики комплексов. Установлено что снижение симметрии лигандов и дальнейшее расширение сопряженной системы при переходе от лигандов **1a,b** к двух- и трехпалубным комплексам **2a,b** и **3a,b**, позволяет

дийодопроизводного **4**, замены уходящих групп с образованием тиобензоата **5** и гидролиза тиобензоильных групп с образованием меркапто-замещенного фталоцианина **6** [3]. Предполагается, что с использованием данных условий могут быть получены тиоэфирные и тиольные производные сэндвичевых комплексов **2b** и **3b** для иммобилизации таких соединений на поверхности наночастиц благородных металлов для получения новых гибридных наноматериалов (схема 2).

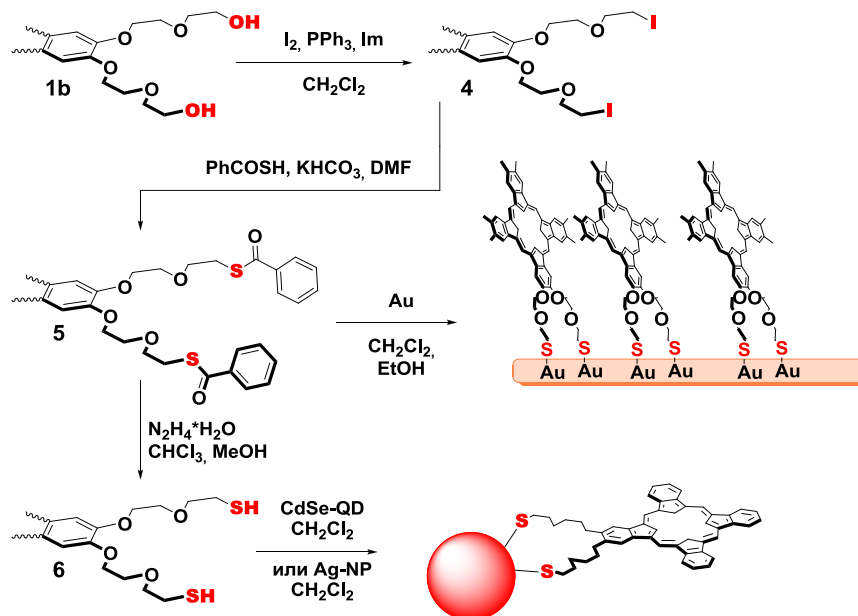


Схема 2.

- [1] J. Britton, A. G. Martynov, D. O. Oluwole, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze and T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2016, **20**, 1296–1305.
- [2] D. O. Oluwole, A. V. Yagodin, N. C. Mkhize, K. E. Sekhosana, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze and T. Nyokong, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2820–2830.
- [3] D. O. Oluwole, A. V. Yagodin, J. Britton, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze and T. Nyokong, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 16190–16198.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программ Президиума РАН.

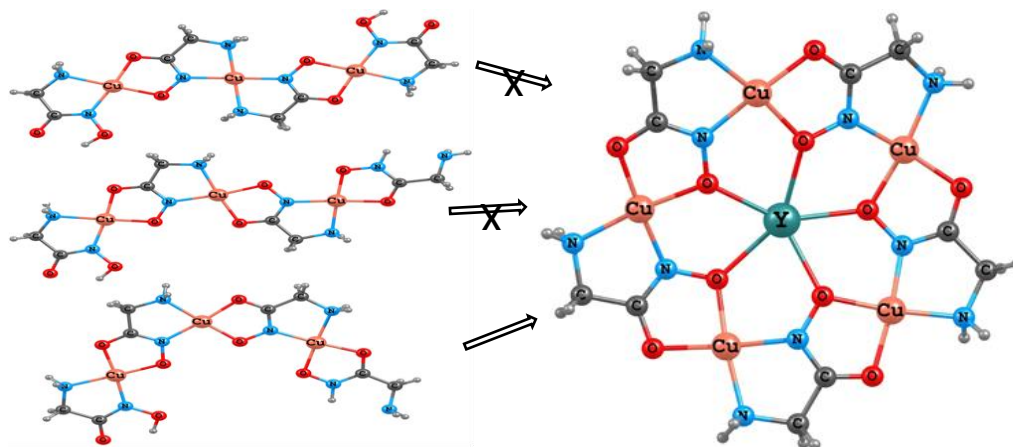
e-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com

РОЛЬ ИОНОВ РЗЭ В ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЛИЦИНГИДРОКСИМАТНЫХ Cu(II)-Ln(III) МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.А. Каткова, Г.Ю. Жигулин, Г.С. Забродина, С.Ю. Кетков

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Полиядерные металлмакроциклические соединения на основе α -аминогидроксиматных лигандов (15-металлакраны-5, 15-МС-5), впервые описанные американской исследовательской группой под руководством профессора Ресого в 1989 г., представляют собой уникальный класс супрамолекулярных соединений, структурно напоминающие краун-эфиры. Особенностью строения рассматриваемых нами 15-МС-5 комплексов является наличие плоского металлмакроцикла, состоящего из пяти ионов Cu(II), пяти глицингидроксиматных лигандов и центрального иона лантаноида(III), координационно связанного с пятью атомами кислорода металлмакроцикла. Методами квантовой химии впервые выявлены структурные, электронные и термодинамические закономерности формирования аминоксидоматных 15-металлакранов-5 на основе катионов меди(II) и иттрия(III) в качестве РЗЭ в водном растворе. Моделирование относительной термодинамической устойчивости изомерных форм структурных единиц 15-металлакрана-5 выявило предпочтительность образования (N,N)Cu(O,O) координационных узлов лишь в случае реализации дополнительной координации оксимового атома кислорода с катионом иттрия(III). Именно катион РЗЭ препятствует развитию линейных и зигзагообразных олигомеров на основе медных хелатов, обеспечивая регулярную геометрию (N,N)Cu(O,O) звеньев и формирование конечной металлмакроциклической структуры.



Благодарности: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-011091)

e-mail: marina@iomc.ras.ru

Устойчивые алкильные комплексы Ln(II) с бензгидрильными лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов

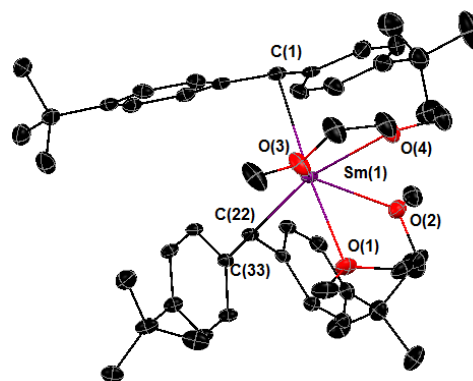
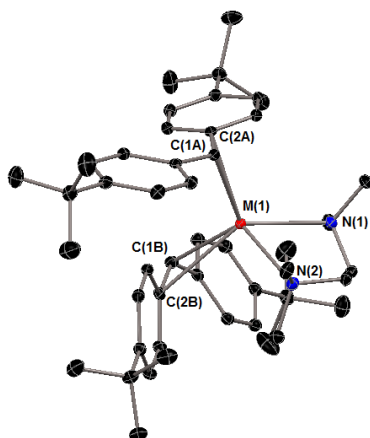
А.Н. Селихов,^a А.А. Трифонов^{a,б}

а) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

б) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Гигантский прогресс, достигнутый в последние три десятилетия в химии алкильных комплексов Ln(III) обозначил мощный потенциал этих соединений в их практическом применении. В противовес этому, органическая химия лантаноидов в степени окисления +2 представлена в основном соединениями, в которых лиганды имеют ярко-выраженный ионный характер (Cp, OR, NR₂, Hal). Тем не менее создание новых комплексов Ln(II), обладающих высокореакционноспособными связями Ln-C открыло бы доступ к новым типам химических превращений и каталитическим процессам. Зачастую синтез и исследование свойств алкильных производных низковалентных лантаноидов невозможен в силу неустойчивости и крайне высокой реакционной способности целевых комплексов. В этой связи остро стоит задача поиска путей стабилизации алкильных производных Ln(II) без явного снижения реакционной способности.

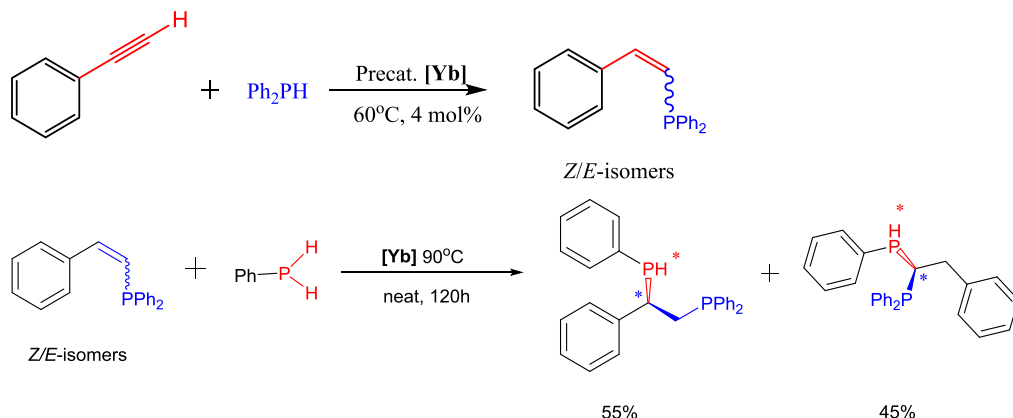
В данной работе нами была разработана методика синтеза новых алкильных комплексов двухвалентных Yb(II), Sm(II) а также Ca содержащих бензгидрильные лиганды, модифицированные путем введения в дифенилметановую платформу *t*Bu-групп.



Диалкильные комплексы Yb(II) и Ca продемонстрировали высокую термическую стабильность, длительное нагревание до 100°C в течение 72 часов, проводимое под контролем ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, не приводит к распаду комплексов. Однако необычным образом протекает распад комплекса Sm(II) при нагревании до 75°C в течение суток, при этом происходит метилирование

дифенилметильных лигандов по центральному СН-фрагменту, по-видимому за счет расщепления координированных молекул ДМЭ.

За счет наличия высокореакционноспособных связей Yb-C диалкильный комплекс иттербия проявил крайне высокую активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования с участием непредельных субстратов – олефинов и фенил- и дифенилацетиленов. Во всех процессах наблюдались близкие к количественным конверсии непредельных соединений и фосфинов, а также впервые была продемонстрирована возможность гидрофосфинирования первичным фенилфосфином со 100% конверсией интернального транс-стильбена.



В этой работе впервые показана возможность последовательного двойного гидрофосфинирования фенилацетилена, катализируемого комплексами РЗЭ. При этом с конверсией 82% на второй стадии происходит образование в практически равных соотношениях 1,2- и 1,1- дифосфиноэтано. Проведение процесса на легкодоступных и недорогих диалкильных комплексах лантаноидов (II) позволит открыть доступ к несимметричным 1,2- и 1,1-дифосфиноэтанам, представляющих собой важнейшую линейку хелатных лигандов для синтеза соединений, всецело используемых в гомогенном катализе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 17-73-20262).
e-mail: alselikhov89@yandex.ru; trif@iomc.ras.ru

Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами: синтез и структура в твердом виде и в растворе

В.В. Уточникова,^а А.Д. Коваленко,^а И.С. Бушмаринов,^б А.А. Павлов,^б А.С. Бурлов^в

а) Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

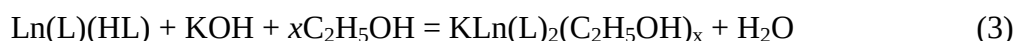
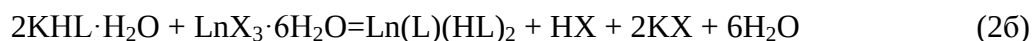
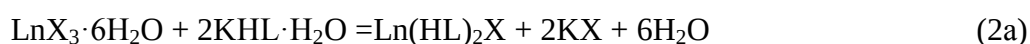
б) ИНЭОС им. Несмеянова РАН

в) Южный федеральный университет

Поиск новых ИК люминесцирующих координационных соединений (КС) лантанидов является важной и актуальной задачей, поскольку их люминесценция попадает в так называемые «окна прозрачности» живых тканей и оптоволокна. Несмотря на такие несомненные достоинства КС лантанидов, как высокие времена жизни возбужденного состояния и узкие полосы люминесценции, их практическому использованию препятствует низкий квантовый выход, который для порошков редко превосходит 1%. Кроме того, применение КС для (1) биовизуализации и (2) электролюминесценции диктует и специфические требования: высокое поглощение и стабильность в растворе - в первом случае и подвижность носителей заряда – во втором.

Известно, что комплексы d-металлов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами обладают достаточной подвижностью носителей заряда для их применения в OLED, что делает эти лиганды перспективными для получения электролюминесцентных комплексов. В то же время в отличие от комплексов d-металлов, получение комплексов f-элементов с основаниями Шиффа является сложной задачей как из-за сложности образования этих соединений, так и из-за переменного состава. Поэтому целью данной работы стал синтез и изучение строения комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами H_2L^n (арил – фенил ($n = 1$), гидроксофенил ($n = 2$), пиридил ($n = 3$), нафтил ($n = 4$), 2-фтор-6-хлорфенил ($n = 5$)) в виде монокристаллов и порошков, а также в растворе, и их апробирование как фото- и электролюминесцентных материалов.

КС лантанидов получали по следующим реакциям:



Было показано, что состав продукта зависит от локального избытка лантанида или лиганда. Так, по реакции (2a) при добавлении $2KHL \cdot H_2O$ к $LnX_3 \cdot 6H_2O$ ($X = Cl, NO_3$) образуется комплекс $Ln(HL^1)_2X$, содержащий монодепротонированные лиганды HL^- . В то же время по реакции (2б) при добавлении $LnX_3 \cdot 6H_2O$ к $2KHL \cdot H_2O$, как и по реакции (1), образуется комплекс $Ln(L)(HL)$, содержащий в своем составе как HL^- , так и L^{2-} . Взаимодействие $Ln(L)(HL)$ с KOH приводит к образованию хорошо растворимого комплекса состава $K[Ln(L)_2](C_2H_5OH)_x$.

Несмотря на существенно различный состав, строение полученных комплексов похоже: по данным РСТА, а также порошковой дифракции все комплексы, для которых установлено строение, представляют собой мономеры, а строение аниона $[\text{Ln}(\text{L})_2]^-$, молекулы $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$ и катиона $[\text{Ln}(\text{HL})_2]^+$ одинаково и не зависит ни от степени депротонирования лиганда, ни от заместителя в его составе (Рис. 1).

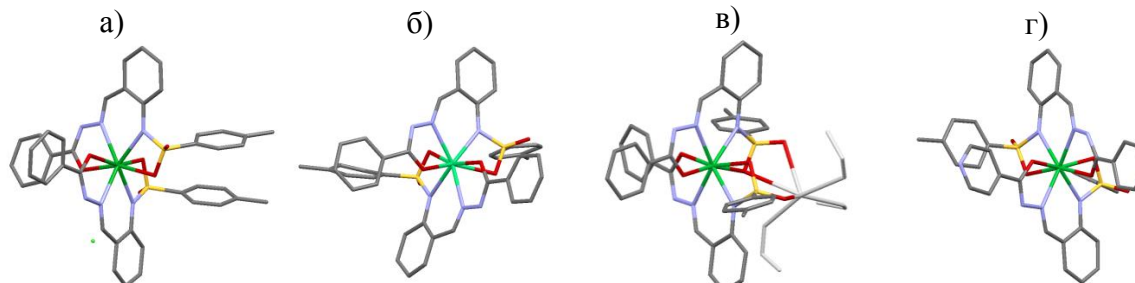
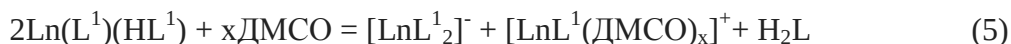


Рис. 1. Молекулы в структуре

а) $\text{Lu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}$, б) $\text{Er}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)$, в) $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}^1)_2](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3$, г) $\text{Yb}(\text{L}^3)(\text{HL}^3)$

Состав и строение КС в растворе устанавливали по данным одно- и двумерной ^1H ЯМР спектроскопии для комплексов $\text{Ln}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)$, $\text{Ln}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}$ и $\text{KLn}(\text{L}^1)_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Lu). Установлено, что в ДМСО $\text{Ln}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)$ и $\text{Ln}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}$ диссоциируют согласно уравнениям (4-5), тогда как анион в составе $\text{KLn}(\text{L}^1)_2$ стабилен в ДМСО:



Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально определенных псевдоконтактных сдвигов позволило установить строение катиона $[\text{YbL}^1(\text{ДМСО})_x]^+$, а также ориентацию тензора магнитной восприимчивости в молекуле, который может быть описан величинами анизотропии $\Delta\chi_{\text{ax}} = 13.1 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$, $\Delta\chi_{\text{rh}} = 1.9 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$.

Благодаря хорошим транспортным свойствам и достаточно высокому квантовому выходу (1.5%) тестирование комплексов иттербия в структуре OLED позволило получить устройства с эффективностью до $385 \mu\text{W/W}$. Стабильность аниона $[\text{LnL}_2]^-$ в сочетании с высоким поглощением и достаточным квантовым выходом позволило успешно использовать полученные КС для биовизуализации.

[1] V.V. Utochnikova et al. Highly NIR emitting lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone. *Dalton Trans.*, 44:12660-12669, 5

[2] A.D. Kovalenko et al. The peculiarities of complex formation and energy transfer processes in lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-benzoylhydrazone. *Dalton Trans.*, under review

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (17-73-10072). Авторы благодарят асп. А.С. Головешкина за помощь при проведении РФА, к.ф.-м.н. А.А. Ващенко за тестирование в OLED и асп. А.С. Калякину за тестирование *in cellulo*.

e-mail: valentina.utochnikova@gmail.com

ДВА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССА В БЕНХРОТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ Ln

Н.Н. Ефимов, А.В. Гавриков, П.С. Коротеев, А.Б. Илюхин, Ж.В. Доброхотова,
В.М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Интересную группу в классе карбоксилатов РЗЭ представляют комплексы с карбоновыми кислотами, содержащими стабильные металлоорганические производные в качестве заместителя в кислотном остатке. Данные о бенхротренкарбоксилатах лантанидов (бенхротрен – (η^6 -бензол)трикарбонилхром) до публикации работы [1] отсутствовали.

В работе обсуждается синтез и магнитное поведение двух серий новых гетеролептических производных лантанидов и бенхротренкарбоновой кислоты: мооядерные комплексы $[Ln(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)_2]$ ($Ln = Eu$ (1), Gd (2), Tb (3a), Dy (4a), Ho (5a)) и 1D-полимерные $[Ln(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)]_n$ ($Ln = Tb$ (3b), Dy (4b), Ho (5b), Er (6), Tm (7), Yb (8) and Y (9)), $Bcr = (\eta^6-C_6H_5)Cr(CO)_3$. Для полученных соединений определены молекулярные и кристаллические структуры. Показано определяющее влияние природы Ln и условий синтеза на структуру 1-9. Исследование магнитного поведения в динамическом режиме показали наличие медленной магнитной релаксации для комплексов 3a, 4a, 4b, 6 и 8. Обращает на себя внимание тот факт, что на зависимостях $\chi''(\nu)$ обнаружены два максимума (низкочастотный - НЧ и высокочастотный - ВЧ) для 4a, 4b и 6. Для мооядерного комплекса диспрозия 4a значения эффективного энергетического барьера перемагничивания равны $\Delta_{eff}/k_B = 100$ К и 118 К в нулевом поле (128 К и 143 К в оптимальном поле 2000 Э), для НЧ и ВЧ процессов релаксации, соответственно. Стоит особо отметить, что указанные значения являются наибольшими из известных для карбоксилатных комплексов лантанидов.

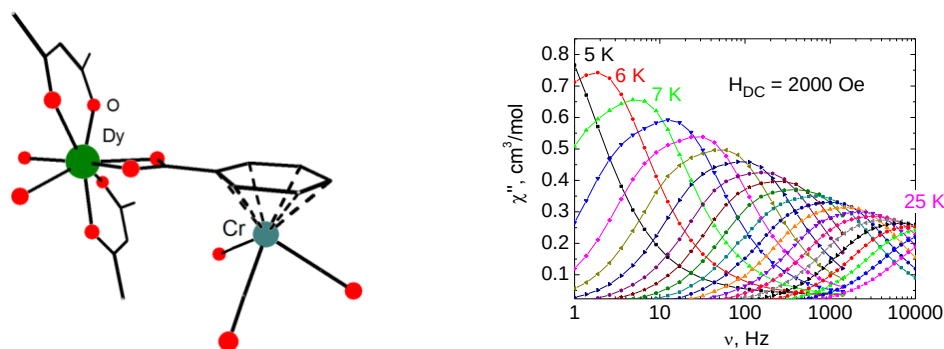


Рис. Молекулярная структура (слева) и зависимость $\chi''(\nu)$ в оптимальном магнитном поле (справа) комплекса 4a.

1. Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Efimov N.N., et.al. // *Dalton Trans.* 2017, V.46, P. 3369-3380.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований РАН.

e-mail: nnefimov@narod.ru

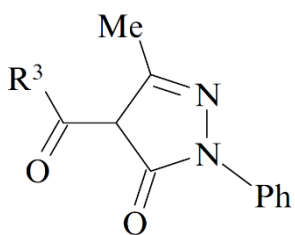
НЕОЖИДАННОЕ УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЦИЛПИРАЗОЛОНАТНЫХ ТЕТРАКИС-КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ ПРИ ЗАМЕНЕ ВНЕШНЕСФЕРНОГО КАТИОНА

Ю.А. Белоусов,^{a,б} В.Е. Гончаренко,^а М.Т. Метлин,^б И.В. Тайдаков,^б К.А. Лысенко,^в
А.А. Дроздов^а

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

б) ФИАН имени П.Н. Лебедева, 119333, Москва, Россия

в) ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, 119334, Москва, Россия

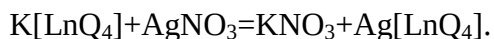
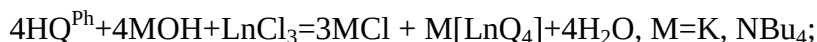


Ацилпиразолоны – гетероциклические аналоги β-дикетонных, известные с XIX века. Привлекательность этих лигандов связана с их высокой стабильностью, синтетической доступностью и способностью образовывать прочные комплексы с s, p, d и f-металлами, причем возможны разнообразные способы координации, включающие как дикетонные атомы кислорода, так и атом азота кольца [1].

Ацилпиразолонаты лантанидов известны уже несколько десятилетий, помимо люминесцентных свойств описано их применение в экстракционном разделении РЗЭ и органическом катализе [2]. Тем не менее, большая часть работ, посвященных этим соединениями, сосредоточена на создании эффективных люминесцентных материалов. Так, на основе комплекса Tb(Q^{CH(C²H⁵)₃})₃(TPPO) еще в 2003 году было создано OLED-устройство с рекордными на тот момент значениями яркости (12000 Кд/м²) и эффективности (11.3 лм/Ватт) [3]. В OLED-устройствах тестировались и другие комплексы тербия; производные гадолиния применялись в промежуточных слоях.

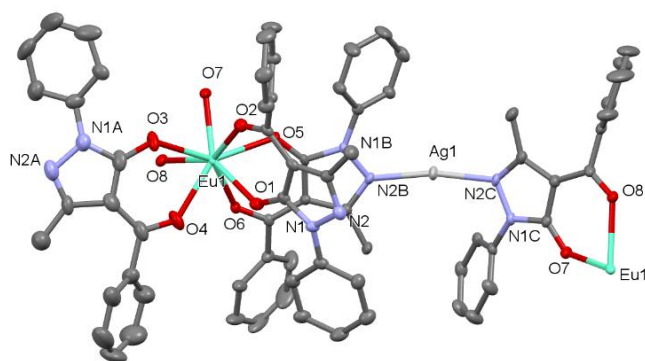
В связи с этим необходимо отметить, что высокие значения квантового выхода люминесценции демонстрируют только ацилпиразолонаты тербия, и только если в положении R³ находится алкильный заместитель – трет-бутил, циклопентил, циклогексил, адамантил [4]. В подобных лигандах комбинация R¹=Ph, R²=Me, R³=Alk обеспечивает энергию триплетного уровня 21 000-23 000 см⁻¹, эффективную для сенсibilизации люминесценции тербия. Введение сопряженных ароматических заместителей (фенила, 2-тиенила, 1- и 2-нафтила) в положение R³ снижает энергию триплетного уровня до 18000-19000 см⁻¹ [2], что, вопреки нашим предположениям, не приводит к эффективной сенсibilизации люминесценции европия. Так, для комплексов HQ^{Ph} (R³=C₆H₅) и HQTh (R³=2-тиенил) энергии триплетных уровней, определенные по фосфоресценции комплексов гадолиния, составляют ~19 000 см⁻¹, но при комнатной температуре ни трис-комплексы EuQ₃(H₂O)₂, EuQ₃(L)₂ (L=TPPO, ТБФ), EuQ₃(L-L), L-L=bipy, phen, ни соли тетраакис-кислот NBu₄[EuQ₄] не люминесцируют. В то же время, охлаждение даже до -30 приводит к появлению заметной люминесценции, многократно усиливающейся при температуре жидкого азота.

В настоящей работе мы изучили комплексы M[LnQ₄], HQ=HQ^{Ph}, HQTh, HQ^{CH}; M=K, NBu₄, Ag; Ln=Eu, Sm, Tb. Соли были получены по реакциям:



Все комплексы самария и тербия проявляли ионную люминесценцию при комнатной температуре, в то время как из производных европия только соли, содержащие катион серебра, люминесцировали в указанных условиях. Измерения времён жизни возбуждённых состояний подтверждают эти наблюдения: так, при переходе от $\text{K}[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_4]$ к $\text{Ag}[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_4]$ время жизни возбуждённого состояния увеличилось в 8 раз. Для комплексов тербия и самария существенного увеличения времён жизни не происходит.

Для изучения данного явления была определена кристаллическая структура комплекса $\{\text{Ag}[\text{EuQ}_4^{\text{Ph}}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}$. Это координационный полимер, в котором индивидуальные анионы $[\text{Eu}(\text{Q}^{\text{Ph}})_4]^-$ связаны в цепь благодаря координации ионов серебра атомами азота пиразольных колец (К.Ч. $\text{Ag}^+ = 2$, угол $\text{N}-\text{Ag}-\text{N} = 163^\circ$). Катионы серебра также слабо связаны с фенильными группами соседних цепей, благодаря чему структуру комплекса можно описать как трёхмерный координационный полимер.



Координационный полиэдр Ln^{3+} (квадратная антипризма) в серебряной соли не отличается сколько-нибудь существенно от описанных в литературе комплексов вида $\text{M}^+[\text{Ln}(\text{Q})_4]^-$, ($\text{M}=\text{NBu}_4$ и др.), что подтверждается не только данными РСА, но и изучением расщепления в спектрах

люминесценции производных европия

Мы предполагаем, что природа обнаруженного явления состоит в уменьшении процессов тушения: как за счёт повышения жёсткости каркаса (подавление колебательной релаксации), так и из-за окислительных свойств катиона Ag^+ , препятствующего характерному для европия тушению по механизму MLCT.

1. F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord. Chem. Rev.* **V. 249** (2005), p. 2909
2. Ю.А. Белоусов, А.А. Дроздов // *Успехи Химии*. **T. 81** (2012), с. 1159
3. H. Xin, F. Y. Li, M. Shi, C. H. Huang. // *J. Am. Chem. Soc.* **V. 125** (2003), p. 7166
4. C. Pettinari, F. Marchetti, A. A. Drozdov et al. // *Inorg. Chim. Acta.* **V. 359** (2006) p. 4063

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-72-20088

e-mail: belousov@inorg.chem.msu.ru

БИС(АЛКИЛЬНЫЕ) КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca – УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ.

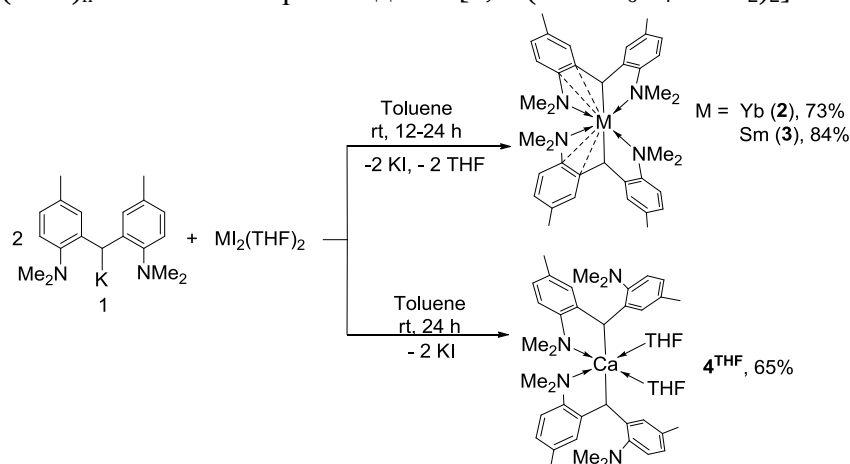
Д.М. Любов,^a Д.О. Христолюбов,^a А.В. Черкасов,^a А.А. Трифонов^{a,б}

a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ РАН)

б) Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

Алкильные комплексы редкоземельных металлов привлекают внимание в силу их уникальной реакционной способности. Они являются эффективными катализаторами полимеризации алкенов и диенов, способны активировать неактивные С-Н и связи, проявляют каталитическую активность в гидрофункционализации непредельных углеводородов. Несмотря на огромное количество известных к настоящему времени алкильных производных Ln(III), их аналоги в степени окисления +2 до сих пор остаются малоизученными. Известно, что двухвалентные Yb(II) и Sm(II) имеют аналогичные ионные радиусы с Ca и Sr и демонстрируют сходство в строении и реакционной способности их соединений. Однако, несмотря на распространенность, дешевизну и доступность щелочноземельных элементов, их алкильные комплексы также до сих пор остаются крайне редкими. Синтез новых типов алкильных комплексов редко- и щелочноземельных металлов, изучение их реакционной способности и каталитической активности является актуальной задачей.

В нашей работе в качестве σ -связанного алкильного лиганда нами было предложено использовать 2,2'-метиленбис(N,N,4-триметиланилин) [2,2'-(4-MeC₆H₄-NMe₂)₂]CH₂. Бис(алкильные) комплексы {[2,2'-(4-MeC₆H₄-NMe₂)₂]CH}₂M (M = Yb(II) (2), Sm(II) (3) и Ca (4)) были получены по обменным реакциям соответствующих иодидов MI₂(THF)_n с калиевым производным [2,2'-(4-MeC₆H₄-NMe₂)₂]CHK (1).



Показано, что бис(алкильные) комплексы 2–4 являются универсальными катализаторами межмолекулярного образования связей углерод-гетероэлемент. Они продемонстрировали высокую эффективность в широком ряде межмолекулярных реакций гидрофосфинирования, гидротииолирования, гитросилилирования, гидроаминирования алкенов и ацетиленов, позволяя получать продукты

присоединения связей E-H (E = N, Si, P, S) по кратным связям углерод-углерод с высокой хемо- и региоселективностью. Более того, с использованием **2** и **4** впервые на комплексах Ln(II) и Ca осуществлено каталитическое селективное образование связей C-C – комплексы **2** и **4** показали себя эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидроарилирования и гидробензилирования метил- и 2,6-диметилпиридинов соответственно.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 17-73-20262).

E-mail: luboffdm@rambler.ru; sold-art@mail.ru; trif@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АТЕ -КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ПЕРФТОРИРОВАННЫМ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

В.А. Ильичев,^a Л.И. Блинова,^{a,б} М.Н. Бочкарев^a

a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

б) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Перфторированные ароматические лиганды широко используются для дизайна комплексов лантаноидов, проявляющих интенсивную люминесценцию в ближнем ИК диапазоне. Увеличение эффективности люминесценции в этих соединениях происходит за счет исключения из структуры мультифононных тушителей – С-Н, N-Н и О-Н связей, обладающих высокой энергией колебаний. Более низкой энергией колебаний обладают С-О связи, однако, из-за их близкого расположения и большого количества в комплексах лантаноидов, содержащих С-О-Ln фрагмент, также происходит безызлучательная релаксация возбужденных 4f состояний. В данной работе нами было предложено использовать в качестве ИК-люминофоров *ate*-комплексы лантаноидов на основе перфторированного лиганда тиолятного типа – 2-меркаптобензотиазола (mbt^{F}). Целевые соединения получены по реакции, представленной на схеме 1, с высокими выходами.

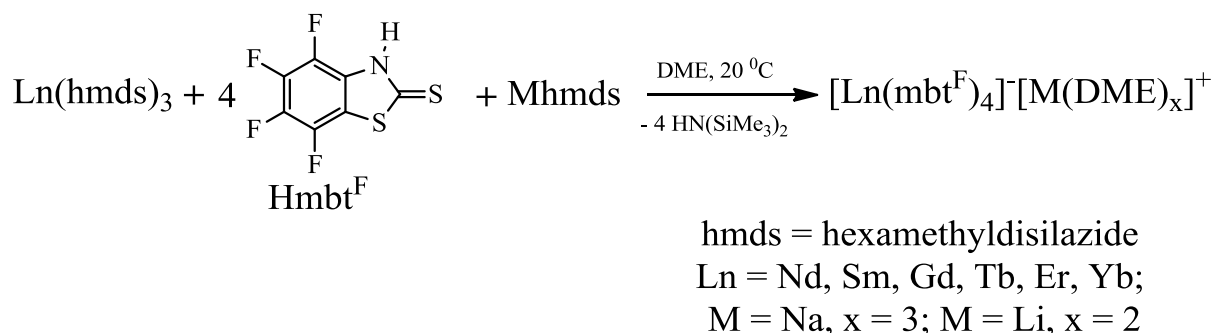


Схема 1.

Структура комплексов $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ установлена методом РСА для производных Nd, Sm и Tb. Во всех комплексах ион лантаноида хелатно координирован четырьмя плоскими mbt^{F} лигандами. Молекулярная структура и фрагмент упаковки тербиевого комплекса представлены на рис. 1.

Фотолюминесценция кристаллических соединений $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ (Ln = Nd, Er) и $[\text{Li}(\text{DME})_2][\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ исследована с применением времяразрешающих методов при возбуждении Nd:YAG лазером с длительностью импульса 5 нс и длиной волны 355 нм (рис. 2). Было установлено, что при $T = 298$ К времена жизни возбужденных состояний Er ($^4\text{I}_{13/2}$), Nd ($^4\text{F}_{3/2}$) и Yb ($^2\text{F}_{5/2}$) составляют 22.3, 4.3 и 26.5 мкс соответственно. Данные значения в среднем в два раза выше характерных времен жизни этих ионов в комплексах с аналогичными лигандами, но содержащими С-О-Ln фрагмент.

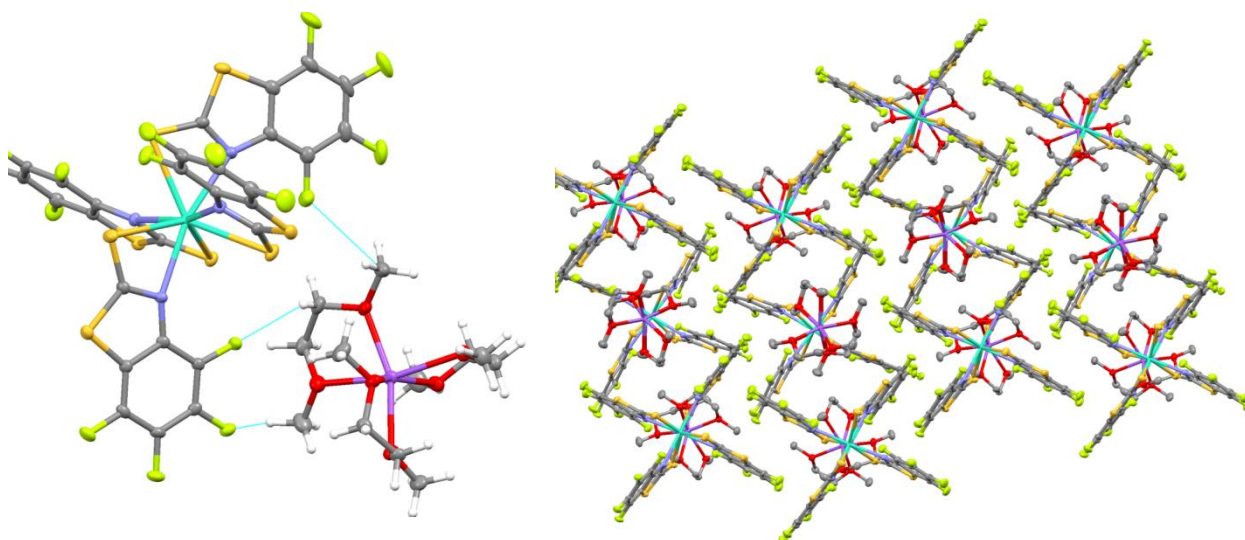


Рис. 1. Молекулярная структура (слева) и фрагмент кристаллической упаковки комплекса $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$

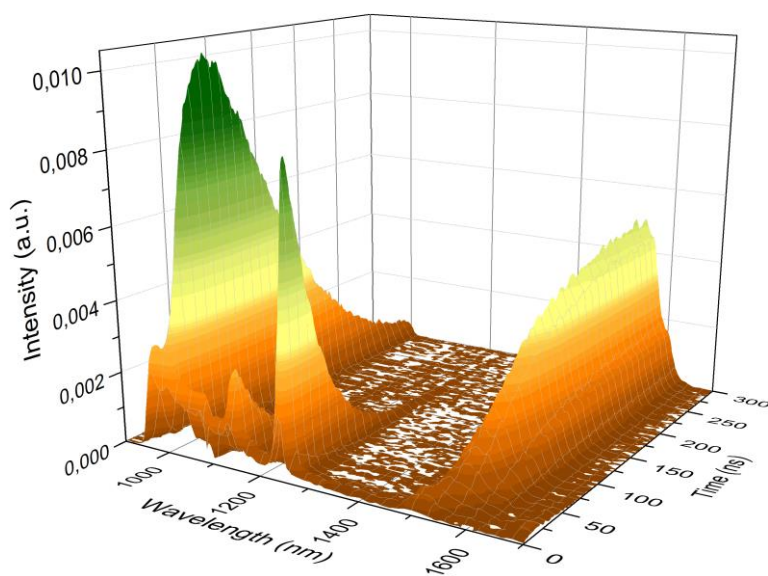


Рис. 2. Времяразрешенный спектр фотолюминесценции комплекса $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ при возбуждении лазером 355 нм.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности синтезированных соединений как эмиттеров в светоизлучающих устройствах и лазерах.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-03-00129 А.

e-mail: ilichev@iomc.ras.ru

Молекулярные d-f эмиттеры на основе гетерофункциональных политопных лигандов: особенности дизайна и фотофизических свойств

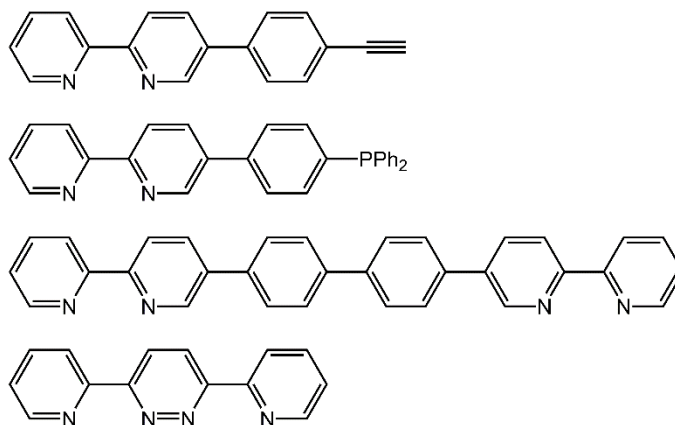
Е.В. Грачева, А.Ю. Гитлина, В.В. Хистяева, И.В. Соловьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Создание люминесцентных молекул, способных демонстрировать внутримолекулярную передачу энергии (частичную или полную), является одной из наиболее интересных и востребованных тенденций в координационной химии и фотонике переходных элементов и особенно в химии гетерометаллических d-f молекулярных ансамблей.

Ключевым фактором дизайна гетерометаллических молекулярных эмиттеров на основе полиядерных молекулярных ансамблей является выбор гетерофункционального полидентатного лиганда для соединения двух (или более) независимых металлоцентров. В некоторых случаях такой лиганд может играть роль независимого хромофора и делать возможным реализацию мультиполосного излучения индивидуальной молекулы.

В рамках настоящей работы рассмотрены эмиссионные комплексы Au(I), Pt(II), Ir(III), синтезированные на основе гетерофункциональных полидентатных лигандов, несущих бипиридиновую функцию (см. рисунок). Эти комплексы были использованы в роли «строительных блоков» для создания d-f эмиссионных молекулярных ансамблей, и, благодаря возможности реализации внутримолекулярного переноса энергии, продемонстрировали способность выступать в роли сенсibilizаторов эмиссии Ln(III).



Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10064 с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

e-mail: e.grachova@spbu.ru

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ В ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.М. Цымбаренко,^а И.А. Мартынова,^а Д.И. Гребенюк,^а А.А. Аносов,^б
Р.А. Гашигуллин,^б М.П. Кендин,^б А.А. Шевченко^б

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

б) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

Тонкопленочные функциональные РЗЭ-содержащие неорганические материалы находят самые широкие применения в электротехнике ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$), оптике (LnF_3), сенсорике (LnFeO_3 , LnNiO_3) и фотонике (NaYF_4). Широкий спектр химических составов таких материалов требует разработки простых, экономически эффективных, легко масштабируемых и универсальных методов нанесения тонких пленок. В настоящее время химические методы нанесения из газовой фазы (MOCVD) и из растворов (MOCSD) координационных соединений являются наиболее перспективными и универсальными.

Метод MOCSD позволяет легко и точно контролировать стехиометрический состав тонких пленок, что особенно важно при нанесении пленок со сложным катионным составом. Для нанесения РЗЭ-содержащих тонких пленок методом MOCSD необходимо разработать их исходные координационные соединения, которые должны хорошо растворяться в спиртах, при упаривании растворов образовывать вязкие гели и разлагаться в интервале температур 300-600°C с образованием целевых фаз.

В настоящей работе в качестве таких соединений рассматриваются карбоксилаты РЗЭ (лактаты, пивалаты, изовалераты, пропионаты, трифторацетаты и пентафторпропионаты) и разнолигандные комплексы на их основе с дополнительными нейтральными донорными лигандами (полиглинами и полиаминами). Однородно- и смешаннолигандные комплексы синтезированы в водных или безводных условиях с высоким выходом и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракцией и рентгеноструктурным анализом. Их термическое поведение исследовано методом ТГА.

Установлено, что карбоксилаты РЗЭ в зависимости от радиуса центрального иона, разветвленности анионного лиганда и наличия/отсутствия нейтрального лигандов демонстрируют соединения со слоистым, полимерным цепочечным и островным би- или мооядерным мотивом кристаллической структуры.

Показано, что взаимодействие карбоксилатов РЗЭ с алифатическими N-донорными лигандами, например диэтилентриамином, происходит либо с образованием устойчивых разнолигандных комплексов, либо с образованием гидроксогоелей. Квантово-химические расчеты и дальнейший синтез показывают, что для нефторированных карбоксилатов РЗЭ гидролиз наиболее выгоден для легких РЗЭ и приводит к образованию шестиядерных комплексов $[\text{Ln}_6(\text{OH})_8\text{O}_x(\text{Carb})_{10-2x}]$ как промежуточных продуктов гидролиза.

Выбор оптимальных анионных и нейтральных лигандов позволяет повысить растворимость исходных соединений металлов, контролировать процесс гидролиза и снижать температуру разложения до 400–600 °С.

Разработанные нами координационные соединения и приготовленные на их основе растворы использованы для нанесения методом МОСД тонких пленок Y_2O_3 , $LaLuO_3$, $LaAlO_3$, $LaNiO_3$, LaF_3 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и $NaYF_4$: Tm, Yb, $NaYF_4$: Er, Yb. Последние две группы пленок проявляют интенсивную up-конверсию при возбуждении ИК-лазером.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-03-00923). Квантово-химические расчеты выполнены с использованием ресурсов Суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В.Ломоносова.

e-mail: tsymbarenko@gmail.com

РАЗНООБРАЗИЕ ТИПОВ КООРДИНАЦИИ В *o*-ХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНОИДОВ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.А. Пушкаревский,^{а,б} Д.К. Сеница,^{а,б} Т.С. Сухих,^{а,б} С.Н. Конченко^{а,б}

а) ИИХ СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск

б) Факультет естественных наук НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск

Комплексы металлов с редокс-активными *o*-бензохиноновыми лигандами потенциально способны обладать магнитным упорядочением и проявлять свойства молекулярных магнетиков, в них возможны электронные и магнитные взаимодействия между металлоцентром и лигандами, приводящие, в частности, к возникновению редокс-изомерии. В противовес хорошо изученным комплексам *o*-хиноновых лигандов с элементами главных групп и переходными металлами, комплексы с электроположительными металлами, такими как лантаноиды и щелочноземельные металлы, малоизвестны. Необходимо более подробное изучение методов получения, строения, реакционной способности и окислительно-восстановительных свойств таких комплексов.

В данной работе обсуждается синтез, разнообразие молекулярных структур и реакционные особенности комплексов самария, европия и иттербия (в степени окисления 2+ и 3+), а также щелочноземельных металлов (ЩЗМ, Mg—Ba) с 3,6-ди-*m*-бутил-*o*-бензохиноновым (DBBQ) и 9,10-фенантренхиноновым (PhenQ) лигандами. Ранее мы установили, что в реакциях лантаноценов $\text{LnCr}^{*2}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) с DBBQ происходит восстановление последнего до катехолатного (Cat) состояния как за счёт окисления иона лантаноида, так и за счёт окисления Cr^{*-} лиганда. При этом образуются комплексы различного строения: биядерные $[(\text{LnCr}^{*})(\mu\text{-DBBCat})]_2$ для самария и иттербия, но трёхъядерный для европия, $[(\text{EuCr}^{*})(\text{Eu}(\text{THF}))_2(\mu_3\text{-DBBCat})_2(\mu\text{-DBBCat})]$, причём последний комплекс содержит в одной молекуле ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} . Мы связывали наблюдаемые различия с разным восстановительным потенциалом лантаноценов, а также влиянием объёмного лиганда DBBQ. В настоящей работе было показано, что PhenQ проявляет отличную от DBBQ реакционную способность. Лантаноцены также восстанавливают его до катехолатного состояния, однако не во всех случаях в восстановлении участвует лиганд Cr^{*-} . В частности, для иттербия был получен семихиноновый комплекс $[\text{YbCr}^{*2}(\text{PhenSQ})]$ (рис. 1а), в котором металл находится в степени окисления 3+ с сохранением обоих лигандов Cr^{*} . В реакциях с самароценом обнаружена зависимость от концентрации реагентов, позволяющая получать комплексы с разным соотношением металл-лиганд: $[(\text{SmCr}^{*2})_2(\mu\text{-PhenCat})]$, $[(\text{SmCr}^{*})_2(\text{SmCr}^{*2})(\mu_3\text{-PhenCat})_2]$ и $[\text{SmCr}^{*2}(\text{THF})_2][(\text{SmCr}^{*})(\text{SmCr}^{*2})(\mu\text{-PhenCat})_2]$ (рис. 1б–д). Обнаруженная зависимость от концентрации реагентов и структурные данные позволяют предполагать, что образование полиядерных комплексов лантаноидов протекает через последовательное присоединение хиноновых и металлоценовых фрагментов.

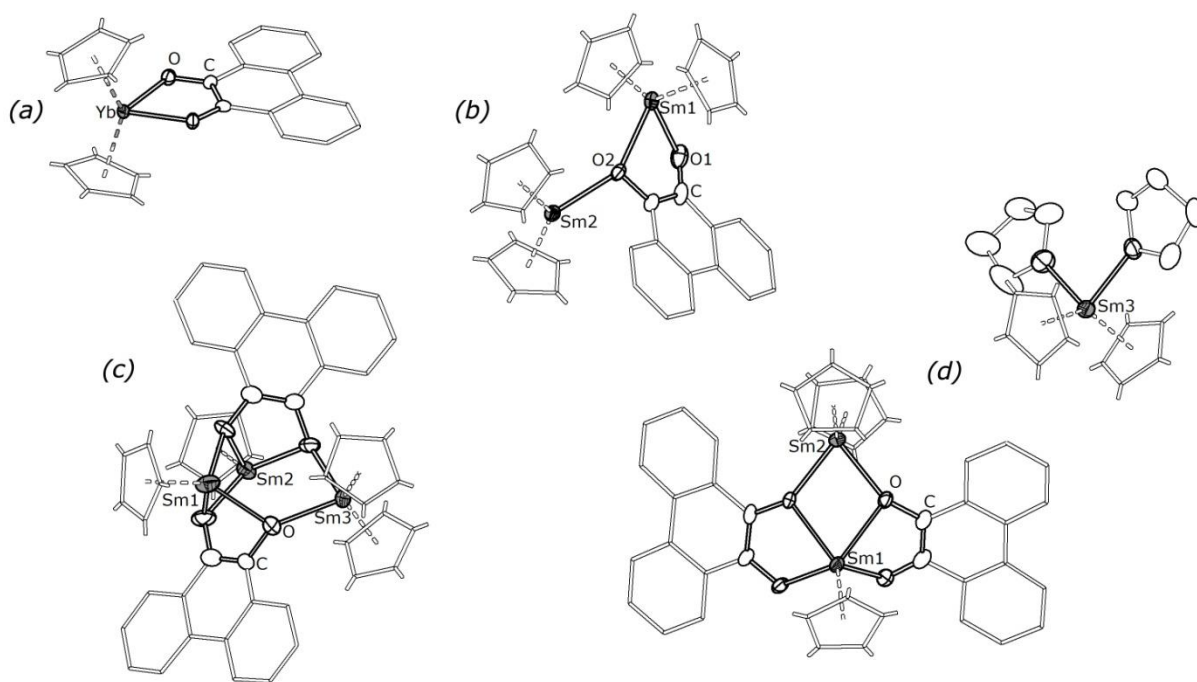


Рис. 1. Структурные формулы комплексов по данным РСА; лиганды показаны в упрощённом виде

Комплексы с некоторыми ЦЗМ могут считаться аналогами комплексов лантаноидов, близких по ионному радиусу. Мы определили строение катехолатных комплексов магния (получен ранее), кальция, стронция и бария. Взаимодействие металлов или металлоценов $\text{M}(\text{Cr}^*)_2(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}—\text{Ba}$) с DBVQ в ТГФ приводит к образованию одинаковых продуктов, причём в случае металлоценов оба лиганда Cr^* окисляются и уходят в процессе реакции. Структуры получаемых комплексов зависят как от размеров катиона металла, так и от количества ТГФ в координационной сфере. Ранее были известны биядерные комплексы магния, подобные таковым для самария и иттербия, $[\text{Mg}(\text{L})_2(\mu\text{-DBVCat})_2]_2$ ($\text{L} = \text{пиридин, ТГФ}$). Более тяжёлые ЦЗМ образуют более конденсированные комплексы. Кальций и стронций, подобно европию, образуют треугольные 3-ядерные комплексы $[\text{M}_3(\mu_3\text{-DBVCat})_2(\mu\text{-DBVCat})(\text{THF})_6]$, кристаллизующиеся непосредственно из растворов в ТГФ. При уменьшении концентрации ТГФ, а также в случае бария образуются необычные 4-ядерные комплексы: $[\text{Ca}_4(\mu_3\text{-DBVCat})_4(\text{THF})_4]$ и $[\text{Ba}_4(\mu_3\text{-DBVCat})_4(\text{THF})_6]$. Таким образом, относительная лабильность ТГФ в координационной сфере даёт возможность образоваться комплексам с разной стехиометрией и геометрией металлоцентров в зависимости от условий процесса.

Благодарности: Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект № 16-13-10294).
e-mail: nikolay@niic.nsc.ru

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФТОРИДОВ ЛАНТАНА И СКАНДИЯ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДНЫЙ РАСТВОР – ГАЗООБРАЗНЫЙ РЕАГЕНТ

Л.Б. Гулина, В.Е. Гуренко, И.А. Козинцев, Л.И. Кукло, А.А. Лобинский, В.П. Толстой

Институт Химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет

Проведение химических реакций и кристаллизации в условиях синтеза на границе раздела водный раствор – газообразный реагент обеспечивает получение нанокристаллов с морфологией, которая не может быть достигнута другими методами препаративной химии [1]. Такие кристаллы часто обладают уникальными свойствами, обеспеченными морфологией. Ранее это было продемонстрировано на примере синтеза на границе раздела раствор LaCl_3 – газ (HF) 2D нанокристаллов фторида лантана, исследование которых методом ЯМР – спектроскопии показало в температурном интервале до 875 К наиболее высокую подвижность ионов фтора среди материалов со структурой тисонита [2].

В настоящем сообщении рассматриваются особенности кристаллизации фторида скандия на границе раздела водный раствор соли скандия (ScCl_3 или $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$) – газообразный реагент (HF), а также двойного фторида $\text{Sc}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, где $0.0 \leq x \leq 0.2$ на границе раздела водный раствор смеси солей (LaCl_3 , ScCl_3) – газообразный реагент (HF). При изучении условий протекания данных процессов экспериментально варьировали широкий круг параметров синтеза, включая концентрацию и pH растворов реагентов, их состав, время обработки и т.д. Исследование синтезированных нанокристаллов проводили методами оптической микроскопии, масс-спектрометрии, рентгеновской дифракции, терморентгенографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-Фурье и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Полученные экспериментальные результаты дали возможность впервые найти условия кристаллизации фторидов ScF_3 и $\text{Sc}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ с 1D морфологией наностержней, которые образуют своеобразные упорядоченные массивы, а также нано- и микротрубок.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-13-10223 с использованием ресурсов центров СПбГУ: «Нанотехнологии», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности».

Литература:

- [1] L.B. Gulina, V.P. Tolstoy, I.A. Kasatkin, Y.V. Petrov // *J. Fluorine Chem.* 180 (2015) 117-121.
- [2] L.B. Gulina, M. Schäfer, A.F. Privalov, V.P. Tolstoy, I.V. Murin // *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 234702

e-mail: l.gulina@spbu.ru

ПЕРВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ LN(III)-V(IV) НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ЗАМЕЩЕННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е.С. Бажина,^a Г.Г. Александров,^a М.А. Кискин,^a А.А. Корлюков,^b Н.Н. Ефимов,^a
А.С. Богомяков,^b А.А. Сидоров,^a И.Л. Еременко^a

*а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва,
Россия*

*б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва,
Россия*

в) Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Дизайн гетерометаллических комплексов 3d-4f элементов является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей координационной химии благодаря возможности создания новых веществ и материалов с практически полезными физико-химическими характеристиками, например, фотолюминесцентной активностью и необычным магнитным поведением. Одним из подходов к синтезу таких соединений является использование устойчивых «блоков» – моноядерных комплексов 3d-элементов с органическими лигандами, содержащих свободные для координации функциональные группы, способные связывать эти блоки с ионами 4f-металлов.

В настоящей работе на примере оксованадия(IV) показаны возможности конструирования 3d-4f соединений на основе анионов замещенного аналога малоновой (H_2mal) – циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cbdc), образующей с атомом V^{IV} устойчивые бис-хелатные анионные блоки $[VO(cbdc)_2(H_2O)]^{2-}$. Установлено, что в зависимости от природы редкоземельного металла образуется соединения трех структурных типов: (1) – координационные 1D полимеры $\{[Ln(VO)(cbdc)_2(H_2O)_7] \cdot \frac{1}{2}[VO(cbdc)_2]\}_n$ ($Ln = La, Ce$), (2) – ионные 3D полимеры $\{[KLn(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_9] \cdot 3.5H_2O\}_n$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$), образованные гетерометаллическими трехъядерными фрагментами $\{Ln(VO)_2\}$, и (3) – молекулярные комплексы $[KLn(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_{11}] \cdot 2H_2O$ ($Ln = Er, Tm, Yb, Lu$ и Y), содержащие гетерометаллические биядерные фрагменты $\{Ln(VO)\}$.

Исследование магнитных свойств полученных соединений показало, что во всех трех типах соединений отсутствуют обменные взаимодействия между ионами V^{IV} . В случае комплекса $Gd^{III}-V^{IV}$ в трехъядерном фрагменте $\{V-Gd-V\}$ реализуются ферромагнитные и антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами V^{IV} и Gd^{III} ($J_{V1Gd} = +1.19 \text{ см}^{-1}$, $J_{V2Gd} = -0.27 \text{ см}^{-1}$). Комплекс $Yb^{III}-V^{IV}$ проявляет свойства молекулярного магнетика (SMM), величина Δ_{eff}/k_B составляет 26 К, время релаксации – $4.8 \cdot 10^{-7} \text{ с}$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-3514.2017.3) и Российского научного фонда (проект №16-13-10537).

e-mail: evgenia-VO@mail.ru

Органофосфатные и органофосфиновые комплексы РЗЭ. Синтез, строение и применение в экстракции лантанидов.

М.Е. Миняев,^a А.Н. Тавторкин,^a С.А. Корчагина,^a П.В. Ивченко,^{a,б} А.А. Виноградов,^a И.Э. Нифантьев,^{a,б} А.В. Чураков^б

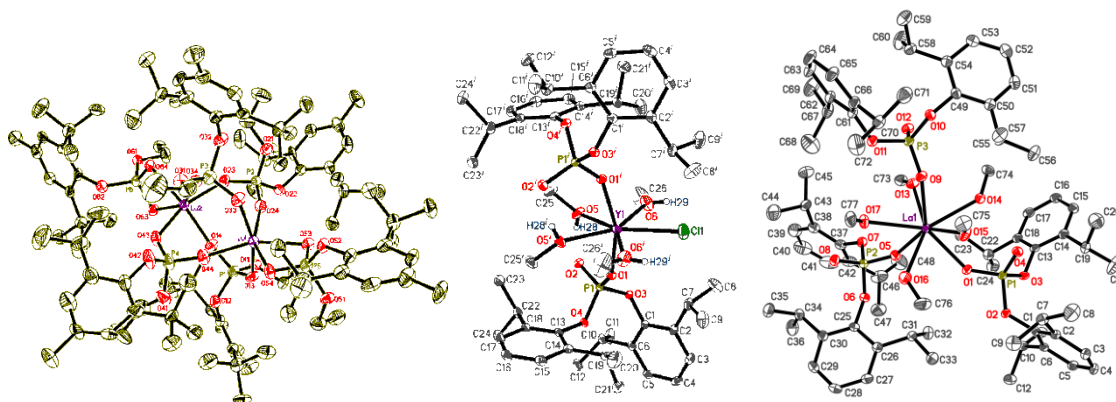
а) 119991, Москва, Ленинский просп., д. 29, стр. 2, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук.

б) 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет.

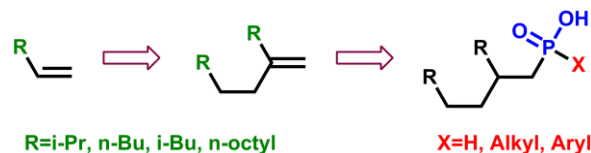
в) 119991, Москва, Ленинский просп. д. 31, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.

Трис-(диалкил/диарилфосфатные) комплексы РЗЭ, $[(RO)_2POO]_3Ln$, успешно применяются как синтетические предшественники перспективных каталитических систем для полимеризации сопряженных диенов, лактидов [1, 2], а также полярных мономеров. При этом ранее кристаллическое строение органофосфатов РЗЭ, содержащих анион $[(RO)_2POO]^-$ ($R=Ar$ или $Alkyl$), практически не было исследовано, а немногочисленные изученные соединения представляли собой малорастворимые координационные полимеры, двух- и трёхъядерные комплексы.

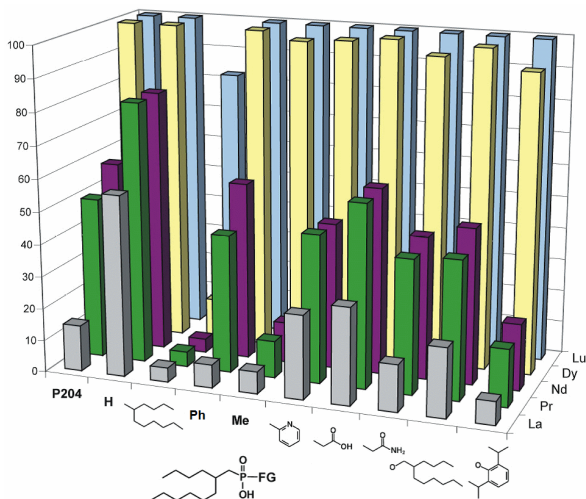
Исследования нашей группы существенно расширили круг дизамещенных фосфатных лигандов $[(R^1O)(R^2O)POO]^-$ ($R^1=Ar$, $R^2=Ar$ или $Alkyl$). Варьирование заместителей R^1 и R^2 позволило синтезировать не только биядерные (см., например, [1]), но и мооядерные трис-фосфатные комплексы РЗЭ простой обменной реакцией соли щелочного металла $M^+[(R^1O)(R^2O)POO]^-$ с $LnX_3(H_2O)_n$ ($X=Cl, NO_3$; $n=6, 7$) в соотношении 3:1 в воде или метаноле. Представители не описанного ранее класса бис(диалкил/диарилфосфатных) производных РЗЭ были синтезированы с использованием бис(2,6-дизопропилфенил)фосфатного лиганда ($R^1, R^2=2,6-iPr_2C_6H_3$) [3] в виде мооядерных комплексов типа $[(2,6-iPr_2C_6H_3)_2POO]_2LnX$ ($X=Cl, NO_3$) [4]. Синтез и структурные особенности строения в кристалле различных типов и изоструктурных серий бис- и трис-диарилфосфатных комплексов РЗЭ будут представлены в докладе.



Исходя из винилиденовых димеров α -олефинов $RCH_2CH_2C(R)=CH_2$ [5] в нашей лаборатории разработан эффективный метод синтеза моно- и диалкил(алкиларил)фосфиновых кислот [6], являющихся перспективными экстрагентами РЗЭ.



Проведено сравнительное исследование экстракционной способности моно- и дизамещенных фосфиновых и фосфоновых кислот и используемого в промышленности экстрагента P204. Отдельные кислоты продемонстрировали уникальные экстракционные свойства по отношению к различным группам РЗЭ [6]. В докладе будут представлены данные по исследованиям экстракционной способности кислот, а также зависимость эффективности извлечения РЗЭ от строения кислоты $RCH_2CH_2CH(R)CH_2P(X)OOH$.



Эффективность извлечения РЗЭ (%) для отдельных представителей фосфиновых и фосфоновых кислот.

Благодарности: Авторы благодарны Российскому научному фонду (гранты №17-13-01357 и №15-13-00053) за финансовую поддержку.

e-mail: mminyaev@mail.ru

Литература:

1. I.E. Nifant'ev, A.N. Tavgorkin, A.V. Shlyahin, S.A. Korchagina, I.F. Gavrilenko, N.N. Glebova, A.V. Churakov, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1123-1230. DOI: 10.1039/c2dt31505j
2. I.E. Nifant'ev, A.N. Tavgorkin, S.A. Korchagina, I.F. Gavrilenko, N.N. Glebova, N.N. Kostitsyna, V.A. Yakovlev, G.N. Bondarenko, M.P. Filatova, *Appl. Catal. Gen.*, 2014, **478**, 219-227. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.04.007
3. M.E. Minyaev, I.E. Nifant'ev, A.N. Tavgorkin, S.A. Korchagina, Sh.Sh. Zeynalova, *Acta Cryst.*, 2015 **E71**, 443-446. DOI: 10.1107/S2056989015005563
4. M.E. Minyaev, I.E. Nifant'ev, A.N. Tavgorkin, S.A. Korchagina, Sh.Sh. Zeynalova, I.V. Ananyev, A.V. Churakov, *Acta Cryst.*, 2017, **C73**, 820-827. DOI: 10.1107/S2053229617012979
5. I.E. Nifant'ev, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov, P.V. Ivchenko, *Catalysis Commun.*, 2016, **79**, 6-10. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.02.013
6. I.E. Nifant'ev, M.E. Minyaev, A.N. Tavgorkin, A.A. Vinogradov, P.V. Ivchenko, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 24122-24128. DOI: 10.1039/c7ra03770h

ФОРМА И РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ БИФОСФОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.В. Галанцев, А.И. Львовский, Д.В. Дробот

ООО «Фармконтракт»

В работе представлены результаты исследования кристаллических частиц бисфосфонатов лантана, празеодима, неодима, европия и гадолиния. Дано краткое описание областей применения и способа синтеза этих соединений. Форма и ориентировочные габаритные размеры частиц получены методом оптической микроскопии. Распределение по размерам частиц в спиртовой суспензии определено методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц LS 13320 (Beckman-Coulter, USA). Обсуждаются некоторые особенности распределения по размерам частиц, имеющих столбчатую форму. Дано компактное описание теории лазерной дифракции и конструкции лазерного анализатора LS 13320. Показано, что анализатор LS 13320 представляет собой современный, надёжный, удобный инструмент для оперативного получения достоверных и воспроизводимых данных по распределению частиц по размерам, в том числе, форма которых сильно отличается от сферы. Показано, также, что для корректной интерпретации результатов метода лазерной дифракции, целесообразно применение оптической микроскопии.

**ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ
МОЛОДЕЖНОЙ СЕКЦИИ**

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ ТРИС-β-ДИКЕТОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.В. Шурыгин, В.В. Короченцев, В.И. Вовна

Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, Россия

Координационная ненасыщенность трис-β-дикетонатов лантанидов определяет широкое использование их аддуктов (с общей формулой $\text{Ln}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3 \cdot \text{L}$) с нейтральными лигандами (L) 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-дипиридил (Dipy), трифенилфосфиноксид (ТРРО) и гексаметилфосфортриамид (НМРА) в перспективных технологических областях для разработки люминофоров, био-маркеров, антиоксидантов [1]. Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства.

В настоящей работе методами фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности исследована электронная структура аддуктов $\text{Eu}(\beta)_3 \cdot \text{L}$, где $\beta = \text{Acac}, \text{Nfac}, \text{NO}_3$; $\text{L} = \text{Phen}, \text{ТРРО}, \text{НМРА}$. Фотоэлектронные спектры паров получены на спектрометре ЭС-3201 с прямой системой ввода образца, с полусферическим электростатическим анализатором и монохроматическим источником излучения HeI (21,2 эВ). Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ).

Квантово-химические расчеты выполнены в приближении теории функционала плотности (DFT/TDDFT) с использованием программы FireFly 8.1.0. Для расчетов применялся гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP. Для атомов Eu и Nd выбран базисный набор с добавлением эффективного квази-релятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne. Для остальных атомов использован полноэлектронный базисный набор 6-311G*.

В результате исследования была показана применимость выбранного расчетного метода к интерпретации фотоэлектронных спектров с хорошим согласованием, проведен анализ и выявлены особенности электронных эффектов аддуктообразования [2]. Обнаружено наличие поляризации Phen, что вызывает увеличение положительного заряда на металле, и наличие ион-дипольного взаимодействия хелатного комплекса с Phen. Выявлен механизм поглощения с последующей люминесценцией в аддуктах трис-β-дикетонатных комплексах Eu [3].

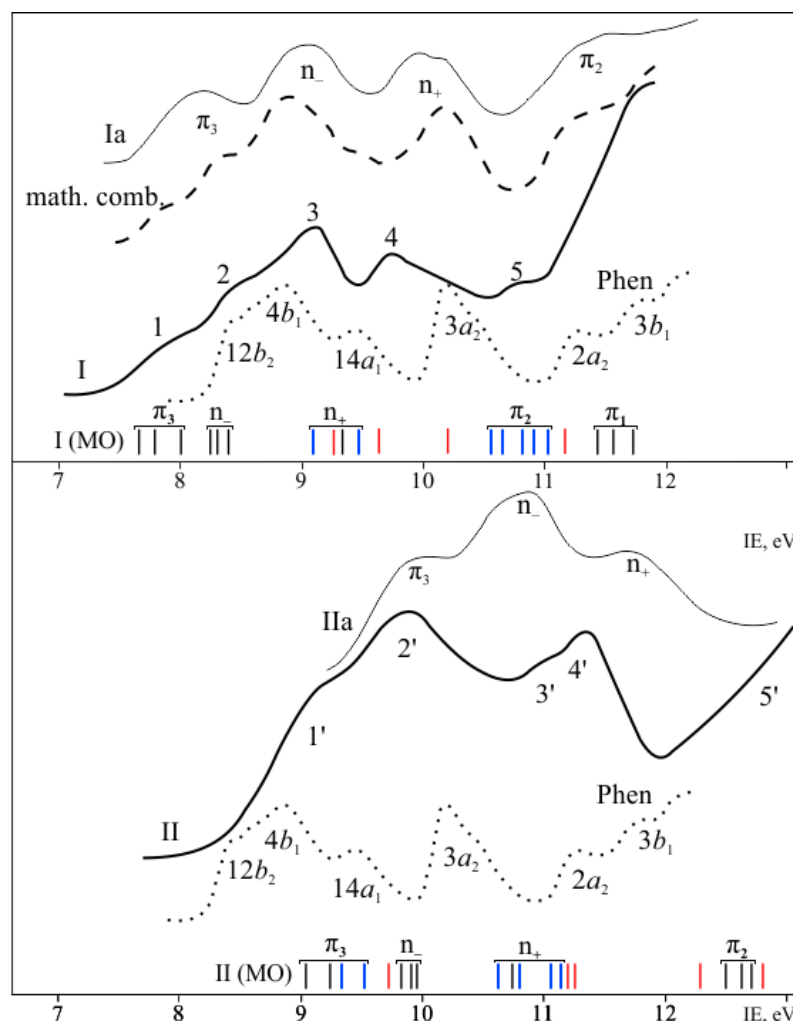


Рис. 1. УФЭ спектры аддуктов (толстая линия), трис-хелатов (тонкая линия), Phen (пунктир) и расчетные энергии орбиталей Кона-Шема аддуктов

Исследованы нитраты Eu(III), Nd(III) с 1,10-фенантролином и гексафторацетонаты Eu с 2TPPO (трифенилфосфиноксид) и 2НМРА (гексаметилтриамидофосфат). Полученные данные позволяют показать усиление антенного эффекта при присоединении дополнительных лигандов к трис- β -дикетонатным комплексам.

1. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Shurygin A.V. / Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Т.64. – В.8. – Р.1701-1712
2. Shurygin A.V., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Vovna V.I. / Journal Of Structural Chemistry. – 2017. – Т.58. – В.6. – Р.1112-1119
3. Shurygin A.V., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Mirochnik A.G., Kalinovskaya I.V., Vovna V.I. / Journal of Molecular Structure. – 2018. – В.1155. – Р.133-142

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/ПЧ Дальневосточного федерального университета.

e-mail: shurygin.av@dvfu.ru, vovna.vi@dvfu.ru

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ d-f- ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ МЕТОДАМИ DFT И TDDFT

С.О. Славова, В.В. Сизов, И.В. Соловьев, Е.В. Грачева

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский пр. 26, 198504 Санкт-Петербург, Россия*

Гетерометаллические молекулярные ансамбли, основанные на комбинации d- и f-блоков, являются перспективным классом координационных соединений. Эти комплексы могут выступать как эффективные люминофоры, демонстрируя эмиссию в видимой и/или ближней инфракрасной областях. Целенаправленная оптимизация люминесцентных свойств такого рода объектов требует как детального понимания функций «строительных блоков» в них, так и механизма переноса энергии и природы возбужденных состояний всей системы в целом.

В настоящей работе выполнено вычислительное исследование d-f гетерометаллических люминесцентных ансамблей, состоящих из Au(I) и Ln(III) «блоков», соединенных посредством политопного лиганда с бипиридилльной функцией (Рис.1).

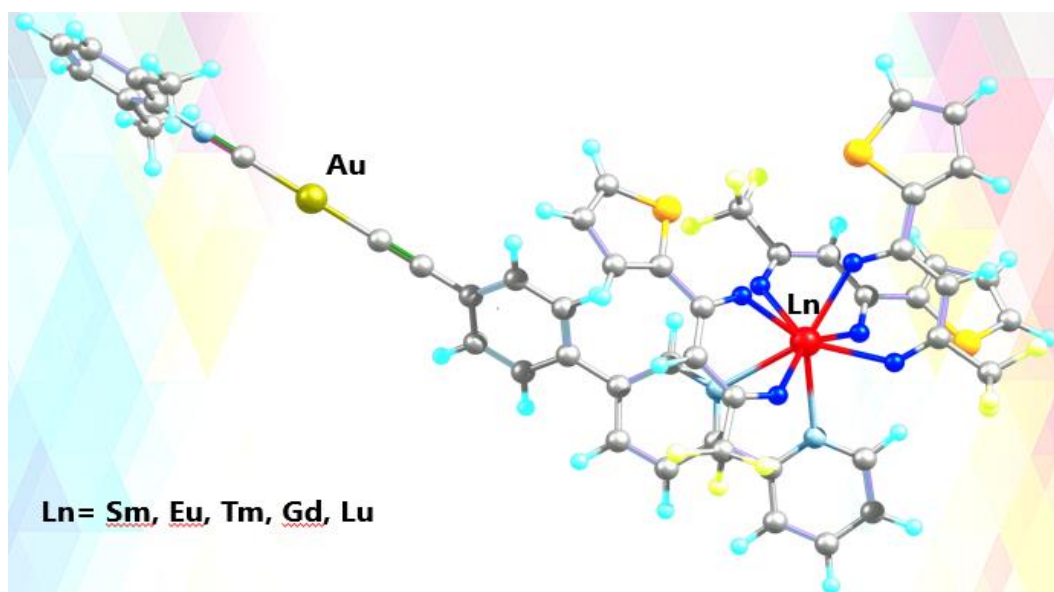


Рисунок 1. Структура d-f гетерометаллических ансамблей с «золотым» d-блоком.

Были проведены квантовохимические расчеты для получения структурных и энергетических свойств d-f гетерометаллических ансамблей и для описания природы потенциально излучающих электронно-возбужденных состояний. Стратегия заключалась в том, что DFT расчеты проводились сначала для свободных лигандов (личных лигандов Au(I) и Ln(III) и мостикового лиганда), изолированных d- и f-блоков, а затем для полной d-f гетерометаллической системы. Достоверность вычислительного описания электронной структуры была дополнительно подтверждена расчетами TDDFT и сравнением рассчитанных электронных спектров поглощения с экспериментальными. Результаты расчетов были проанализированы с использованием формализма натуральных орбиталей перехода (NTO). На основании полученных

данных были построены энергетические уровни возбужденных состояний для исследуемых систем, которые позволяют сформулировать возможные механизмы процесса энергии в них.

Результаты проведенных исследований обеспечивают теоретическую основу для целенаправленного проектирования люминесцентных d-f гетерометаллических ансамблей с желаемыми свойствами.

Благодарности: Исследования были проведены с использованием ресурсов Научного парка СПбГУ «Вычислительный центр СПбГУ» (<http://cc.spbu.ru/>). Работа поддержана грантом Российского научного фонда (16-13-10064).

e-mail: st013629@student.spbu.ru

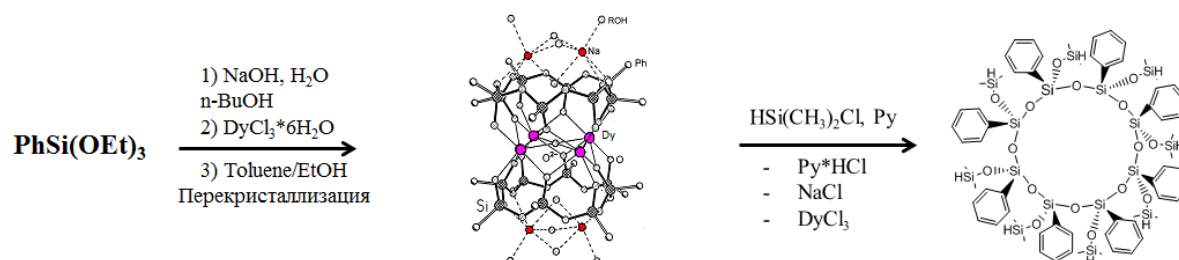
Dy-,Na-фенилсилоксан – уникальный прекурсор получения восьмизвенных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов

Ю.С. Высочинская,^{а,б} А.А. Анисимов,^а О.И. Щеголихина,^а А.М. Музафаров^{а,б}

*а) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)*

*б) Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)*

Создание супрамолекулярных систем нового поколения – важная задача современной химии. При этом, одной из основных проблем является получение полифункциональный матриц-прекурсоров. Функциональные макроциклические силсесквиоксаны – уникальные матрицы, синтезируемые с высокими выходами и имеющие четко заданную структуру.¹ Геометрию и размер силоксанового остова определяет строение органоциклосилоксанового прекурсора, в частности природа металла. Продолжая наши исследования в данной работе нами был синтезирован новый *цис*-окта[(диметилсилокси)фенил]циклооктасилсесквиоксан. Стоит отметить, что восьмизвенные органоциклосилсесквиоксаны невозможно получить классическими методами кремнийорганической химии. Данный макроцикл возможно синтезировать только из органоциклосилоксана, содержащего ионы лантаноидов. Так, *цис*-окта[(диметилсилокси)фенил]циклооктасилсесквиоксан был синтезирован из полиэдрического Dy-,Na-фенилсилоксана по схеме:



Синтезированный силсесквиоксанный макроцикл представляет интерес как полифункциональный прекурсор получения амфифильных «Янус» структур с четко определенной структурой. *Цис*-окта[(диметилсилокси)фенил]циклооктасилсесквиоксан был полностью охарактеризован методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Благодарности: Российскому Научному Фонду (грант РНФ № 14-23-00231)

e-mail: vysochinskaja@yandex.ru

Литература:

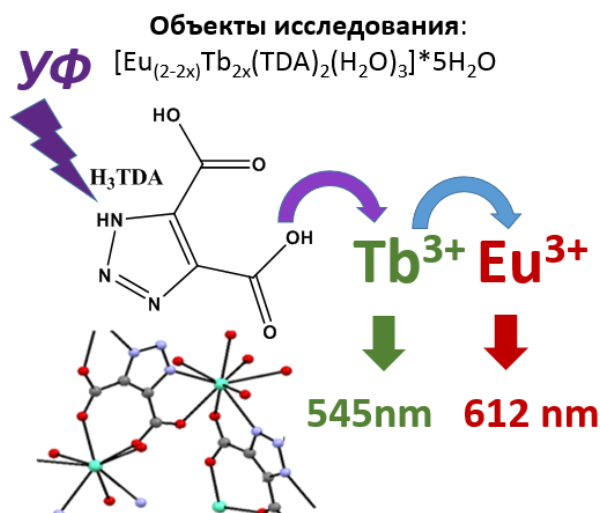
¹ А. А. Анисимов, Ю. Н. Кононевич, М. И. Бузин, А. С. Перегудов, О.И. Щеголихина, А. М. Музафаров «Удобный метод синтеза новых Si-H и Si-Vinyl функциональных стереоспецифичных 8-, 12- и 24-членных циклосилоксанов» Макрогетероциклы, **2016**, 9(4), 442-452.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ H_2O В D_2O И АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.Е. Гончаренко, А.М. Лунёв, М.Н. Андреев, Ю.А. Белоусов

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

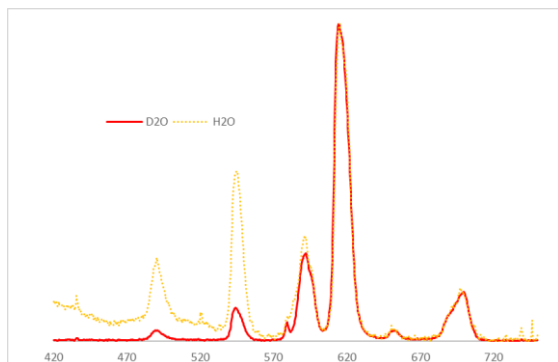
Каркасные координационные полимеры («MOF») в последние годы находятся в фокусе внимания химиков. В структуре MOF содержатся объемные полости, способные удерживать молекулы "гостей". Это обуславливает возможность применения MOF в катализе, в разделении и хранении газов, а также в сенсорике. MOF на основе соединений лантанидов особенно интересны благодаря уникальным люминесцентным свойствам этих элементов. Селективная сорбция MOF молекулы-гостя может приводить к появлению сенсорного люминесцентного отклика. Некоторые описанные в литературе [1] MOF на основе смешаннометаллических систем, демонстрируют пример сенсibilизации люминесценции одного лантанида другим. Изменение эффективности такой сенсibilизации приведёт к изменению соотношения интенсивностей люминесценции двух лантанидов, что можно использовать в качестве сенсорного отклика. Недавно было опубликовано сообщение о люминесцентном сенсоре на основе смешанных комплексов тербия и европия со структурой MOF для определения примеси H_2O в D_2O и органических растворителях [2].



Объекты исследования и принцип работы сенсорного материала

Цель нашей работы — синтез и исследование смешаннометаллических комплексов европия и тербия с 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой H_3TDA , а также создание сенсорного материала на базе полученных соединений. Комплексы кристаллизуются в гидротермальных условиях исходя из солей лантанидов, лиганда и щелочи при 160°C в течение 48 часов. Образцы были охарактеризованы с помощью РФА, ДТА, ИК-, РФЛА и люминесцентной спектроскопии. РФА показал, что все полученные соединения кристалличны и изоструктурны описанному в литературе комплексу европия $[\text{Eu}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3] со структурой MOF.

В спектрах люминесценции смешаннометаллических производных присутствуют полосы переходов как Eu^{3+} , так и Tb^{3+} . Тем не менее, зависимость интенсивности люминесценции тербия от его мольной доли носит нелинейный (экспоненциальный) характер, и даже при содержании Eu^{3+} в 2% интенсивность пиков последнего сравнима с таковой для Tb^{3+} . Это подтверждает наличие в системе переноса энергии по схеме $\text{TDA}^{3-} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Для изучения сенсорных свойств был выбран образец, содержащий 10% европия и 90% тербия, так как именно при этом соотношении лантанидов достигается равная интегральная интенсивность люминесценции.



Спектры люминесценции образцов, содержащих молекулы D_2O и H_2O в полостях каркаса

Высушивание при $\sim 250^\circ\text{C}$ в вакууме образца для полного удаления молекул воды из внешней сферы и опустошения полостей каркаса комплекса приводит к смене цвета люминесценции с желто-оранжевого на красный и усилению люминесценции. Введение в полости каркаса высушенного вещества молекул различных растворителей (EtOH , CHCl_3 , Py , CH_2Cl_2 , Et_2O , CH_3CN) не приводит к изменению цвета свечения. Из спектров люминесценции этих образцов следует, что введенные в полости молекулы растворителей незначительно тушат люминесценцию европия. При введении в каркас комплекса молекул D_2O цвет люминесценции меняется на ярко-красный, в то время как пропитанные H_2O образцы люминесцируют жёлтым цветом. Причиной этого явления может быть селективное тушение люминесценции европия через – OH группы молекул введенного растворителя, которое не наблюдается в случае с D_2O .

Таким образом, можно предложить данное соединение в качестве люминесцентного сенсора, способного определять в дейтерированных растворителях примеси его недейтерированных молекул, а также примеси H_2O в апротонных органических растворителях.

- [1] K. Miyata, Yu. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Ya. Hasegawa. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 6413–6416
- [2] S.G. Dunning, A.J. Nuñez, M.D. Moore, A. Steiner, V.M. Lynch, J.L. Sessler, B.J. Holliday, S.M. Humphrey. *Chem. 2* (2017) 579-589
- [3] C. Chen, J. Gao, X. Zhao, L. Chang, Y. Liu, H. Mo, S. Yue. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638 (2012) 2324–2328

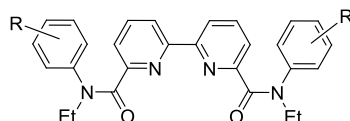
e-mail: victo.goncharenko@gmail.com

ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С N,O-ТЕТРАДЕНТАНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ц.Б. Сумянова, Н.Е. Борисова, А.В. Иванов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, Россия

Комплексы лантаноидов с лигандами основе 2,2'-бипиридила находят широкое применение в качестве люминесцентных материалов, красителей для иммунофлуоресцентного анализа, поскольку обладают высокими квантовыми выходами и хорошей устойчивостью комплексов. Также тетрадентатные лиганды представляют интерес для разделения радиоактивных отходов. Исследование влияния заместителей в различных положениях в структуре лиганда на свойства комплекса является важной задачей, как для создания люминесцентных материалов, так и для дизайна потенциальных экстрагентов. Целью данной работы является установление влияния природы и положения заместителей в структуре лиганда на константу устойчивости комплексов замещенных амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с лантаноидами в ацетонитрильном растворе.



R = 2-Br (1); 2-F (2); 3-F (3); 4-F (4); 2,4-diMe (5); 2,5-diMe (6); 3,4-diMe (7); 3,5-diMe (8); H (9)

Методом изомольярных серий и титриметрическим методами установлено, что для всех исследуемых комплексов стехиометрия 1:1. Определение констант устойчивости комплексов было проведено методом спектрофотометрического титрования. Все лиганды образуют комплексы с высокой устойчивости ($\lg \beta > 5.5$) для всего ряда 4f-элементов. Введение заместителей в структуру лиганда повышает устойчивость комплексов по сравнению с незамещенным лигандом 9. Даже введение электроноакцепторных заместителей в лиганд приводит к повышению устойчивости комплексов. Так, устойчивость комплексов нитрата лютеция с фтор-замещенными лигандами ($6,1 \pm 0,1$ для 2, $6,1 \pm 0,2$ для 3, $5,9 \pm 0,1$ для 4) выше, чем для незамещенного лиганда ($5,5 \pm 0,2$ для 9). При этом введение объемного галогена - брома в *орто*-положение не увеличивает устойчивость комплекса ($5,6 \pm 0,2$ для 1). Аналогичная зависимость наблюдается и для комплексов металла из начала ряда – церия. Введение электронодонорных заместителей – двух метильных групп – в структуру лиганда (5-8) ожидаемо повышает устойчивость комплексов в сравнении с 9. Исходя из электронных эффектов заместителей наибольшее повышение устойчивости комплексов можно ожидать для *орто*- и *пара*-замещенных лигандов, однако влияние объема заместителя в *орто*-положении приводит к снижению устойчивости комплексов по сравнению с другими позициями метильной группы. Как показано на рисунке 1, устойчивость комплексов с лигандами, содержащими *орто*-метильный заместитель, ниже для всех ионов лантаноидов.

Зависимость устойчивости комплексов от атомного номера элемента имеет характерный вид кривой с перегибом в области иона гадолиния, однако, в зависимости от позиции заместителей эта кривая имеет на ионе гадолиния либо максимум (лиганды 5, 7, 8) или минимум (лиганд 6). Но в целом изменения констант устойчивости комплексов лантаноидов с лигандами (5-8) лишь немного превышают погрешность определения величин констант.

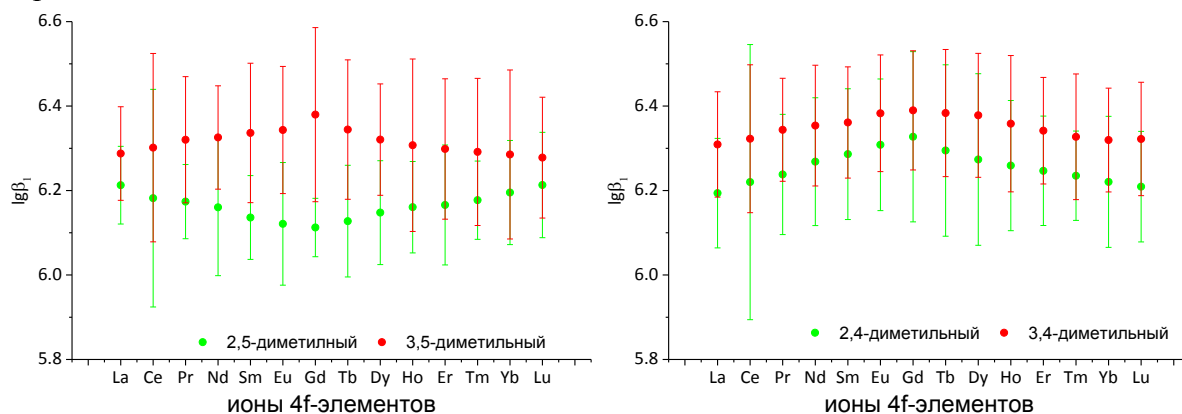


Рисунок. Зависимость значения $\lg \beta_1$ от атомного номера ионов 4f-элементов для 2,5-диметил- и 3,5-диметил- (слева) и 2,4-диметил- и 3,4-диметил- (справа) N-этиланилидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№16-13-10451).

e-mail: ts.sumyanova90@gmail.com, borisova.nataliya@gmail.com

Термические свойства летучих комплексов редкоземельных металлов с цирконием и гафнием

С.А. Мосягина,^{а,б} К.В. Жерикова,^б Л.Н. Зеленина,^б С.В. Сысоев,^б И.К. Игуменов^б

а) Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

б) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Для получения пленок и покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) в качестве прекурсоров по большей части используются β -дикетонатные комплексы металлов. Популярность данному классу координационных соединений обеспечивают их физико-химические свойства: высокая летучесть, термическая стабильность, широкий диапазон между температурами парообразования и разложения, устойчивость на воздухе при комнатной температуре, нетоксичность. Получаемые с использованием β -дикетонатных комплексов металлов материалы находят свое применение в таких областях, как оптика, оптоэлектроника, энергетика, микроэлектроника и т.д. Покрытия на основе YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) активно применяются в различных отраслях промышленности, в том числе использующих высокотемпературные материалы, например, термобарьерные покрытия (ТБП) лопаток газовых турбин. Метод MOCVD для получения композиционной составляющей ТБП является перспективной альтернативой используемым на сегодняшний день методам, призванной преодолеть предел рабочих характеристик YSZ и создать новое поколение ТБП с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Дело в том, что состав YSZ обеспечивает защиту горячей части турбины только до 1500 К. Повышение температуры рабочего тела до 1750-2000 К предъявляет существенно более высокие требования, в том числе и к керамической составляющей ТБП, которые могут быть удовлетворены за счёт использования новых составов. Одними из вариантов модернизации состава является замена основной циркониевой компоненты на гафниевую, либо использование уже известной системы YSZ с РЗМ-допантом.

При получении толстых многокомпонентных покрытий методом MOCVD необходимо правильно организовать зону осаждения, обеспечив постоянство состава газовой фазы и высокую скорость роста пленки. Ключевую роль в этом играют процессы парообразования используемых прекурсоров, а при использовании единого источника, что является выгодным с точки зрения сокращения количества контролируемых параметров, – их смесей. При этом получение как индивидуальных прекурсоров, так и их смесей должно быть простым, то есть не требовать использования инертных условий или многостадийного процесса. Кроме того, всегда остается актуальным вопрос получения новых, возможно, более подходящих по термическим свойствам прекурсоров, особенно в случае соединений, в которых координационная сфера центрального атома не насыщена, приводя к нестабильности его химического состава.

В данном исследовании представлены результаты работы по оптимизации простых способов получения широко используемых в процессах MOCVD

дипивалоилметанатов (dpm) циркония (IV), гафния (IV), иттрия (III), неодима (III) и самария (III) в больших количествах с сохранением высоких выходов и изучению термических свойств их смесей в зависимости от соотношения компонентов и способа приготовления. Термохимическое исследование проводили с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) метода потока и статического метода с мембранным нуль-манометром.

Поскольку система YSZ является базовой, то ее исследование включало детальное изучение конденсированной фазы и процессов парообразования индивидуальных прекурсоров $Y(dpm)_3$ и $Zr(dpm)_4$. В результате были получены новые прецизионные данные по процессам сублимации, плавления, испарения, а также твердофазным переходам этих соединений.

Исследования методами ТГ и потока процессов парообразования смесей $Zr(dpm)_4$ - $Y(dpm)_3$, $Hf(dpm)_4$ - $Y(dpm)_3$, $Hf(dpm)_4$ - $[Nd(dpm)_3]_2$ с привлечением данных по термическим свойствам индивидуальных прекурсоров показали, что термическая стабильность и кинетика парообразования смесевых композиций химически невзаимодействующих соединений отличается от термического поведения индивидуальных комплексов.

В рамках работ по поиску новых потенциальных прекурсоров были получены разнолигандные комплексы дипивалоилметаната иттрия (III) с этилендиамином, тетраметилэтилендиамином и бипиридилом. Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ТГ и эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы исследовано их строение, термическое поведение в конденсированной фазе и процессы парообразования.

Благодарности: П.Е. Плюснину за термогравиметрическое исследование, работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10325.

e-mail: s.mosiagina@g.nsu.ru

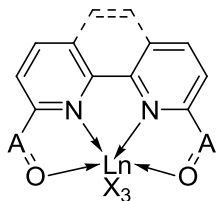
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С N,O-ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.В. Харчева,^a Н.Е. Борисова,^b А.В. Иванов,^b С.В. Пацаева^a

a) Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

b) Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Люминесцирующие комплексы редкоземельных элементов находят широкое применение в областях оптоэлектроники и биофотоники, в целях молекулярного зондирования и биовизуализации. Такие молекулярные системы идеально подходят для изучения процессов электронного переноса энергии. В комплексах редкоземельных элементов процесс переноса энергии фотовозбуждения происходит в три этапа: 1) поглощение света органической частью комплекса (лигандом), 2) передача энергии на ион редкоземельного элемента через триплетное состояние лиганда, 3) характерное излучения иона металла. Заменой центрального иона можно варьировать люминесцентное излучение в широком диапазоне длин волн от УФ до ИК.



$A = \text{CONR}_2, \text{POR}_2$

$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$

$X = \text{NO}_3, \text{F}_3\text{CO}_2, \text{Cl}$

Целью данной работы являлось изучение спектральных характеристик комплексов редкоземельных элементов ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ и Dy – излучающих в видимой области спектра, а также $\text{Ln} = \text{Gd}$ для определения энергетических свойств лиганда) с органическими лигандами на основе дизамещенных бипиридилов и фенантролинов. Спектры поглощения растворов комплексов в ацетонитриле регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-1900, спектры испускания и возбуждения люминесценции регистрировали на люминесцентном спектрометре Hitachi F-7000 в виде порошков, растворов в ацетонитриле и пленок, нанесенных на подложку. Для определения квантового выхода люминесценции растворов комплексов использовали метод эталонного красителя с родамином в качестве эталона. Время жизни фосфоресценции комплексов Eu определяли по временным зависимостям фосфоресценции при возбуждении светом на длине волны 320 нм и регистрировали на 618 нм (что соответствует электронному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

Фосфоресценция комплексов гадолиния измерялась в жидком азоте (77 К). По спектрам фосфоресценции определены положения энергий триплетных уровней лигандов $\text{E}(\text{Tr})$, а также рассчитаны значения разности энергий триплетного уровня лиганда и резонансного уровня иона редкоземельного элемента. Самым высоким квантовым выходом люминесценции обладали комплексы европия с DPPO-лигандом

(выше 90%), для остальных комплексов европия квантовый выход люминесценции не превышал 20%. Значения квантовых выходов люминесценции комплексов с тербием, диспрозием и самарием в качестве центрального иона были значительно ниже и составляли 0.01-5%. Времена жизни фосфоресценции исследованных комплексов редкоземельных элементов были около 1,5 мс. Для каждого из изученных комплексов Eu была построена диаграмма электронных состояний системы с учетом штарковского расщепления уровней в кристаллическом поле решетки и определен тип синглонии.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10451.

e-mail: harcheva.anastasiya@physics.msu.ru

ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

Замещенные бензоаты европия и тербия в OLED

А.Н. Асландуков,^a Д.О. Горячий,^b А.А. Ващенко,^b М. Hoffmann,^b В.В. Уточникова^a

a) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

б) Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119333, Москва, Россия

в) Fraunhofer Institute for Organic Electronics, Electron Beam and Plasma Technology FEP, Maria-Reiche-Straße 2, 01109 Dresden, Germany

В течение последних нескольких десятилетий координационные соединения (КС) лантанидов находят применение во многих областях исследований, в том числе в качестве эмиссионных слоев для органических светоизлучающих диодов (OLED). В качестве люминесцентных материалов среди множества классов КС лантанидов особый интерес заслуживают ароматические карбоксилаты, поскольку они обладают эффективной люминесценцией и высокой термической и УФ стабильностью. Однако их широкое использование в качестве эмиссионных слоев затруднено, так как они не обладают собственной подвижностью носителей заряда. Для улучшения транспортных свойств эмиссионного слоя эмиттер вводят в слой транспортного материала — матрицы, — однако в случае КС лантанидов стандартный подход к выбору матрицы приводит к низкой эффективности электролюминесценции [1]. В данной работе был применен новый подход к выбору матрицы, а именно использование в её качестве транспортного материала, который может непосредственно координировать ион лантанида и сенсibilизировать его люминесценцию. **Целью данной работы** является разработка этого нового подхода к выбору материала матрицы для создания эффективных OLED на основе КС тербия и европия.

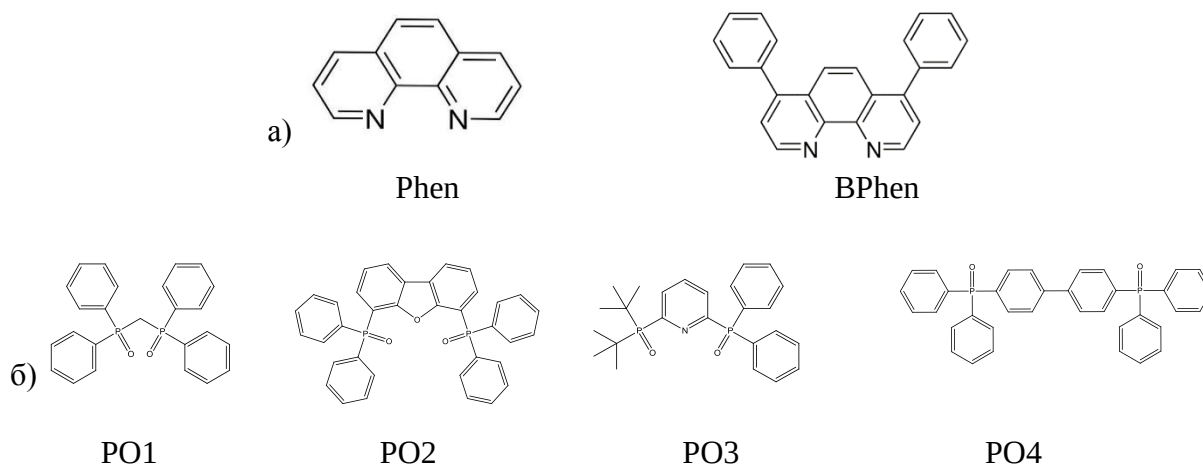


Рис. 2. Молекулы материалов матриц для а) КС европия и б) КС тербия.

В качестве материалов матрицы для КС европия были выбраны о-фенантролин (Phen), который известен как эффективный сенсibilизатор люминесценции иона Eu^{3+} , и батофенантролин (BPhen), который обладает высокой электронной подвижностью (Рис.1а). В качестве материалов матрицы для КС тербия была выбрана серия производных трифенилфосфиноксида PO (PO = PO1-PO4, Рис. 1б), поскольку их

электрон-обеднённая система и арильные заместители должны привести к электронной подвижности.

Были синтезированы комплексы $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ (tfb^- – 2,3,5,6-тетрафторбензоат, $\text{Q}=\text{Phen}$, BPhen), $\text{TbCl}_3(\text{PO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{PO})\cdot\text{Solv}$ (pobz^- – 2-феноксibenзоат, $\text{PO}=\text{PO1-PO4}$), состав которых устанавливали по совокупности данных термического анализа и ^1H ЯМР спектроскопии.

Все комплексы обладают интенсивной ионной люминесценцией. Квантовые выходы комплексов $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ ($\text{Q}=\text{Phen}$, BPhen) составляют 45%, а квантовые выходы комплексов $\text{Tb}(\text{L})_3(\text{PO})\cdot\text{Solv}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, pobz^- ; $\text{PO} = \text{PO1-PO4}$) достигают 100%, что обусловлено эффективным переносом энергии $\text{Q}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ и $\text{PO}\rightarrow\text{Tb}^{3+}$, соответственно.

Электролюминесценцию полученных соединений тестировали в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/EML/ETL/Al, где EML – эмиссионный слой, ETL – электрон-транспортный слой (TAZ, TPBi или BPhen). Оказалось, что в отсутствие матрицы $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ не обладают электролюминесценцией вплоть до пробоя, что связано с чрезвычайно низкой подвижностью носителей заряда. Введение эмиттеров в матрицы приводит к возрастанию токов, в результате чего в спектре электролюминесценции появляются узкие эмиссионные полосы ионной люминесценции исследуемых комплексов (Рис. 3). Оптимизация гетероструктуры OLED позволяет достичь яркости 75 Кд/м^2 при 14В, что является рекордным значением для OLED на основе КС тербия, нанесенных из раствора.

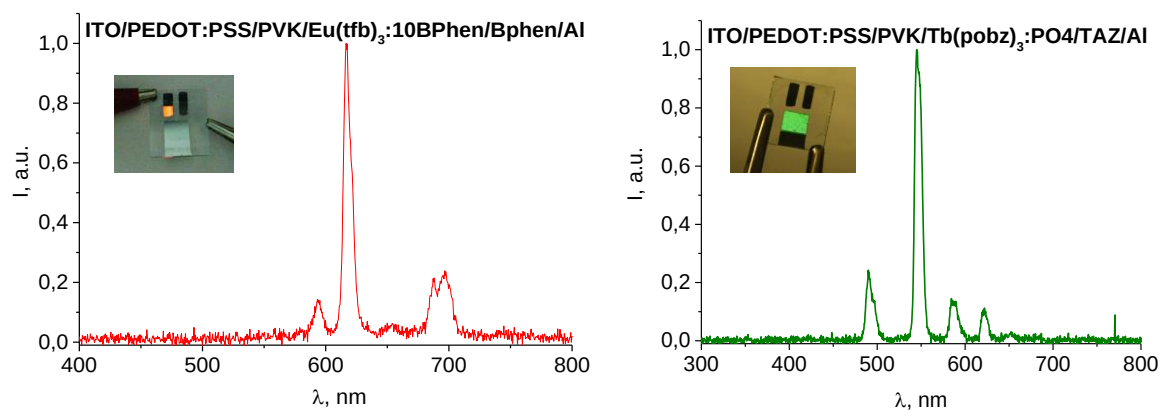


Рис. 3 Спектры электролюминесценции OLED (во вкладках фотографии устройств)

[1]. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection //Organic Electronics. – 2017. – Т. 44. – С. 85-93.

Благодарности: РФФИ (грант 16-53-76018) за финансовую поддержку. Проф. М. Петрашкевичу (Институт физической химии Польской Академии наук) за предоставление материалов PO1-PO4

e-mail: aslandukov_andrew@mail.ru

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С БИСБЕНЗОКСАЗИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Т.В. Балашова, Е.Н. Егорова, Н.О. Дружков, М.А. Лопатин, А.В. Черкасов,

М.Н. Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Конструирование новых типов комплексных соединений, обладающих нетривиальными физико-химическими свойствами является важной и актуальной задачей. УФ- и синие люминофоры находят применение в качестве источников фотовозбуждения эмиссионных материалов, люминесцирующих в видимом диапазоне, а также используются для формирования свечения белого цвета. К настоящему времени круг органических и металлоорганических соединений, обладающих люминесценцией в УФ-области, весьма ограничен.

В поиске новых УФ- и синих эмиттеров нами синтезированы комплексы K, Zn, Sm, Er, Tb и Gd с 2,8,5а,11а-тетра-метил-5а,6,11а,12-тетрагидробензо[*b*]бензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-*e*][1,4]оксазином (H₂L), полученным ранее по реакции *o*-аминофенола с иминокетоном [1]. РСА исходного бисбензоксазина (рис.1) показал, что плоскости ароматических колец фенольных фрагментов молекулы практически ортогональны, угол между плоскостями, образованными этими кольцами составляет 86.2°.

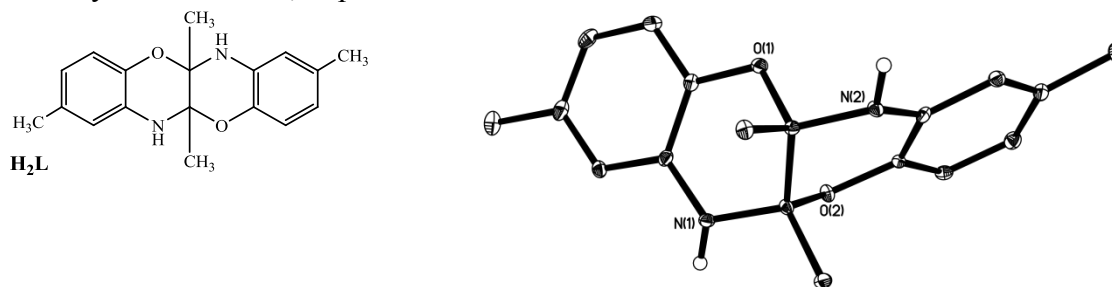


Рис.1. Молекулярная структура H₂L.

Комплекс калия состава K₂L(THF)_x был получен по реакции металлического калия с бисбензоксазином H₂L в соотношении реагентов 2:1. Реакция Et₂Zn с H₂L (2:1) приводит к образованию комплекса Zn₂L(THF)_x. Органолантаноидные комплексы состава (Cp₂Ln)₂L(THF)_x, где Ln = Sm, Er, Tb, были получены из трис-циклопентадиенильных производных. Использование в качестве стартового реагента Gd[N(Me₃Si)₂]₃ привело к образованию комплекса [(N(Me₃Si)₂)₂Gd]₂L(THF)_x. Все синтезированные соединения выделены в виде темно-бордовых порошков (исключение составляет K₂L(THF)_x – бежевый), чувствительных к кислороду и влаге воздуха (кроме устойчивого на воздухе комплекса цинка), хорошо растворимых в ТГФ и ДМЭ, плохо растворимых в эфире, гексане и ароматических растворителях. Состав полученных комплексов подтвержден методами элементного анализа. ИК- и ЯМР-спектроскопии (для комплекса цинка). По данным ТГА разложение комплекса Zn₂L(THF)_x начинается при 100°C, по-видимому, с отрыва координационно связанного растворителя.

При исследовании люминесцентных свойств обнаружено, что лиганд H_2L дает эмиссию в УФ- области (λ_{em} 335 нм при λ_{ex} 290 нм) с квантовым выходом около 20%.

В спектрах фотолюминесценции комплексов Zn, Er, Sm, Gd, Tb при возбуждении светом с λ_{ex} 290 нм наряду с полосой 330-355 нм наблюдается полоса 400 нм (рис. 2). В спектре комплекса тербия, кроме того, обнаруживаются полосы, характерные для ионов Tb^{3+} . При возбуждении светом с λ_{ex} 240 нм для комплексов цинка и гадолиния наблюдается интенсивная полоса УФ-люминесценции с рекордно короткой для органических и металлоорганических соединений длиной волны - 290 нм [2].

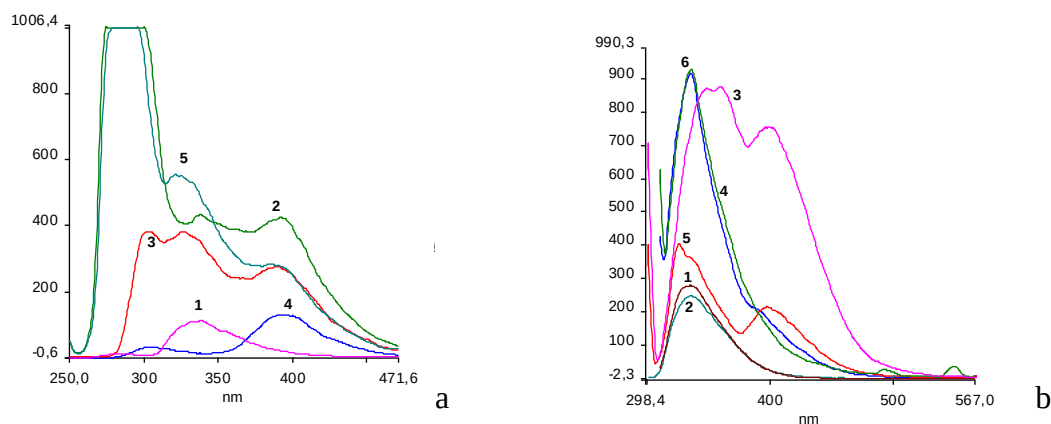


Рис.2. Спектры люминесценции при λ_{ex} 240 нм

(а) и λ_{ex} 290

нм (b)

1 - H_2L , 2 - $K_2L(THF)_x$, 3 - $Zn_2L(THF)_x$, 4 - $(Cp_2Tb)_2L(THF)_x$, 5 - $(Cp_2Sm)_2L(THF)_x$, 6 - $[(N(Me_3Si)_2)_2Gd]_2L(THF)_x$

Полученные соединения являются перспективными материалами для изготовления OLED-устройств, излучающих в УФ-диапазоне.

[1] Г. А. Абакумов, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, Л. Г. Абакумова, А. С. Шавырин, Г. К. Фукин, А. И. Поддельский, В. К. Черкасов, Л. С. Охлопкова. Изв. АН, Сер. хим., 11 (2005) 2491-2496.

[2] A.P.Pushkarev, M.N.Bochkarev, Russ. Chem. Rev, 85 (2016) 1338 – 1368.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 16-03-00129)

e-mail: petrovsk@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ [LnNi₆ala₁₂][Ln'(NO₃)₃(OH)₃(H₂O)] КОМПЛЕКСОВ, В КОТОРЫХ РЕАЛИЗУЕТСЯ СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ РЗЭ

А.А. Билялова,^a С.И. Беззубов,^b Ю.М. Киселев,^a В.Д. Долженко^a

*a) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail bilyalova555@yandex.ru*

б) ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия

Гетерометаллические 3d-4f комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей d-металлов с аминокислотами, привлекают к себе внимание благодаря своим уникальным магнитным и люминесцентным свойствам.

Ранее в нашей лаборатории была разработана методика получения катионного комплекса [La{Ni(ala)₂}₆]³⁺ (ala = L-аланин), который удалось выделить в твердую фазу при добавлении избытка нитрата лантана к раствору, содержащему комплексный катион. Исследование кристаллической структуры данного соединения показало, что La³⁺ в катионе находится внутри икосаэдрической полости, образованной атомами кислорода фрагмента {Ni(ala)₂}₆. В анионе центральный ион окружен шестью бидентатными нитрат-ионами. Комплексный катион и анион в кристалле связаны посредством водородных N–H···O и O–H···O связей, образуя плотную упаковку [1].

Далее было обнаружено, что комплексный катион указанного типа образуется для Ce³⁺, Pr³⁺ и Nd³⁺ (для Sm³⁺ получить комплекс не удалось). Данные соединения также выделили в твердую фазу, но уже с противоионами [Ln'(NO₃)₃(OH)₃(H₂O)]³⁻ (Ln' = Ce, Pr, Nd). Изучение полученных монокристаллов с помощью РСА позволило установить, что фрагмент {Ni(ala)₂}₆ обладает жесткой структурой, и центральный ион не влияет на размер образующейся полости (рис.1). Таким образом, ионы, имеющие радиусы меньшие, чем у Nd³⁺, не могут образовывать изучаемый тип катиона.

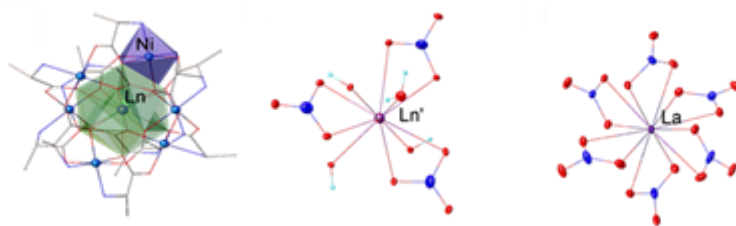


Рис. 1. Комплексный катион [Ln{Ni(ala)₂}₆]³⁺ (слева) и комплексные анионы [Ln'(NO₃)₃(OH)₃(H₂O)]³⁻ (посередине) и [La(NO₃)₆]³⁻ (справа).

Для подтверждения гипотезы о различной устойчивости комплексных катионов [Ln{Ni(ala)₂}₆]³⁺ в зависимости от центрального иона РЗЭ с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) определены общие концентрации РЗЭ и никеля в равновесных растворах изучаемых комплексов над твердым аланинатов никеля. Доказано, что концентрации не связанных в изучаемый комплексный катион «свободных» La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺ оказались ниже предела

обнаружения метода. Для Nd^{3+} степень связывания в комплекс $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ составила 90%, что свидетельствует о меньшей стабильности данного комплекса.

На следующем этапе работы синтезированы и исследованы методами PCA, РФА и ICP MS комплексы состава $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Доказано, что в данном ряду состав аниона не изменяется, его размер уменьшается, и Ln (III) в нем находится в более гибком окружении (по сравнению с катионом). Также, в связи с уменьшением ионного радиуса РЗЭ наблюдается уменьшение стабильности комплексного аниона в силу высокого координационного числа ($\text{кч}=10$), не характерного для элементов конца ряда РЗЭ. Определенные мольные отношения РЗЭ показывают, что в комплексах, содержащих La и Lu, La входит не только в состав катиона, но и в состав аниона (рис.2).

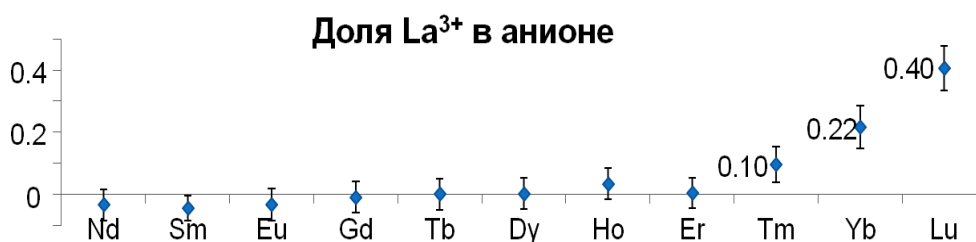


Рис. 2. Доля La^{3+} в анионе в комплексах состава $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$

Синтезированные в ходе работы катион-анионные соединения $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Полученные мольные соотношения РЗЭ в данных комплексах показали, что La и Ce находятся исключительно в катионе, а Pr и Nd присутствуют не только в катионе, но еще и в анионе.

Таким образом, нами было замечено селективное распределение ионов лантанидов между катионными и анионными позициями в полиядерных комплексах с аминокислотами. Первым примером такого рода соединений является полученный нами комплекс состава $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

[1] Bezzubov S.; Churakov A.; Belousov Y.; Bilyalova A.; Lavrova M.; Zharinova I.; Kiselev Y. *Crystal Growth and Design*. 3 (2017) 1166–1172.

e-mail: bilyalova555@yandex.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ С 2-(БЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ) ФЕНОЛЯТНЫМИ, ТИОФЕНОЛЯТНЫМИ И СЕЛЕНОФЕНОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

М.Е. Бурин,^a В.А. Ильичев,^a Л.И. Блинова,^{a,б} Д.С. Колыбалов,^в М.Н. Бочкарев^a

а) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

б) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

в) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Комплексы лантаноидов с органическими лигандами востребованы в качестве люминофоров, излучающих в видимой и ближней ИК области. Среди лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне, особый интерес представляют комплексы Yb(III), фотолюминесценция (ФЛ) которого может сенсibilizироваться специфическим образом – через внутримолекулярный обратимый перенос электрона с лиганда на металл. Поэтому для возбуждения ФЛ иттербия целесообразно использовать лиганды, проявляющие выраженные восстановительные свойства. Ранее нами было показано, что использование в качестве лигандов сильных восстановителей – тиофенолятов с гетероциклическими заместителями приводит к возрастанию металл-центрированной эмиссии соединений иттербия в OLED-устройствах (по сравнению с фенолятными аналогами) и появлению фосфоресценции при комнатной температуре в комплексах гадолиния.[1] С целью увеличения восстановительных свойств лигандов, в данной работе нами было предложено использование селенофенолятных аналогов этих систем для синтеза высоколюминесцентных комплексов. В соответствии со схемой 1 были синтезированы комплексы натрия, европия и иттербия с 2-(бензотиазол-2-ил)селенофенолятным лигандом.

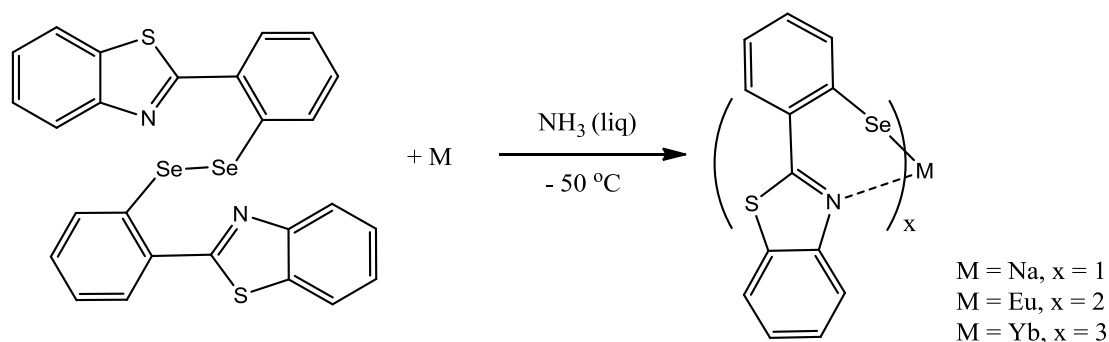


Схема 1.

Комплекс иттербия был охарактеризован методом РСА. Исследованы ФЛ свойства соединений. Установлен триплетный уровень лиганда, обнаружена интенсивная металл-центрированная ФЛ комплекса Yb с максимумом 1050 нм.

[1] V. Ilchev *et al.*, Dalton Trans. 2017 (46) 3041.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-03-00129 А.

e-mail: burin@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) С 4-(ПИРИДИН-2-ИЛ)МЕТИЛЕНАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

А.А. Бовкунова,^а Е.С. Бажина,^а Е.А. Вараксина,^{б,в} А.В. Медведько,^г Н.Н. Ефимов,^а
М.А. Кискин,^а И.Л. Ерёменко^а

*а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва,
Россия*

б) Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

*в) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва,
Россия*

*г) Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
Россия*

Повышенный интерес к координационным соединениям лантанидов обусловлен, в первую очередь, их необычными люминесцентными и/или магнитными свойствами, которые открывают возможности практического применения этих соединений. Управлять свойствами соединений 4f-элементов можно с помощью органических лигандов, которые формируют координационное окружение иона металла, задают геометрию молекулы и усиливают эмиссию иона лантанида за счет передачи поглощенной ими энергии возбуждения вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов.

В работе изучено взаимодействие нитратов лантанидов(III) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L), который ранее был использован для синтеза координационных полимеров кадмия и серебра [1, 2]. Полученные в смеси растворителей MeCN-EtOH соединения $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3] \cdot 2L$ ($Ln = Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III)$) по данным РСА и РФА имеют одинаковое строение: атом лантанида хелатно координирует три нитрат-аниона и три молекулы воды, образуя координационный полиэдр, имеющий геометрию искаженной одношапочной тетрагональной антипризмы (К.Ч. = 9). В кристалле каждая молекула комплекса $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]$ связана с шестью молекулами L за счет водородных связей.

Комплексы Tb(III) и Dy(III) при гелиевых температурах в ненулевом поле проявляют свойства моноионного магнетика (single-ion magnet), значения энергетических барьеров (Δ_{eff}/k_B) равны 2 и 86 К соответственно. Исследование люминесцентных свойств комплексов Eu(III) и Tb(III) выявило, что передача энергии с лиганда L на ион лантанида в этих соединениях не происходит.

[1] D.-B. Dang, M.-M. Li, Y. Bai, R.-M. Zhou, *Spectrochim. Acta A*, 2013, **103**, 101–107.

[2] Ch.-W. Yeh, Ch.-H. Tsou, H.-T. Lee, H.-A. Tsai, M.-Ch. Suen, *Polyhedron*, 2015, **92**, 12–21.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10537)

e-mail: bovkunovaanna@gmail.com

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Yb(III) С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПО ДАННЫМ РСА, ИК, ЭПР И МАГНЕТОХИМИИ

П.Н. Васильев, А.В. Гавриков, Н.Н. Ефимов, А.Б. Илюхин, В.В. Минин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

В настоящее время гетерометаллические 3d-4f координационные соединения можно с уверенностью назвать одной из наиболее широко исследуемых групп координационных соединений, благодаря проявлению ими интересных, зачастую уникальных свойств – в частности, магнитных [1], люминесцентных [2] и т.д. Поэтому необходимость всесторонней, комплексной характеристики каждого подобного соединения представляется очевидной.

По методике, разработанной в нашей лаборатории, были синтезированы новые ионные комплексы $[M(\text{phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$ ($M = \text{Co}^{2+}$ (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3)). Полученные соединения охарактеризованы РСА и РФА.

Для подтверждения характера координации лигандов – молекул фенантролина и нитрат-ионов – в комплексах нами был использован метод ИК-спектроскопии. Анализ наиболее характеристических областей полученных спектров подтверждает данные РСА и свидетельствует о том, что молекулы phen и NO_3^- являются бидентатными хелатными лигандами.

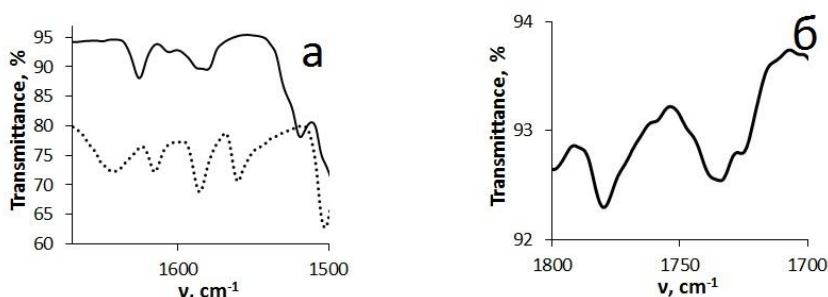


Рис. 1. ИК-спектр комплекса 1 (сплошная линия) и 1,10 – фенантролина (пунктирная линия) в области $1760\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (а); ИК-спектр комплекса 1 в области $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (б).

Для всех полученных ионных комплексов 1-3 по результатам исследования магнитного поведения в динамическом (ас) режиме показано наличие свойств, характерных для ионных магнитов (SIM). Были определены важнейшие характеристики релаксационного процесса: величины эффективных энергетических барьеров $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и наискорейших времен релаксации τ_0 .

Исследованные комплексы также были охарактеризованы методом ЭПР. Ион иттербия содержит одну дырку, основной мультиплет иона $L=3$, $S=1/2$, $J=7/2$ в кристаллическом поле расщепляется на четыре крамеровских дублета. Спектр ЭПР наблюдается при переходах между состояниями низшего дублета, расщепленного магнитным полем. g-фактор исследованных комплексов является неизотропным и равен $g_z=5.126$, $g_x=2.303$, $g_y=1.985$.

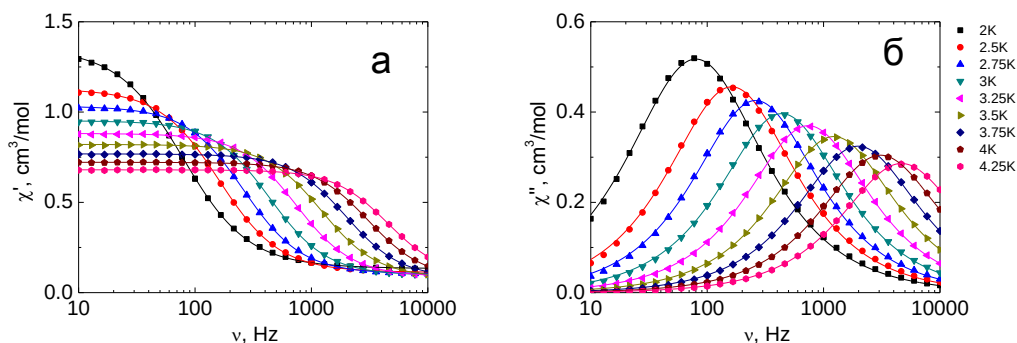


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент динамической магнитной восприимчивости для комплекса 1 в постоянном поле $H_{DC}=1000$ Oe.

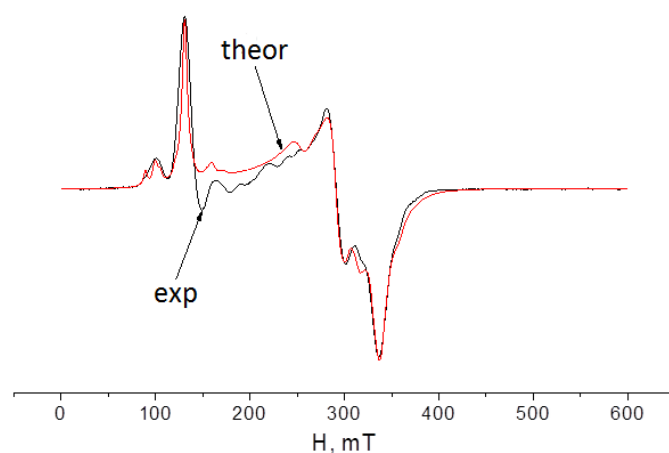


Рис. 3. Спектр ЭПР порошка $[Zn(phen)_3][Yb(NO_3)_5]$ ($T=9K$, X – диапазон)

1. N.N. Efimov, P.S. Koroteev, A.V. Gavrikov, A.B. Ilyukhin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev. Magnetic behavior of carboxylate and diketonate lanthanide complexes containing stable organometallic moieties in the core-forming ligand // *Magnetochemistry*, 2016, V. 2, P. 38-53;

2. J.-W. Cheng, J. Zhang, Sh.-T. Zheng, G.-Yu Yang. Linking two distinct layered networks of nanosized $\{Ln(18)\}$ and $\{Cu-24\}$ wheels through isonicotinate ligands // *Chem. Eur. J.* 2008., V. 14, P. 88-97.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-10407.

e-mail: anubisvas@gmail.com

ЛАКТАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОСАЖДЕНИЕ МЕТОДОМ МОСДС ПРОСТЫХ И СМЕШАННЫХ С ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

Р.А. Гашигуллин, И.А. Мартынова, Д.М. Цымбаренко Д.М.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

В современном мире колоссальное внимание уделяется развитию новых технологий производства функциональных материалов в виде тонких пленок. Среди огромного разнообразия физических и химических способов особое место благодаря своей гибкости и перспективности занимает метод химического осаждения из растворов (МОСДС). Данный метод характеризуется низкой себестоимостью, высокой воспроизводимостью, технической простотой и высокоэффективным контролем состава и толщины получаемых пленок. Однако для МОСДС требуется разработка растворов-прекурсоров каждого металла в полярных и летучих органических растворителях (преимущественно спиртах). Более того, в случае многокомпонентных оксидных пленок данные прекурсоры должны быть совместимы друг с другом.

Объектом данной работы являются лактаты редкоземельных элементов, а также их разнолигандные комплексы с N-донорными лигандами: моноэтаноламином и диэтилентриамином. Лактаты являются дешевыми и экологически безопасными соединениями и, будучи образованными хелатными лигандами, демонстрируют достаточную стабильность в растворах. Лактаты металлов широко используются в медицине (как контрастные агенты для МРТ), неорганической (в золь-гель процессах, при отделении актиноидов от лантаноидов) и бытовой химии. Тем не менее, в литературе нет достоверных сведений с подробным описанием синтеза, кристаллического строения, термического поведения и тем более опыта применения их для нанесения оксидных покрытий.

В данной работе представлен успешный синтез в водном растворе лактатов La-Lu, Y и некоторых переходных и щелочноземельных металлов общей формулы $[M(\text{Carb})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$. Их состав, структура и термическое поведение были исследованы с помощью ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Несколько структурных типов обнаружены впервые. Лактат-анионы всегда выступают как би- и три-дентатные мостиковые лиганды, способные как образовывать 1D-полимерные цепочки, так и индивидуальные молекулы, соединенные вместе посредством водородных связей и слабо растворимые в органических растворителях.

Добавление N-донорных лигандов позволяет повысить растворимость лактатов металлов вследствие образования разнолигандных комплексов с насыщенной координационной сферой центрального иона. Более того, взаимодействие аминов со следами воды при термической обработке растворов-прекурсоров приводит к понижению температуры их разложения. В результате было получено большое количество аморфных и кристаллических гомогенных и неоднородных покрытий: планаризирующие слои (Y_2O_3 , La_2O_3), термобарьерные ($\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$) и функциональные (LaMnO_3 , LuFeO_3 , GdFeO_3 и т.д.) тонкие оксидные пленки.

email: stalk-rus481632@yandex.ru

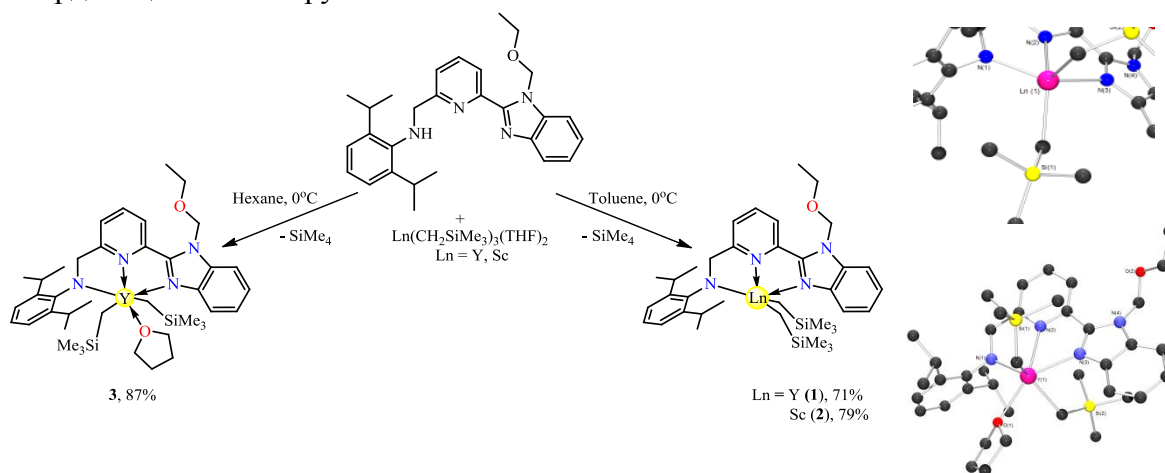
Диалкильные комплексы редкоземельных металлов с тридентатным амидопиридинатным лигандом в катализе полимеризации изопрена

Г.А. Гурина,^a А.А. Кисель,^a Д.М. Любов,^a А.А. Трифионов,^{a,b}

a) ФГБУН Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

b) ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Открытие координационной полимеризации является одним из лучших примеров в науке показывающее, что фундаментальные исследования могут привести к новым и надежным технологиям, которые применяются в широких промышленных масштабах и имеют огромное влияние на современную жизнь. Разработка эффективных и селективных катализаторов полимеризации легкодоступных сырьевых мономеров с целью получения высококачественных полимерных материалов является предметом давних исследований научных коллективов. Соединения редкоземельных элементов, содержащие связь М-С, являются чрезвычайно реакционноспособными, что открывает большой потенциал для разработки каталитических систем реакций полимеризации диенов. Известно, что реакционная способность производных редкоземельных металлов определяется электрофильностью и координационной ненасыщенностью центрального атома и может в существенной мере контролироваться путем дизайна его координационного окружения.



По реакции трисалкильных комплексов иттрия и скандия с эквимольным количеством аминопиридина в толуоле при 0°C и последующей перекристаллизацией из охлажденного толуола были получены соответствующие диалкильные соединения $[\text{2,6-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3\text{N-CH}_2\text{-2-C}_5\text{H}_3\text{N-6-(2-C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{)-3-CH}_2\text{OEt}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Sc (**2**)) с высокими выходами. При использовании гексана в качестве растворителя для данной реакции происходит образование комплекса $[\text{2,6-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3\text{N-CH}_2\text{-2-C}_5\text{H}_3\text{N-6-(2-C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{)-3-CH}_2\text{OEt}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**3**). Диалкильные производные иттрия и скандия были охарактеризованы ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопией ЯМР и данными рентгеноструктурного анализа. Согласно PCA, объемный амидопиридинатный лиганд в комплексах **1**, **2** и **3** координирован на атом металла за счет атомов азота пиридина,

бензимидазола и анилина. Однако, в отличие от соединений **1** и **2**, комплекс иттрия **3** содержит молекулу тетрагидрофурана в координационной сфере металлоцентра.

Было установлено, что каталитические системы на основе диалкильных комплексов иттрия и скандия совместно с алюминийорганическим ($i\text{Bu}_3\text{Al}$) и борорганическими соединениями ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{Ph}_3\text{C}]$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{PhNHMe}_2]$) продемонстрировали высокую активность в полимеризации изопрена. Количественная конверсия 1000 эквивалентов изопрена достигалась за несколько часов. Полимерные образцы характеризуются высокими значениями молекулярной массы и средним индексом полидисперсности ($M_w/M_n = 1.16\text{--}2.81$). Трехкомпонентные каталитические системы показали крайне высокую региоселективность в полимеризации изопрена, с преобладанием 1,4-цис присоединения до 98.0%.

e-mail: okishvegan@mail.ru, live_love_peace@mail.ru

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОВСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ГИБРИДНОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗО(II) – ЛЮТЕЦИЙ(III)

С.В. Дудкин, А.С. Белов, С.А. Савкина, Ю.В. Нелюбина, В.В. Новиков, Я.З. Волошин

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Трис-азометиновые комплексы 3d-металлов с триподными N₆-гексадентатными лигандами, образованные сшивкой кислотами Льюиса [1], обладают уникальными спектральными характеристиками и магнитными свойствами [2]. Кроме того, эти соединения проявляли свойства мономолекулярных магнитов [3].

Недавно нами был разработан способ получения гибридных биядерных трис-пиридиноксиматов железа и никеля(II), содержащих в качестве апикального сшивающего заместителя фталоцианинат циркония или гафния(IV), обладающих интересными спектральными и электрохимическими свойствами [4].

Гибридный биядерный лютеций(III) фталоцианинато-содержащий комплекс железа(II) был получен по Схеме 1 переметаллированием его триэтилсурьмасодержащего предшественника под действием фталоцианината лютеция(III) [5] как кислоты Льюиса. Сурьмасшитый предшественник был получен по вышеупомянутому способу – сшивкой 2-ацетилпиридиноксима и дибромид триэтилсурьмы(V) на матрице – ионе железа(II) (Схема 1) [4].

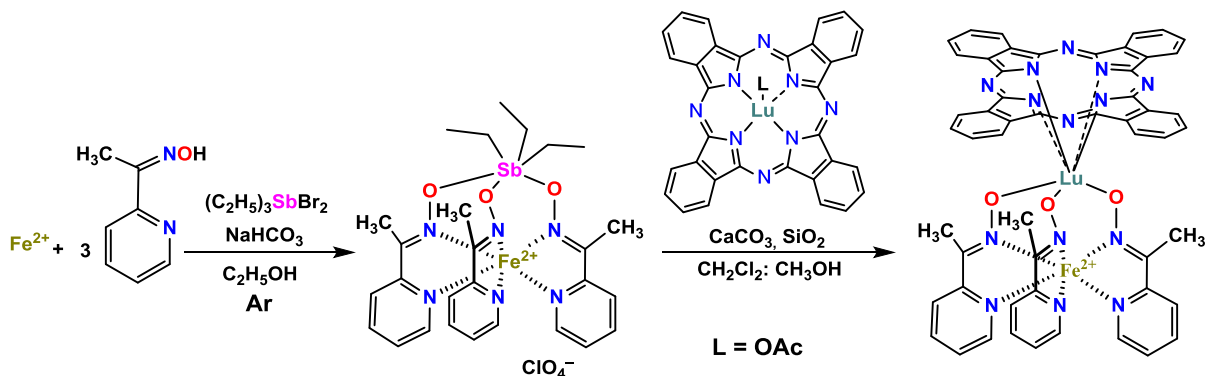


Схема 1

Состав и строение полученного нового биядерного гибридного комплекса с апикальным лютеций(III) фталоцианинато-сшивающим фрагментом было установлено с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ИК и полядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA (рис. 1).

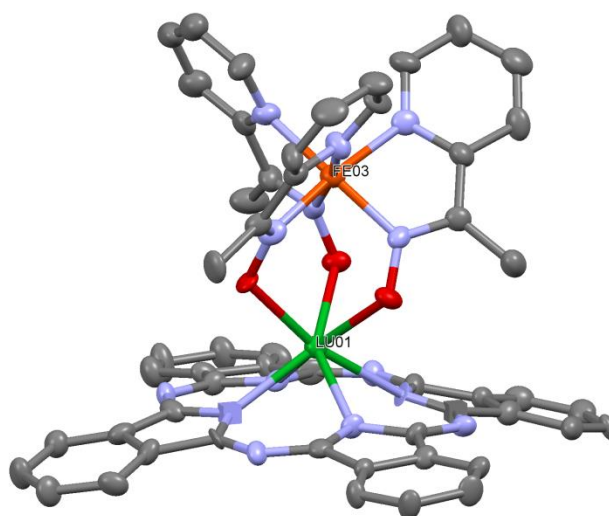


Рисунок 1. Общий вид нового гибридного биядерного комплекса железа(II) – лютеций(III) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний по данным РСА. Атомы водорода не показаны для ясности.

Литература:

- [1] Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats S.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Bogomyakov A.S., Nemykin V.N., Y.Z. Voloshin. // *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3062-3071.
- [2] Azarkh M., Penkova L., Kats S., Varzatskii O., Voloshin Y., Groenen E. // *J. Phys.Chem. Lett.* **2014**, 5, 886-889.
- [3] Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M.-E., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Winpenny R.E.P. // *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9792-9795.
- [4] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu. V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Ya.Z. // *New. J. Chem.* **2017**, 41, 3251-3259.
- [5] Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А. // *Ж. Общ. Хим.* **1986**, 56, 397-400.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-73-20369) и РФФИ (грант 16-03-00368).

e-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

ПРОПИОНАТЫ РЗЭ И РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

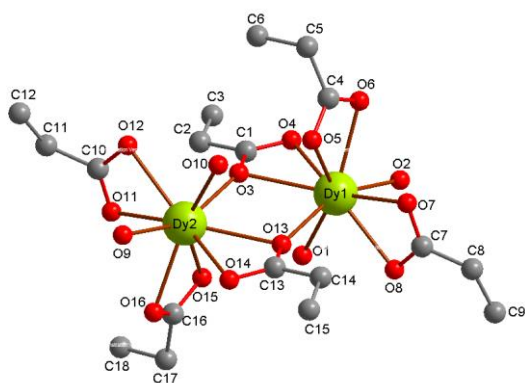
М.П. Кендин, Д.М. Цымбаренко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется исследованию координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с полидентатными органическими лигандами. Данные соединения могут использоваться в качестве функциональных материалов (люминофоров, катализаторов, контрастных агентов в МРТ и т.д.), а также служить прекурсорами для их получения (например, для нанесения тонких пленок оксидов). Одним из классов координационных соединений РЗЭ являются алифатические карбоксилаты (ацетаты, пропионаты, изовалераты, пивалаты и т.д.). Ранее было показано, что эти соединения являются удобными прекурсорами для нанесения тонких пленок оксидов РЗЭ из раствора, а также могут быть использованы в дизайне координационных полимеров с цепочечной или каркасной структурой (т.н. metal-organic frameworks). В то же время структурных данных о карбоксилатах РЗЭ в литературе собрано недостаточно, а систематичные данные имеются только для ацетатов и пивалатов. Поэтому цель данной работы — исследование состава, термического поведения и структуры пропионатов РЗЭ и их разнолигандных комплексов с полиаминами, а также установление зависимости этих характеристик от радиуса центрального иона.

В рамках работы для всех РЗЭ (кроме Sc, Ce и Pm) были синтезированы сольваты общего состава $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ ($x = 0-2$; $y = 0-0.25$) посредством растворения карбонатов РЗЭ в водном растворе пропионовой кислоты (HProp) с последующим упариванием раствора. Для данных сольватов методами РФА, ИК-спектроскопии и ТГА в воздушной атмосфере был определен состав и изучено термическое поведение.

Для всех лантанидов в ряду Sm–Ho доказано существование структуры $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_3]_2 \cdot 0.5\text{HProp}$, ранее описанной только для Dy. Методом РФА доказана изоструктурность соединения Dy и полученных в работе сольватов. Молекула



Показано, что пропионаты Y, Er–Lu выделяются из раствора в виде моногидратов $\text{LnProp}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В литературе описаны два структурных типа $\text{LnProp}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: α -фаза (для Y) и β -фаза (для Yb и Lu). Методом РФА установлена принадлежность выделенных $\text{LnProp}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln: Y, Tm, Yb) к данным фазам. Более того, было доказано существование α -фазы для Yb и β -фазы для Y и Tm.

Согласно данным термического анализа, полученные сольваты отщепляют молекулы воды и кислоты в диапазоне температур 50 – 150°C. В результате образуются безводные пропионаты, которые были отдельно синтезированы методом термической сушки соответствующих сольватов в динамическом вакууме. Данные РФА и ИК-спектроскопии для этих соединений были сопоставлены с аналогичными данными для безводных ацетатов РЗЭ. Для дальнейшего изучения структуры безводных пропионатов предполагается выращивание монокристаллов сольвоотермальным методом и выполнение РСА.

Полученные безводные пропионаты иттрия и тулия были успешно использованы для синтеза разнолигандных комплексов с диэтилентриамином (DETA) $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{DETA}$. Соединения были выделены в результате синтеза в абсолютном ацетонитриле в атмосфере сухого аргона. Получены монокристаллы комплексов, с которых будет проведен РСА. Полученные комплексы легко гидролизуются на воздухе, что позволяет их использовать в качестве прекурсоров для нанесения тонких пленок РЗЭ-содержащих оксидов методом химического осаждения из растворов.

e-mail: mr.kendin@mail.ru, tsymbarenko@gmail.com

Люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами

А.Д. Коваленко,^а П.О. Рублев,^а А.С. Бурлов,^б В.В. Уточникова^а

а) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

б) Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, таким как узкие полосы люминесценции, большие времена жизни, постоянство полос люминесценции, материалы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) вызывают огромный научный и практический интерес. Тем не менее, неорганические соединения лантанидов обладают низкими коэффициентами молярной экстинкции и низкой проводимостью, что делает их применение в качестве материалов для биовизуализации и органических светоизлучающих диодов (OLED) неэффективным. Решением такой проблемы является введение органического лиганда, который, с одной стороны, может обладать высоким коэффициентом молярной экстинкции, а, с другой стороны, может обеспечивать дырочную или электронную проводимость. Тем не менее, подбор оптимального лиганда и синтез комплекса, обладающего всеми необходимыми свойствами, является сложной задачей. Если такая задача уже частично решена для КС РЗЭ, излучающих в видимой области, то синтез комплексов, обладающих люминесценцией в инфракрасной (ИК) области, является актуальной задачей. Связано это, во-первых, с низкой эффективностью переноса энергии с лиганда на ИК излучающий ион лантанида, и, во-вторых, с легким гашением ИК люминесценции на колебаниях связей, в первую очередь –ОН групп, так что типичные значения квантовых выходов (QY) ИК люминесценции не превышают долей процента. Одним из перспективных классов лигандов, способных сенсibilизировать ИК люминесценцию и обладающих проводимостью, являются полиидентатные основания Шиффа. В работе представлено исследование люминесцентных свойств в видимой и ИК областях комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-(арилоил)-гидразонами (Рисунок 1).

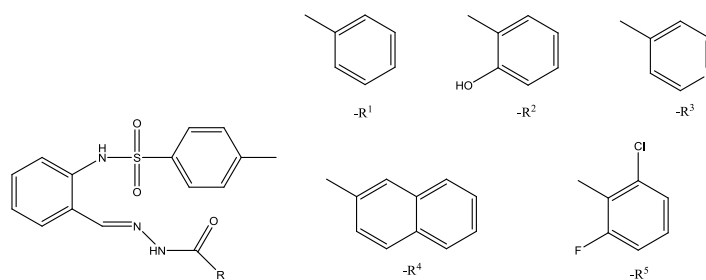
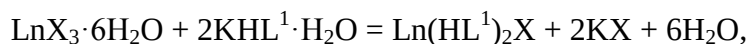
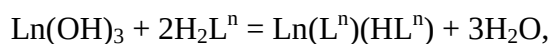
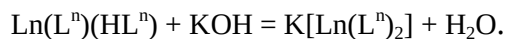


Рисунок 1. Органические лиганды (H_2L^n).

Комплексы состава $K[Ln(L^n)_2]$ ($n=1, 4$), $Ln(L^n)(HL^n)$ ($n=1-4$) и $Ln(HL^1)_2X$ ($X = Cl, NO_3$) были синтезированы в соответствии с уравнениями реакций:





Рентгеноструктурный анализ показал, что все комплексы мономерны, а строение фрагмента $[\text{Ln}(\text{H}_x\text{L}^n)_2]^{(2x-1)+}$ ($x = 0, 0.5, 1$) не зависит от заряда органического лиганда.

Было показано, что на энергию триплетного уровня влияет как степень депротонирования лиганда ($T_1((\text{L}^1)^{2-})=19400 \text{ см}^{-1}$, $T_1((\text{L}^1)^{2-})=17100 \text{ см}^{-1}$) так и наличие заместителя. Увеличение сопряженности системы приводит к понижению энергии триплетного уровня ($T_1((\text{L}^4)^{2-})=16700 \text{ см}^{-1}$), а введение гетероатома или –ОН группы – к увеличению энергии триплетного уровня ($T_1((\text{L}^2)^{2-})=17700 \text{ см}^{-1}$).

Полученные значения энергий триплетных уровней находятся очень близко к уровню $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} (17200 см^{-1}), так что минимальные различия в энергиях триплетных уровней сильно влияют на люминесцентные свойства комплексов европия. Комплексы $\text{Eu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}$, $\text{Eu}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)$, $\text{Eu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)$ демонстрируют сильную зависимость интенсивности ионной люминесценции европия от температуры, которая в диапазоне от 77 до 298 К описывается формулой

$$I = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)},$$

где A соответствует отношению констант излучательных и безизлучательных процессов при 0К, а энергия активации E_a соответствует разнице уровней $[T_1-^5\text{D}_0]$, что свидетельствует о наличии температурно-активированного процесса переноса энергии с уровня $^5\text{D}_0$ иона европия на триплетный уровень лиганда. В то же время комплексы $\text{Eu}(\text{L}^3)(\text{HL}^3)$, $\text{Eu}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)$ демонстрируют низкоинтенсивную люминесценцию, практически не зависящую от температуры. Это связано с наличием низколежащего триплетного уровня (в комплексе $\text{Eu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)$ $T_1=16700 \text{ см}^{-1}$) либо состояния с переносом заряда с лиганда на металл (в $\text{Eu}(\text{L}^3)(\text{HL}^3)$), которые выступают в качестве гасителя люминесценции европия.

Комплексы иттербия демонстрируют интенсивную ИК люминесценцию, значения квантовых выходов которой достигают 1.5%. Это связано, во-первых, с высокой эффективностью сенсibilизации, а, во-вторых, с отсутствием координированных молекул растворителя. Клеточные исследования показали, что комплексы демонстрируют высокую клеточную проницаемость и низкую токсичность. Были получены OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/K[Yb(Lⁿ)₂]/TPBi/LiF/Al, где комплексы $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}^n)_2]$ ($n = 1, 4$) выступают в качестве эмиссионного слоя. Их эффективность достигает 385 mkWt/Wt, что находится на уровне рекордных значений. Высокая растворимость, проводимость, стабильность в растворе и интенсивная ИК люминесценция позволяют рекомендовать комплексы $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}^n)_2]$ в качестве материалов для биовизуализации и эмиссионных слоев OLED.

Благодарности: к.х.н. Бушмаринову И.С. и асп. Головушкину А. С. за рентгеноструктурные исследования, д. ф.-м.н. Лепневу Л.С. за помощь в исследовании люминесцентных свойств комплексов, асп. Калякиной А.С. за клеточные исследования, к.х.н. Павлову А.А. за исследование строения комплекса в растворе методами ЯМР, к. ф.-м. н. Вщенко А.А. за помощь в производстве и тестировании OLED.

e-mail: adk1094@yandex.ru

НОВЫЕ 3D-3D'-4F-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

П.С. Коротеев, Н.Н. Ефимов, А.Б. Илюхин, А.В. Гавриков, Ж.В. Доброхотова,

В.М. Новоторцев

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

Гетерометаллические комплексы, содержащие атом одного из металлов в составе металлоорганического карбоксилатного лиганда, представляют собой сравнительно малоизученный тип соединений. В последние годы нами были получены и исследованы 3d-4f-гетерометаллические карбоксилаты, содержащие фрагмент цимантрена ($\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$) [1, 2], а также ферроцена ($\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$) [2, 3] и бенхротрена ($\text{Bcr} = (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$) [4].

Представляло интерес получение соединений, включающих три различных металла в одной молекуле. С использованием ферроценкарбоновой кислоты FcCO_2H и триэтанолamina (H_3tea) в качестве остовообразующих лигандов, получена серия изоструктурных триметаллических комплексов $[\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{FcCO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{Htea})_2] \cdot 2\text{MePh} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (1), Dy (2), Ho (3), Er (4) и Y (5); $\text{H}_3\text{tea} = \text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_3$) с дефектной дикубановой [5] структурой остова. Во всех комплексах дважды депротонированный триэтаноламин тридентатно хелатирует ион хрома (Рис. 1), однако для Tb был также выделен аналогичный изомерный комплекс **1a**, в котором Tb^{3+} тетрадентатно хелатирован триэтаноламином. Был также получен аналогичный комплекс на основе Dy^{3+} , Fe^{3+} и цимантренкарбоновой кислоты $[\text{Dy}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{CymCO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{Htea})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{MeCN}$ (6). Магнитные измерения в постоянном поле свидетельствуют о ферромагнитных взаимодействиях в металлоостове комплексов 2 и 3 при $T \approx 25$ К (Рис. 1), а также в комплексе 5 ниже 20 К. Комплексы 1, 2, 3, 4 и 6 демонстрируют свойства молекулярных магнитов с барьерами перемагничивания $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ 56, 80, 48, 14 и 20 К, соответственно. Термолиз комплексов 1-5 был исследован с помощью методов ТГА и ДСК; продукты, образующиеся в атмосфере воздуха, содержат смешанные оксиды $\text{LnFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

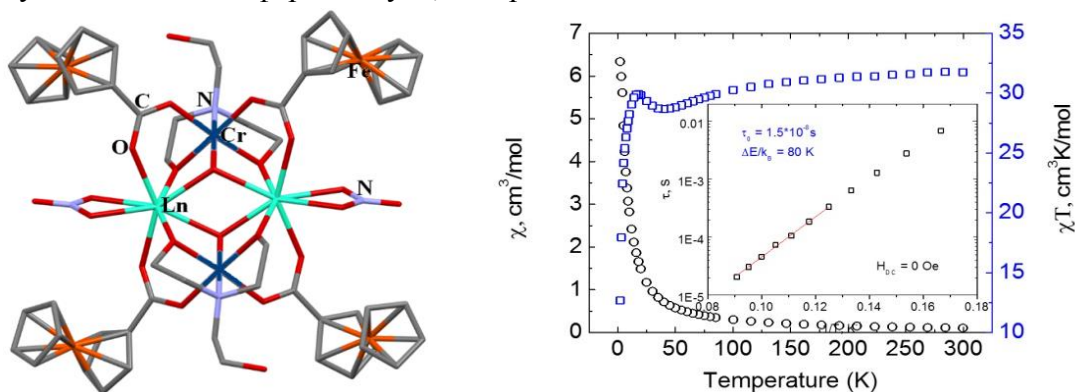


Рис. 1. Структура комплексов 1-5 (слева); зависимости $\chi_M(T)$, $\chi_M T(T)$ (справа) и анализ данных магнитных измерений комплекса 2 в переменном поле с использованием закона Аррениуса (справа, вставка).

На основе CymCO_2H и ферроценфосфиноксидного лиганда $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ (L) была получена серия изоструктурных $3d\text{-}3d'\text{-}4f$ -гетерометаллических комплексов $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2\text{L}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (7), Dy (8), Ho (9), Er (10); Solv – сольватные молекулы CH_3CN и/или CHCl_3). Производные Er и Ho проявляют свойства молекулярных магнитов; величины энергетических барьеров перемагничивания для них составляют Δ_{eff}/k_B 10.1 и 3.8 К соответственно (Рис. 2).

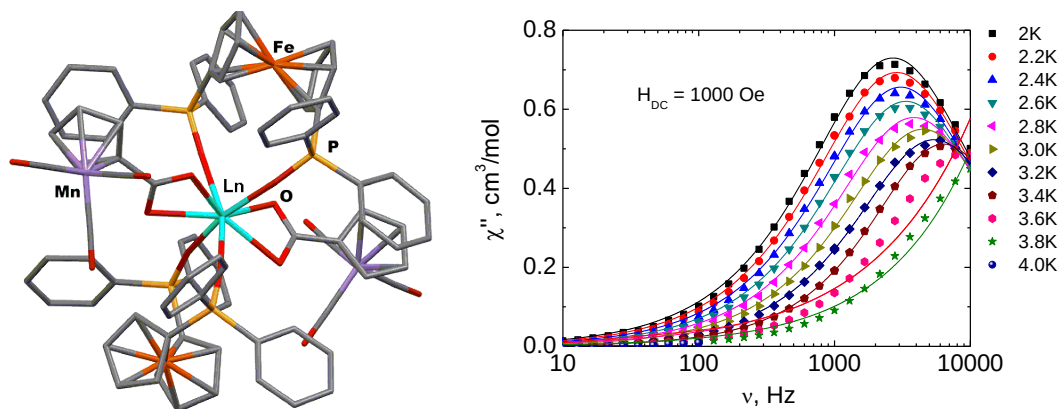


Рис. 2. Структура комплексов **7-10** (слева); частотные зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости образца комплекса **10** при различных температурах в поле $H = 1000$ Э (справа).

- [1] P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, A.V. Gavrikov, V.M. Novotortsev, *Russ. J. Coord. Chem.* 2016, **42**, 591-603.
- [2] N.N. Efimov, P.S. Koroteev, A.V. Gavrikov, A.B. Ilyukhin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev, *Magnetochemistry*, 2016, **2**(4), 38.
- [3] P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, N.N. Efimov, A. B. Ilyukhin, V.M. Novotortsev, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, **40**, 495-504.
- [4] A.V. Gavrikov, P.S. Koroteev, N.N. Efimov, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin, A.K. Kostopoulos, A.-M. Ariciu, V.M. Novotortsev, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3369-3380.
- [5] P.S. Koroteev, N.N. Efimov, A.B. Ilyukhin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **418**, 157–162.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-00938).

e-mail: pskoroteev@list.ru

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Д.С. Кошелев, А.В. Медведько, В.В. Уточникова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Координационные соединения (далее КС) лантанидов перспективны для использования в качестве люминофоров в таких востребованных областях как биовизуализация и OLED (Organic Light-Emitting Diode) из-за своих уникальных люминесцентных свойств. Общим требованием к люминесцентному материалу является наличие высокого квантового выхода, однако существуют также специфические требования к физико-химическим свойствам вещества в зависимости от применения. Например, для биовизуализации необходима высокая растворимость, высокое поглощение органического лиганда и нетоксичность, а для OLED – высокая подвижность носителей заряда. В данной работе предлагается использовать анионы сопряженных гетероароматических кислот в качестве анионных лигандов для КС лантанидов, поскольку исходя из анализа литературных данных ожидается, что высокое сопряжения и наличие гетероатома приведет к росту поглощения, растворимости и стабильности КС в растворе, а так же к появлению транспорта носителей заряда [1]. В качестве таких кислот были выбраны бензофуран-2-карбоновая (Hbfc), бензоксазол-2-карбоновая (Hboz) и бензотиазол-2-карбоновая (Hbtz) кислоты (Рис. 1), отличающиеся природой и количеством гетероатомов в своем составе. Таким образом, целью настоящей работы стал синтез КС с анионами вышеперечисленных кислот и их тестирование в качестве люминесцентных материалов.

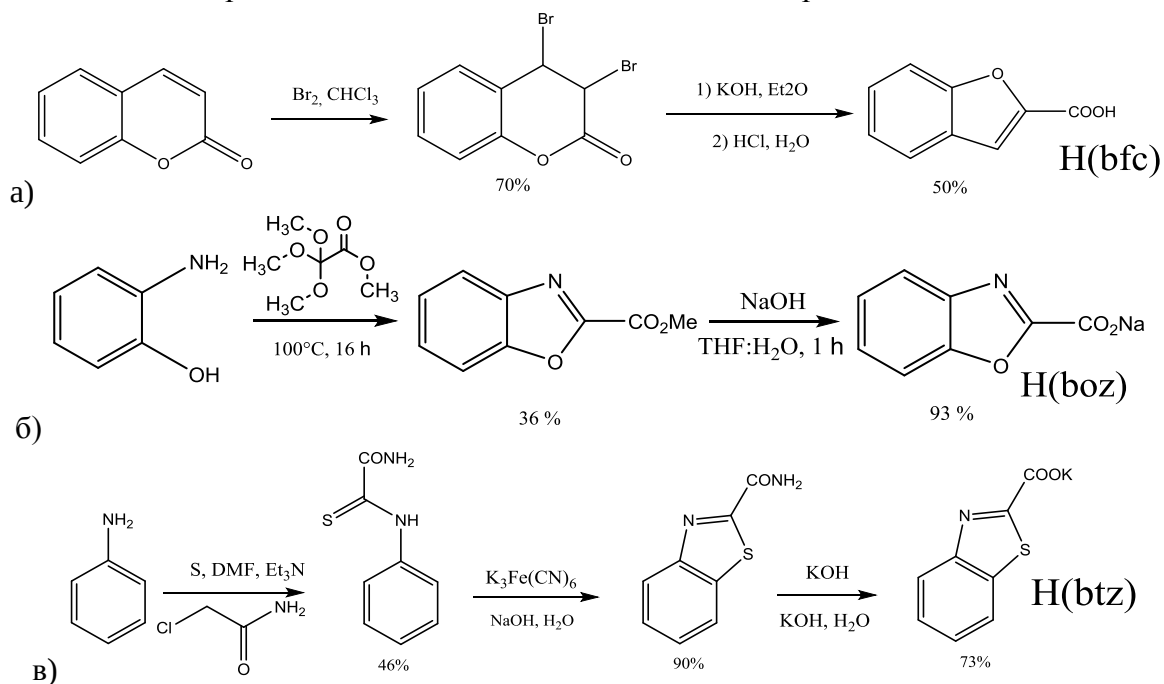
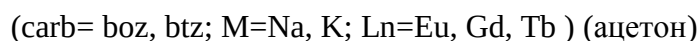
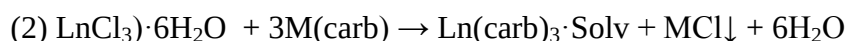
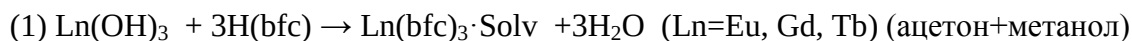
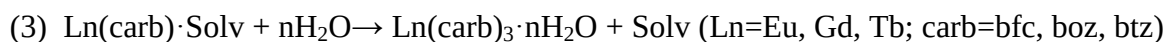


Рис. 1. Структурные формулы: а) бензофуран-2-карбоновой (Hbfc), б) бензоксазол-2-карбоновой (Hboz) и в) бензотиазол-2-карбоновой (Hbtz) кислоты

Все кислоты были ранее описаны в литературе, но в нашей работе методики их синтеза были оптимизированы или разработаны заново. Поскольку кислоты H(boz) и H(btz) имеют склонность к декарбоксилированию в водном растворе, их выделяли в виде солей Na(boz) и K(btz). Соответственно, для получения КС лантанидов в растворе были использованы реакции нейтрализации (1) и обмена (2). Для второй реакции растворитель и щелочной металл (М) были выбраны таким образом, чтобы МСl выпадал в осадок, а $\text{Ln}(\text{carb})_3 \cdot \text{Solv}$ оставался в растворе и мог быть выделен последующим удалением растворителя на ротационном испарителе.



В составе всех полученных КС по данным РСА и ТГ присутствует ацетон и метанол, что противоречит их использованию в биовизуализации, поэтому КС были перекристаллизованы из воды (3). Состав полученных соединений был подтвержден совокупностью методов ТГА, РФА и элементного анализа.



Все соединения оказались хорошо растворимы в органических растворителях и достаточно растворимы в воде (вплоть до 8,5 г/л). Все кислоты обладают высоким поглощением (до $\epsilon=15000$ л/(моль·см)), а их анионы эффективно сенсibiliзируют люминесценцию европия, а люминесценция тербия наблюдается только при пониженной температуре, что связано с низкой энергией триплетного возбужденного состояния лигандов ($E_t \approx 20\,400$ см⁻¹). Это позволило успешно применить КС европия в биовизуализации [2] и OLED. Проведенные исследования показали, что полученные КС не обладают токсичностью и обладают подвижностью носителей заряда.

[1] V.V. Utochnikova and N.P. Kuzmina. Photoluminescence of lanthanide aromatic carboxylates. *Russ. J. Coord. Chem.*, 42(10):640–656, 2016.

[2] V.V. Utochnikova, D.S. Koshelev. Lanthanide 2-benzofuranates: synthesis, structure, and the use for bioimaging, *Opt. Mater.*, 2017 DOI: 10.1016/j.optmat.2017.05.038.

Благодарности: асп. Калякиной А.С. за помощь с измерением цитотоксичности и проведением конфокальной микроскопии и к.ф.-м.н. Ващенко А.А. за помощь в создании и тестировании OLED.

e-mail: dan_kosh@mail.ru

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ НА КОМПЛЕКСАХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ И КАЛЬЦИЯ

И.В. Лапшин,^a А.А. Трифионов^{a,б}, И.В. Басалов^a

a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Реакции гидрофункционализации непредельных субстратов, то есть присоединения связи Е–Н по кратной связи С–С, являются удобным и атом-экономным синтетическим методом получения элементоорганических соединений, удовлетворяющим концепции зеленой химии. В случае гидрофосфинирования, такие реакции имеют высокий активационный барьер и требуют использования катализаторов для увеличения скорости процесса и селективности.

В рамках исследований комплексов на основе редко- и щелочноземельных элементов в различных трансформациях непредельных субстратов, были разработаны и синтезированы новые амидные комплексы кальция, иттербия(II) и самария(II), содержащие нейтральные карбеновые лиганды – 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден (IiPr_2) и 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден (IiPr_2Me_2) (Рис. 1-2).

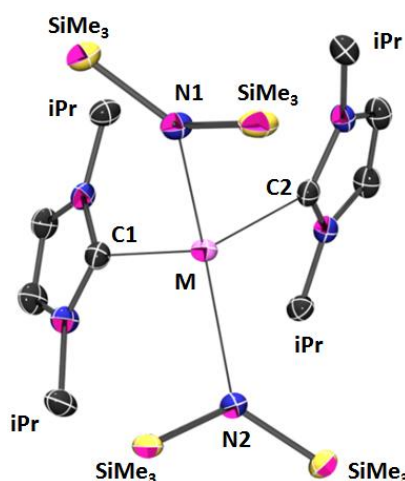


Рис. 1. Строение карбеновых комплексов $(\text{IiPr}_2)_2\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, ($\text{M}=\text{Ca}$, Yb , Sm).

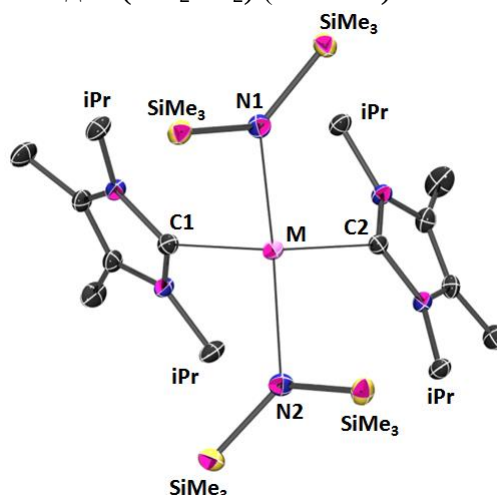


Рис. 2. Строение карбеновых комплексов $(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)_2\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, ($\text{M}=\text{Ca}$, Yb , Sm).

Полученные комплексы позволяют проводить гидрофосфинирование широкого ряда ненасыщенных субстратов, таких как пара-замещённые стиролы, 2-винилпиридин, 2,3-диметилбутadiен, стильбен, фенилацетилен и толан. Амидные комплексы иттербия(II), самария(II) и кальция проявляют высокую каталитическую активность и селективность в реакциях гидрофосфинирования стирола фенил-, дифенил-, мезитил- и дициклогексилфосфином с высокими значениями TOF вплоть до 0,2% загрузки катализатора.

Осуществлен первый пример использования комплексов кальция, иттербия(II) и самария(II) в качестве катализаторов алкилирования фосфина (PH_3) стиrolами различного строения и рядом других ненасыщенных субстратов (Рис. 3).

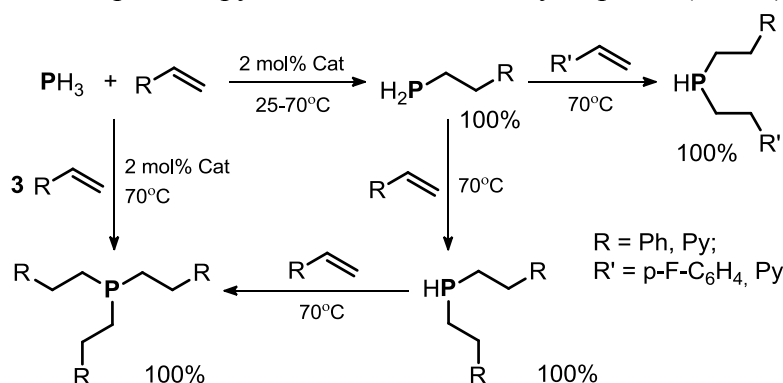


Рис. 3. Каталитическое алкилирование фосфина стиrolами и 2-винилпиридином.

Установлено, что процесс реакции последовательного алкилирования фосфина в присутствии, протекает с высокой селективностью на всех стадиях на всех стадиях, что позволяет селективно получать моно-, двух- и трёхзамещённые алкилфосфины (Рис. 4). За счёт высокой хемоселективности процесса каталитического гидрофосфинирования последовательное алкилирование фосфина может быть использовано, как удобный синтетический подход к получению несимметричных замещённых фосфинов, что и было продемонстрировано в работе.

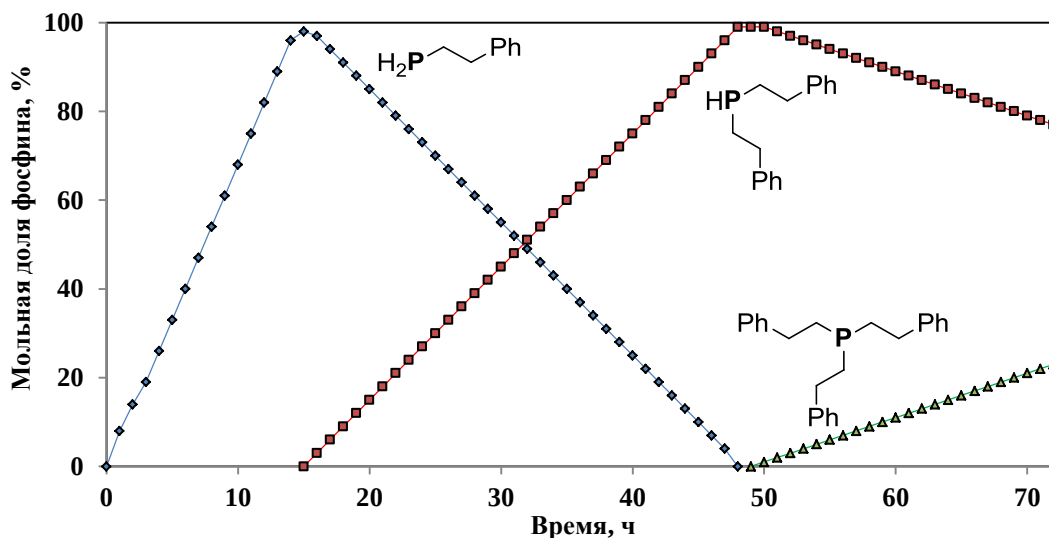


Рис. 4. Последовательное алкилирование фосфина стиrolом.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта РНФ (Грант №17-73-20262).

e-mail: student.unn@gmail.com

БИС(ТЕТРАМЕТИЛАЛЮМИНАТНЫЕ) И БИС(ТОЛУИДИНОВЫЕ) КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ В КАТАЛИЗЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

О.А. Линникова,^a А.О. Толпыгин,^a А.А. Трифонов^{a,б}

а) ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

б) ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Разработка эффективных и селективных катализаторов полимеризации легкодоступных сырьевых мономеров с целью получения высококачественных полимерных материалов является предметом давних исследований научных коллективов. Получение синтетического полиизопрена является одним из перспективных направлений использования катализаторов на основе лантаноидов. Синтетический полиизопрен является важнейшим эластомером и находит широкое применение в создании искусственных резин и композиций на их основе. Оптимизация и разработка новых каталитических систем, полимеризации изопрена, представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес для создания материалов с заданными реологическими свойствами.

С целью создания новых эффективных катализаторов полимеризации изопрена (Схема 1), нами была разработана серия новых тридентатных амидинатных лигандов 2-[Ph₂P=X]C₆H₄NHC(tBu)=N(2,6-Me₂C₆H₃) отличающихся типом дополнительной донорной группы (X = O, S), способной координироваться на центральный атом металла в комплексе¹.

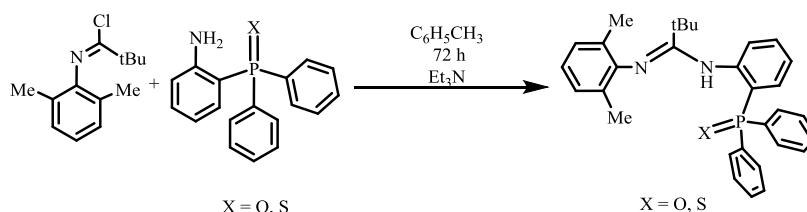


Схема 1

Полученные лигандные системы были применены для синтеза новых бис(тетраметилалюминатных) 2-(P(X)Ph₂)PhNC(tBu)(2,6-Me₂C₆H₃)Ln[(μ-Me)₂AlMe₂]₂ (Ln = Sm(**1**), Nd(**2**), La(**3**), X=O), (Ln = Nd(**4**), La(**5**), X = S) (Схема 2) комплексов лантаноидов.

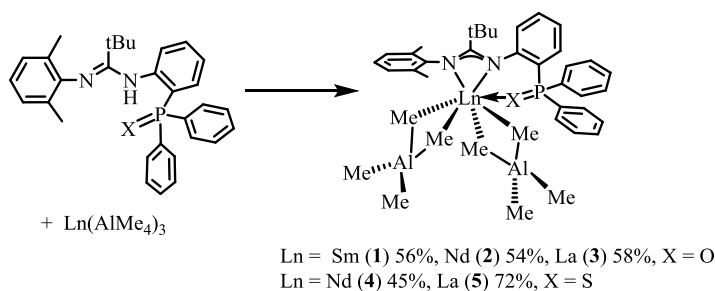


Схема 2

Бис(тетраметилалюминатные) комплексы (Sm, Nd, La) являются активными в полимеризации изопрена и позволяют достичь количественной конверсии 1000 эквивалентов изопрена за время 1–24 часа. Показано, что комплексы (1-5) способны инициировать полимеризацию изопрена в составе не только трех- (1-5)/борат/ AlR_3 ($\text{AlR}_3 = \text{Al}i\text{Bu}_3, \text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}, \text{AlMe}_3$; борат = $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4], [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), но и двухкомпонентных (1-5)/борат каталитических систем. Образцы полиизопрена, полученные на указанных каталитических системах, обладают очень низкой полидисперсностью (1,13) и высоким содержанием *цис*-1,4 звеньев (до 89%).

Было бы интересно исследовать зависимость типа алкильной группы в амидинатных комплексах лантаноидов на их активность и селективность в полимеризации изопрена. С этой целью, нами была изучена реакция эквимольных количеств амидина 2- $[\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{Bu})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ с трис(толуидиновым) производным иттрия $\text{Y}(\text{o-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ (Схема 3).

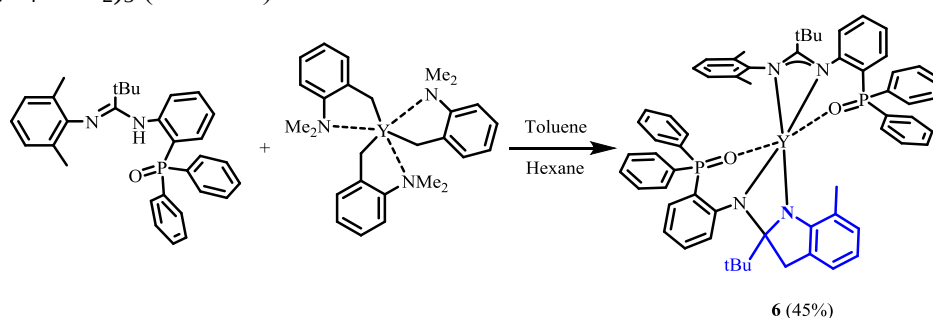


Схема 3

Однако, после перекристаллизации продуктов реакции из смеси толуол/гексан, вместо ожидаемого амидинат бис(толуидинового) комплекса иттрия, нами была выделена половина взятого в реакцию трис(толуидин)иттрия, а также кристаллы металлоорганического соединения, которые согласно данным РСА, представляют собой гетеролигандный комплекс, в котором атом иттрия координирован одним моноанионным тридентатным амидинатным лигандом и одним дианионным тридентатным амидо – индолиновым лигандом (Схема 3).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Президиума РАН «44. Фундаментальные основы химии. Тема № 44.4. Комплексы лантаноидов с нетипичным взаимодействием металл-лиганд, синтез, строение, природа связи, реакционная способность» (№ 0094-2016-0008).

E-mail: lese93@mail.ru

1. Tolpygin A.O., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Aleksanyan D.V., Cui D., Trifonov A.A. *Dalton Trans*, **2015**, 44, 16465

СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ, С ТРИС(ПИРАЗОЛИЛ)МЕТАНОМ.

Т.В. Махрова,^б Д.М. Любов,^{а,б} А.В. Черкасов,^б Г.К. Фукин,^б J. Long,^в Y. Guari,^в Ju. Larionova,^в А.А. Трифонов^{а,б}

а) Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

б) Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ РАН)

в) Institut Charles Gerhardt, Equipe Ingénierie Moléculaire et Nano-Objets, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS (France)

Синтез комплексов лантаноидов, обладающих свойствами мономолекулярных магнитов (SMM), является актуальной задачей как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку эти соединения являются перспективными кандидатами для будущих применений, включая хранение информации с высокой плотностью или квантовое туннелирование. В таких молекулярных соединениях наблюдаемая магнитная бистабильность является следствием появления анизотропного барьера, индуцированного полем лигандов. В связи с этим дизайн координационного окружения, способного эффективно стабилизировать «вытянутые» (Er^{3+}), либо «сплюснутые» (Dy^{3+}) ионы лантаноидов с образованием широкого энергетического барьера, представляется удобным инструментом для создания анизотропии, заданной полем лигандов.

При взаимодействии нитратов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ и хлоридов LnCl_3 с тридентатным трис(3,5-диметилпиразолил)метаном (Трм) в ацетонитриле синтезирована серия гетеролептических комплексов общей формулы $\text{Ln}(\text{Трм})\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{NO}_3$, $\text{Ln} = \text{Tb}$ (1), Dy (2), Er (3); $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Ln} = \text{Tb}$ (4), Dy (5), Er (6)). Согласно данным РСА комплексы $\text{Ln}(\text{Трм})(\text{NO}_3)_3$ 1–3 и $\text{Ln}(\text{Трм})\text{Cl}_3$ 4–6 являются мономерными, а координационные числа ионов лантаноидов составляют 9 и 6 соответственно (Рис. 1).

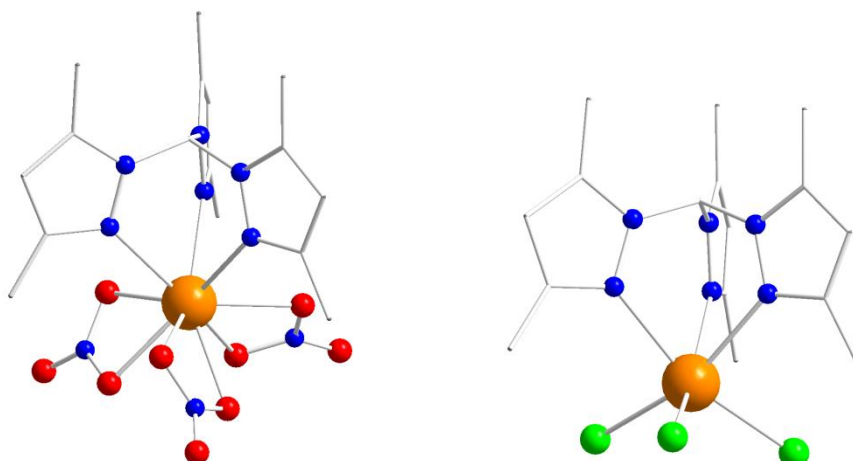


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов $\text{Ln}(\text{Трм})(\text{NO}_3)_3$ 1–3 и $\text{Ln}(\text{Трм})\text{Cl}_3$ 4–6.

Исследования магнетохимических свойств комплексов 1–6 в широком интервале температур показало влияние природы противоиона (NO_3^- , либо Cl^-), связанного с Ln^{3+} , на медленную релаксацию намагниченности. Было обнаружено, что нитратные

лиганды подходят для стабилизации сплюсненной электронной плотности Dy^{3+} , в то время как хлорид анионы генерируют экваториальное кристаллическое поле для вытянутых ионов Er^{3+} . Нитратный $Dy(Tpm)(NO_3)_3$ **2** и хлоридный $Er(Tpm)Cl_3$ **6** комплексы продемонстрировали медленную релаксацию намагниченности, индуцированную полем. С другой стороны, комплексы Tb^{3+} **1** и **4**, содержащие не-Крамеровский ион, не проявляют индуцированного полем поведения SMM независимо от природы аниона.

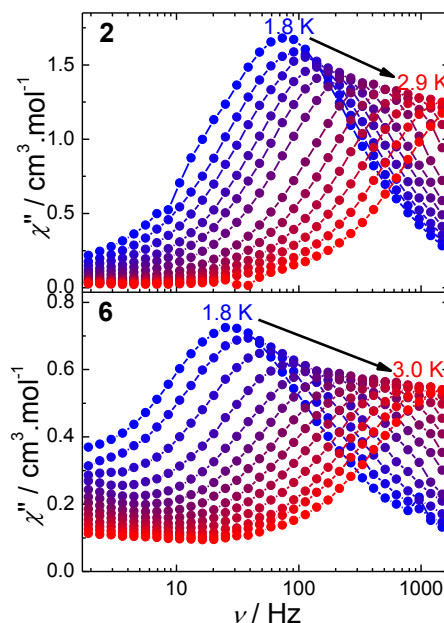


Рис. 2. Зависимость χ'' от частоты магнитного поля для $Dy(Tpm)(NO_3)_3$ **2** (500 Oe) и $Er(Tpm)Cl_3$ **6** (2000 Oe)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант №17-73-30036).

e-mail: trif@iomc.ras.ru; luboffdm@rambler.ru.

ТРИСАЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АКТИВНУЮ М-С СВЯЗЬ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРАЗИИ ИЗОПРЕНА И ГИДРОФУНКЦИОНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ

Г.С. Планкин, А.Н. Селихов, А.А. Трифонов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук. Нижний Новгород, Россия

Комплексы лантаноидов, содержащие высоко реакционно-способные связи Ln-C, до сих пор привлекают к себе внимание исследователей в силу их возможного применения в катализе полимеризации олефинов и диенов, а также ряде процессов гидрофункционализации ненасыщенных субстратов. Наибольшее распространение получили как гомо-, так и гетеролептические алкильные комплексы Ln^{III} , при этом реакционная способность металлокомплекса зачастую находится в обратной корреляции с их стабильностью. В этой связи данная работа направлена на поиск путей стабилизации алкильных производных Ln^{III} , а также исследование факторов, оказывающих решающее значение на свойства комплекса. В качестве альтернативы стандартным алкильным лигандам, широко используемым в химии РЗЭ, нами были предложены объемные трет-бутилзамещенные дифенилметанидные группы.

По реакции обмена между *p,p*-ди-трет-бутилдифенилметанидом натрия (NaTBDM) и LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Dy}$) были получены гомолептические трисалкильные комплексы, не содержащие в своем составе координированных оснований Льюиса. (Схема 1)

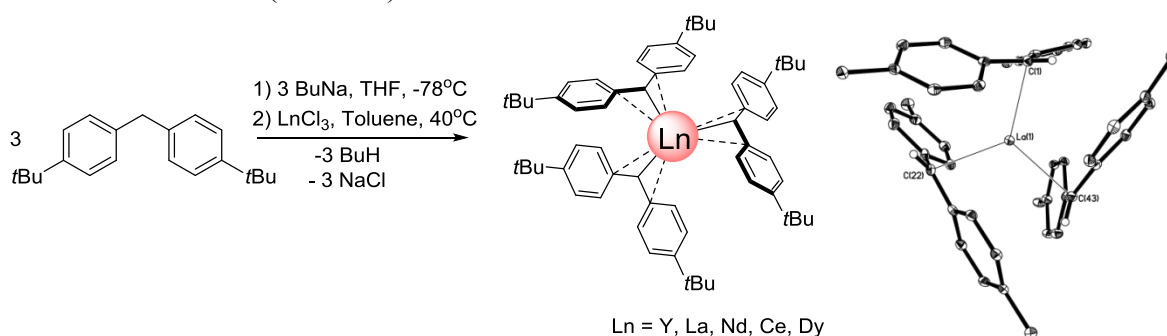


Схема 1

Все синтезированные комплексы продемонстрировали высокую термическую стабильность, по-видимому, вызванную делокализацией отрицательного заряда карбанионных фрагментов за счет сопряжения с π -ароматической системой фенильных колец.

Алкильные производные Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$) в составе трех- и двухкомпонентных каталитических систем ($[\text{Ln}]/\text{Borate}/\text{Al}(\text{iBu})_3$; $[\text{Ln}]/\text{Borate}$) проявили высокую активность в полимеризации изопрена, а также они позволяют проводить гидрофосфинирование дифенилфосфином дифенилацетилена со 100% конверсией и селективностью с преимущественным образованием (Е)-(1,2-дифенилвинил)дифенилфосфина

Множество различных каталитических процессов, таких как полимеризация олефинов и диенов, а также гидрофункционализация ненасыщенных субстратов, протекает с участием катионных алкильных комплексов Ln(III) , как активных каталитических центров. Однако синтез и охарактеризование катионных алкильных комплексов задача довольно сложная, что обусловлено их высокой реакционной способностью. Кроме этого синтез и исследование реакционной способности новых катионных алкильных комплексов представляет несомненный интерес с фундаментальной точки зрения. Число описанных гомолигандных диалкильных монокатионных комплексов Ln(III) крайне невелико. В этой связи с целью расширения круга, а также их потенциального применения в катализе, по реакции трисалкильных комплексов La, Ce, Nd с кислотой Брэнстеда $[\text{NHEt}_3][\text{BPh}_4]$ нами были синтезированы и охарактеризованы новые катионные диалкильные производные. (Схема 2).

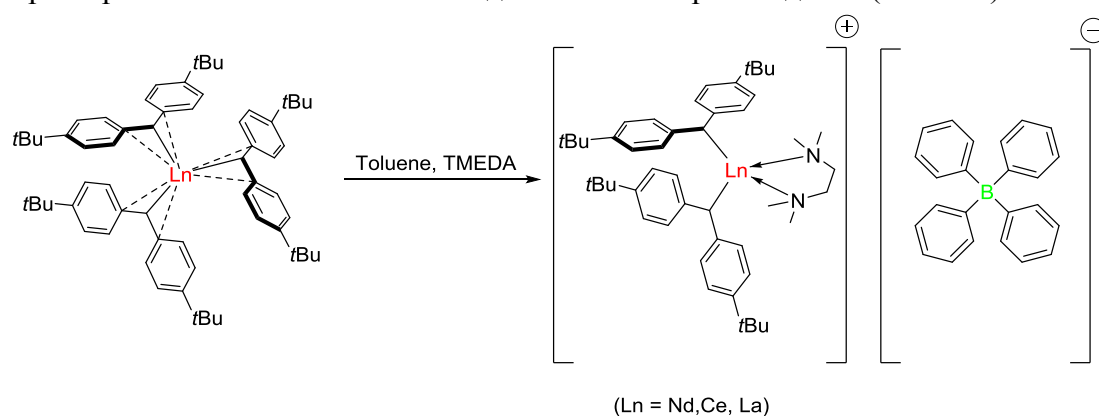


Схема 2

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ Грант № 17-73-20262

E-mail: g_krik@mail.ru; trif@iomc.ras.ru

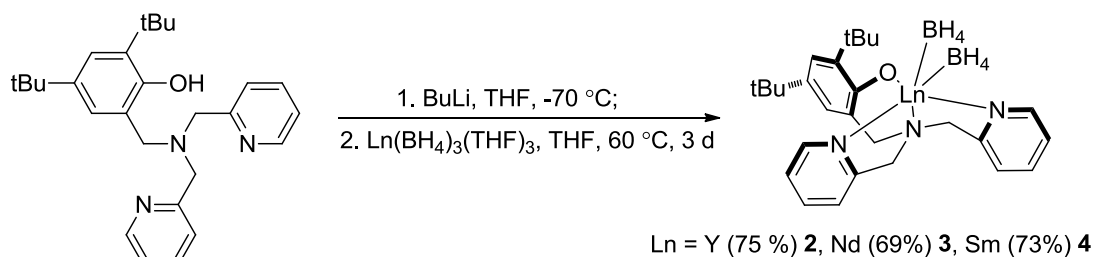
БОРГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМ ФЕНОЛЯТНЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАЦ–ЛАКТИДА И ϵ -КАПРОЛАКТОНА

Н.Ю. Радькова,^a В.Ю. Радьков,^a А.В. Черкасов,^a А.А. Трифонов^{a,б}.

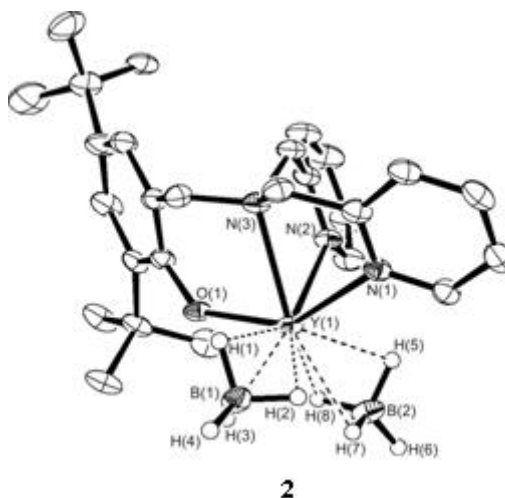
а) Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

б) Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28

В настоящей работе синтезирован полидентатный скорпионатный лиганд $(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2OH)$ (**1**) и исследованы возможные типы координации его аниона на катионы РЗМ. Обменные реакции $Ln(BH_4)_3(THF)_3$ ($Ln = Y, Nd, Sm$) с литиевым производным $(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)Li$, полученным *in situ* взаимодействием **1** с *n*-бутиллитием, приводят к образованию нейтральных бис(боргидридных) комплексов лантаноидов $[(C_5H_4NCH_2)_2NCH_2(3,5-tBu_2C_6H_2O)]Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Y$ (**2**), Nd (**3**), Sm (**4**)).



Согласно данным РСА соединение **2** является мономерным нейтральным бис(боргидридным) комплексом. Связывание боргидридных лигандов с атомом металла происходит через μ_2 -мостиковые атомы водорода. Кроме того координационная сфера катиона иттрия в комплексе **2** включает три атома азота и атом кислорода скорпионатного лиганда, что приводит к формальному координационному числу иттрия, равному 10.



Была исследована каталитическая активность полученных бис(боргидридных) комплексов **2–4** в полимеризации *rac*-лактида. При катализе комплексами **2–4** количественная конверсия мономера достигается за 3 ч при 25 °С. При этом образуются полимеры, характеризующиеся мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.4-1.6$). Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H образующиеся полилактиды имеют атактическое строение с $P_r = 0.54-0.58$.

Комплексы **2–4** продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации ϵ -капролактона. При катализе комплексами **2–4** полная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигается за 30 минут при 25 °С. Полученные образцы полимеров, характеризуются достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.4-2.5$).

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17_03_00253).

e-mail: udilova.n@mail.ru

Природа и энергия Ln...F взаимодействий в полиядерных комплексах лантаноидов с гексафторизопропоксидными лигандами

Р.В. Румянцев, Г.К. Фукин

Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Нейтральные лиганды, координированные атомами Ln, могут оказывать весьма существенное влияние на люминесцентные свойства комплексов. Во-первых, наличие Н-С-, Н-Н- или Н-О- групп в органическом фрагменте приводит к тушению люминесценции [1, 2]. Во-вторых, изменение электронного строения может приводить к изменению энергии LMCT состояния и, как следствие, безызлучательной релаксации [3]. Таким образом, для комплексов, потенциально способным к люминесценции, актуально использование фторированных лигандов, которые за счёт реализации дополнительных дативных C-F→Ln взаимодействий способны заполнять координационную сферу лантаноида. Разработанный нами метод определения наличия такого взаимодействия в комплексах основан на геометрическом подходе [4]. Он удобен и прост в использовании, однако не учитывает реального распределения электронной плотности в молекулах.

С целью исследования влияния внутримолекулярных Ln...F взаимодействий на электронное строение комплексов нами были проведены квантово-химические расчёты [5] трёх комплексов лантаноидов, содержащих гексафторизопропоксидные (O_iPr^F) лиганды и атомы Ln^{2+,3+} (Y³⁺): Eu₃[OCH(CF₃)₂]₇(DME)₂ (**1**), Eu₂Y[OCH(CF₃)₂]₇(DME)₂ (**2**) и Yb₃[OCH(CF₃)₂]₇(THF)(Et₂O) (**3**). Молекулярное и кристаллическое строение выбранных комплексов, а также их люминесцентные свойства были исследованы ранее и подробно описаны в [6, 7]. Оптимизированная геометрия демонстрирует удовлетворительную сходимость с данными рентгенодифракционных исследований. Среднее отклонение Ln-O связей составляет 0.063, 0.061 и 0.024 Å для **1**, **2** и **3**, соответственно. Наименьшая разница в энергиях ВЗМО и НСМО для комплекса **1** (1.040 eV), говорит о его меньшей стабильности и большей реакционной способности относительно **2** и **3** (ΔE = 4.563 и 4.228 eV для **2** и **3**, соответственно).

Топологический анализ [8] комплексов **1-3** показал, что все Ln(Y)-O и Ln...F взаимодействия, за исключением взаимодействий Eu³⁺ и Yb³⁺ с терминальными и μ₂-мостиковыми O_iPr^F-лигандами соответствуют типу закрытых оболочек ($\square^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$). В свою очередь, Ln³⁺-O_{term} и Ln³⁺-μ₂-O относятся к типу промежуточных взаимодействий ($\square^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$).

По четыре внутримолекулярных взаимодействия C-F→Ln²⁺ удаётся локализовать в рамках подхода «Атомы в молекулах» (AIM) Р.Бейдера [9] в комплексах **1-3**. Для оценки энергии дативных взаимодействий мы использовали корреляцию Эспинозы - Моллинса - Лекомта (ЭМЛ) [10]. Энергия Eu...F взаимодействий в **1** и **2** лежит в интервале -2.92 ÷ -6.87 ккал/моль, что лишь незначительно меньше соответствующих значений для координационных Eu-O(DME) связей (-5.44 ÷ -7.97 ккал/моль). Для сравнения, энергия Eu-O(iPr^F) варьируется в диапазоне от -5.38 до -37.56 ккал/моль при переходе от μ₃-лигандов к терминальным. Для **3** наблюдается подобная картина: энергия Yb...F взаимодействий составляет от -6.09 до -7.81 ккал/моль, Yb-O(THF, Et₂O) равна -14.79 и -14.06 ккал/моль, а Yb-O(iPr^F) -11.387 ÷ -46.120 ккал/моль. Таким образом, внутримолекулярные Ln...F взаимодействия необходимо учитывать при определении химического окружения Ln и его координационного числа.

Исследование строения **1-3** с помощью комплекса структурно-топологических программ ToposPro [11] показало, что сразу 9 C-F→Ln взаимодействий можно отнести к

сильным валентным взаимодействиям в **1** и по 10 – в **2** и **3**. При этом взаимодействия, наличие которых подтверждает AIM метод, соответствуют контактам с телесными углами (SA) $7.23 \div 12.46\%$, а оставшиеся 17 Ln...F взаимодействий имеют SA $0.52 \div 3.36\%$. Для того, чтобы выяснить реальное распределение электронов в области предполагаемых C-F→Ln взаимодействий, нами был произведён расчёт индексов делокализации (DI) для комплексов **1-3** [12]. Оказалось, что количество электронов, делокализованных между атомами Ln и F в комплексах **1-3**, находится в прямой зависимости от телесного угла, соответствующего взаимодействию (см. рис. 1).

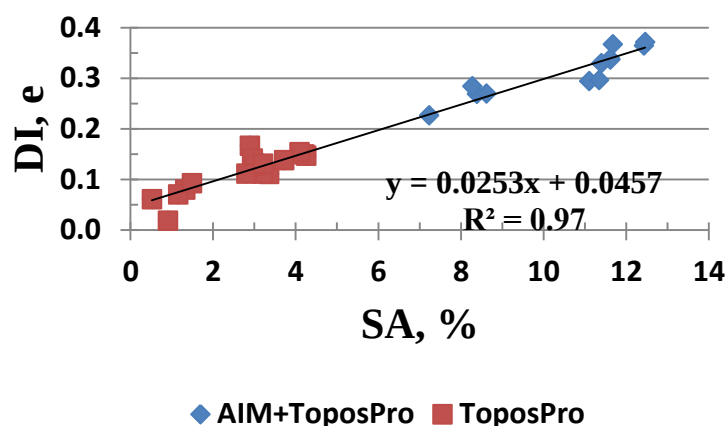


Рис. 1. Зависимость индексов делокализации (DI) от телесных углов (SA), соответствующих внутримолекулярных взаимодействий Ln...F в **1-3**.

Таким образом, анализ DI подтверждает наличие взаимодействия для всех, обнаруженных ToposPro внутримолекулярных C-F→Ln в **1-3**. Однако следует отметить, что для Ln...F взаимодействий, обнаруженных только ToposPro, наблюдается более низкая локализация электронной плотности ($0.018 \div 0.166$ e) по сравнению с взаимодействиями, которые подтверждены обоими методами ($0.226 \div 0.371$ e).

Кроме C-F→Ln взаимодействий в комплексах **1-3** также были обнаружены многочисленные внутримолекулярные F...F, F...H, и F...O взаимодействия, дополнительно стабилизирующие наблюдаемое молекулярное строение комплексов.

[1]. Coord. Chem. Rev., 2015, 293–294, 19–47.

[2]. M. D. Romanelli, Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy Graduate Program in Chemistry & Chemical Biology, the Graduate School-New Brunswick Rutgers, the State University of New Jersey, 2010, 166 p.

[3]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 11000–11005.

[4]. Известия Академии наук. Серия химическая, 2017, 9, 1557–1562.

[5]. Gaussian 09, Frisch M. J. et al., 2009.

[6]. Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, 4, 848–853.

[7]. Dalton Trans., 2016, 45, 3464–3472.

[8]. Keith TA AIMAll (2014) Version 14.06.21, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA aim.tkgristmill.com

[9]. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория, М.: Мир. - 2001. - с. 532.

[10]. Chemical Physics Letters, 1998, 285(3), 170–173.

[11]. Cryst. Growth Des., 2014, 14, 3576. ToposPro v. 5.0.2.1.

[12]. J. Comp. Chem., 2012, 33, 580–592. Multiwfn v. 3.3.8.

Благодарности: проекту РФФИ №17-03-01257 А

e-mail: romanrum@iomc.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С БИС(АМИДИНАТНЫМИ) ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *РАЦ*-ЛАКТИДА.

А.А. Сачкова,^а А.О. Толпыгин,^а А.А. Трифонов^{а,б}

а) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

б) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в природных условиях, полиэферы, и, в частности, полилактид, широко используются в качестве упаковочных материалов, а также в медицине в качестве саморассасывающихся шовных материалов, имплантатов, средств доставки лекарственных веществ и пролонгаторов их действия. Тот факт, что механические свойства алифатических полиэфиров, а также скорость их биodeградации и совместимость с тканями организма сильно зависят от молекулярной массы полимера, коэффициента полидисперсности и микроструктуры ставит задачу контроля этих параметров, и, следовательно, создания катализаторов, позволяющих осуществлять процесс полимеризации в контролируемом режиме, с высокими скоростями в мягких условиях и получать полимерные материалы с заданными свойствами. В силу своей нетоксичности, наиболее перспективными катализаторами для получения биоразлагаемых и биосовместимых материалов на основе полиэфиров являются комплексы редкоземельных элементов. Настоящая работа посвящена разработке катализаторов полимеризации *рац*-лактида на основе комплексов редкоземельных металлов, содержащих *анса*-бис(амидинатные) лиганды.

Была разработана методика синтеза нового потенциально шестидентатного бис(амидина), содержащего две $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ донорные группы (Схема 1).

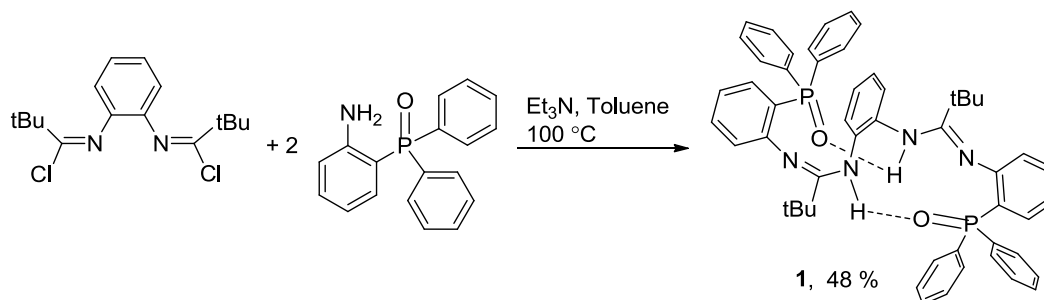


Схема 1.

Согласно данным РСА, в кристаллическом состоянии в бис(амидине) **1** присутствуют внутримолекулярные водородные связи между атомами кислорода $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ групп и атомами водорода "соседних" амидинатных фрагментов.

С целью получения бис(амидинат) моноамидных комплексов РЗЭ, нами были исследованы реакции бис(амидинат) натриевых производных с дихлорамидными комплексами неодима и иттрия (Схема 2). При этом, реакция бис(амидинат) натриевого производного с дихлорамидным комплексом неодима ожидаемо приводит к бис(амидинат) моноамидному комплексу **3**. Неожиданным оказался тот факт, что

аналогичная реакция с дихлорамидным производным иттрия, приводит к бис(амидинат)-амидинатному комплексу иттрия **4** с выходом 15% (Схема 2).

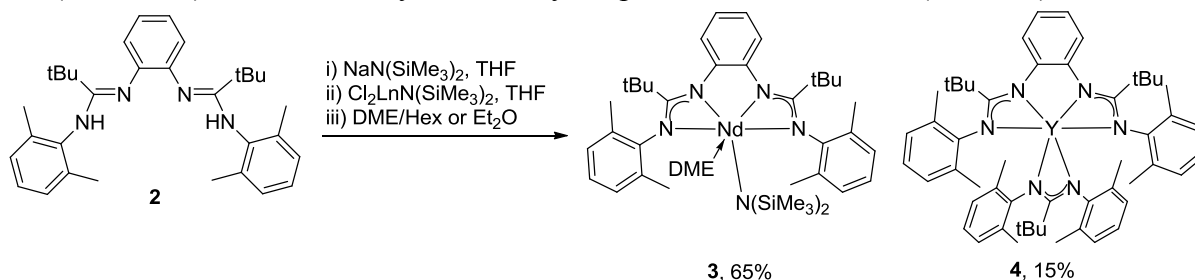


Схема 2.

Мы предполагаем, что моноамидинатный лиганд $((2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2\text{C}(\text{tBu})^-)$ в комплексе **4** является продуктом разрыва бис(амидинатного) лиганда $\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-}\{\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\}^{2-}$, протекающего по неустановленному на сегодняшний день механизму в ходе реакции бис(амидината) натрия с дихлорамидом иттрия. Более того, следует отметить, что данная реакция воспроизводима с выходами от 12 до 17%.

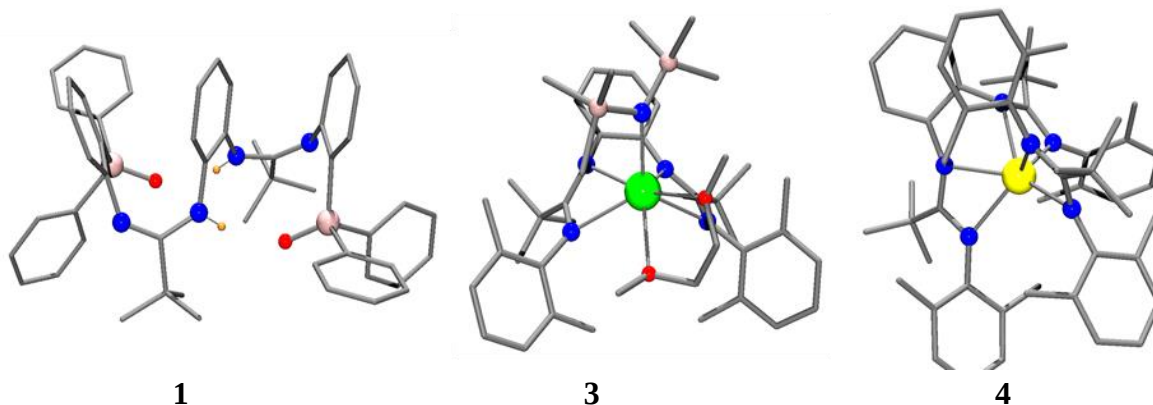


Рис. 1. Молекулярное строение соединений **1**, **3**, **4**.

Моноамидинатный комплекс неодима **3** проявил высокую активность в полимеризации *rac*-лактида и способен приводить к количественной конверсии до 500 эквивалентов мономера за время до 2 часов в растворе толуола при комнатной температуре. Полученные полимерные образцы имеют атактическое строение и несколько уширенную полидисперсность ($M_w/M_n = 1.47\text{--}1.82$). Молекулярные массы полимеров существенно завышены в сравнении с теоретически рассчитанными, вследствие медленного иницирования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 17-03-00253 А).

e-mail: toao2@yandex.ru

ТРИС-ИМИНОПИРИДИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ

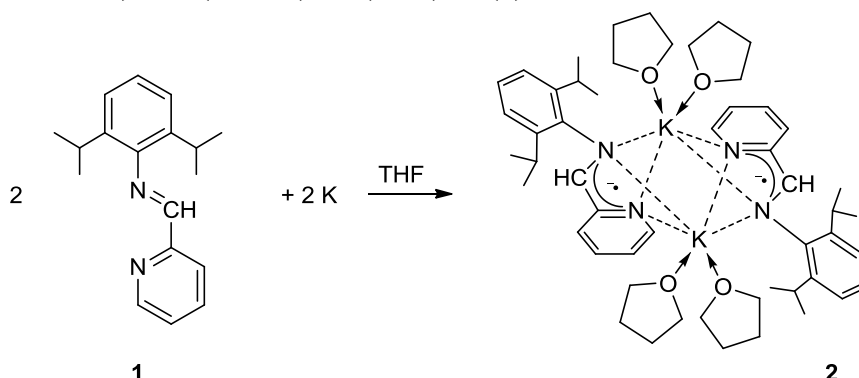
IPy_3Ln ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$)

Г.Г. Скворцов,^б К.А. Лысенко,^а Е.В. Баранов,^б А.В. Черкасов,^б А.А. Трифонов^{а,б}

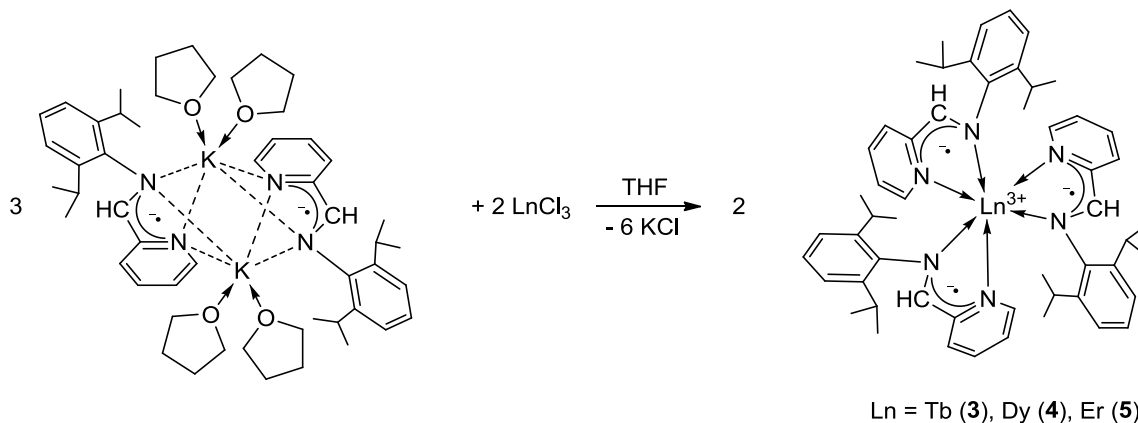
а) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49.

б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28.

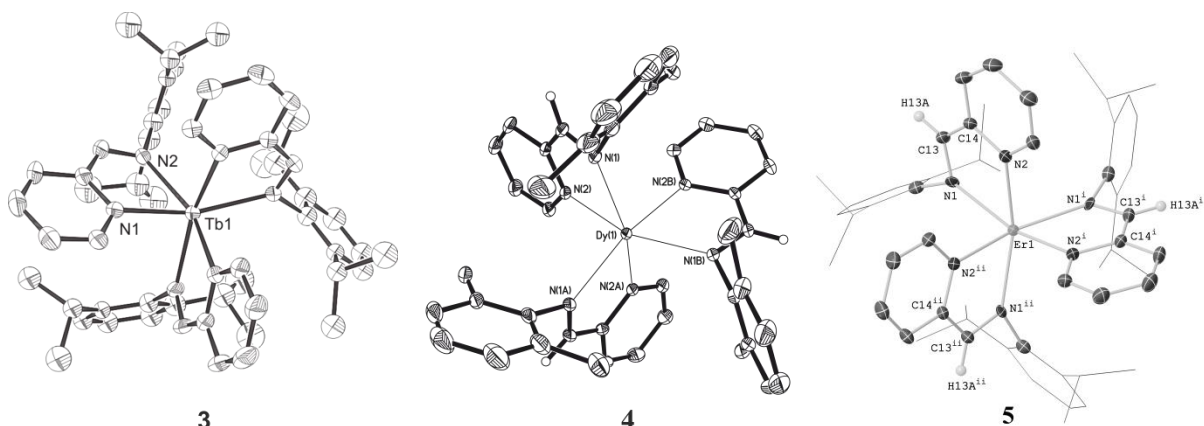
Взаимодействием иминопиридина $(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ (**1**) с металлическим калием в ТГФ при 25 °С в течение 12 ч был получен иминопиридинат калия $\{[(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]^\bullet\text{K}(\text{THF})_2\}_2$ (**2**).



По реакции безводных трихлоридов лантаноидов LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) с **2** были синтезированы гомолептические комплексы $[(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]^\bullet_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**3**), Dy (**4**), Er (**5**)).



Кристаллы комплекса **3**, пригодные для РСА, были получены при медленном охлаждении до -20°C концентрированного тетрагидрофуранового раствора соединения. Согласно данным РСА, соединение **3** представляет собой мономерный комплекс тербия, в котором координационная сфера катиона Tb^{3+} образована шестью атомами азота трёх иминопиридинатных лигандов. Таким образом, формальное координационное число атома тербия равно 6.



Тёмно-зелёные кристаллы комплексов **4**, **5** пригодные для рентгеноструктурных исследований, были получены при медленном охлаждении до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрированных растворов соединений в смеси ТГФ–толуол (10:1). Рентгеноструктурное исследование показало, что комплексы **4**, **5** являются мономерными и кристаллизуются в виде сольватов $\mathbf{4} \cdot 0.5\text{ C}_7\text{H}_8$ и $\mathbf{5} \cdot 0.125\text{ C}_7\text{H}_8$. Длины связей Лп–N в **3–5** (в комплексе **3**: 2.375(3) и 2.432(3) Å; в **4**: 2.392(2) и 2.425(2) Å; в **5**: 2.267(5) и 2.394(2) Å) несколько отличаются между собой. Геометрические параметры плоских фрагментов N(1)–C(1)–C(6)–N(2) и N(1)–C(13)–C(14)–N(2) в **3–5** соответствуют анион-радикальной форме иминопиридинатных лигандов и, таким образом, связи C–C (1.388(6) Å в **3**; 1.395(3) Å в **4**; 1.385(4) Å в **5**) короче, в то время как длины связей C=N больше соответствующих величин в комплексах d-переходных металлов с нейтральными иминопиридинатными лигандами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант № 17-73-30036).

e-mail: skv-g@yandex.ru, trif@iomc.ras.ru

Моноядерные комплексы золота(I) в роли сенсibilизаторов люминесценции лантаноидов

И.В. Соловьев, Е.В. Грачева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Уникальные люминесцентные свойства комплексов лантаноидов привлекают большой интерес. Высокая яркость эмиссии, отсутствие зависимости люминесценции от лигандного окружения, долгие времена жизни возбужденного состояния, высокая стабильность и низкая токсичность – все эти свойства обеспечивают широчайший спектр применения комплексов Ln(III). Использование функционализированных люминесцентных комплексов d-металлов в качестве лигандов позволяет возбуждать f-центр за счет переноса энергии с d-центра («эффект антенны»). Такой подход, в том числе, открывает возможности для создания d-f гетерометаллических комплексов, демонстрирующих эмиссию в ближнем ИК диапазоне при возбуждении УФ светом.

В настоящем исследовании синтезированы два соединения золота(I) несущих свободную бипиридиную функцию. На их основе были получены d-f гетерометаллические комплексы (рис. 1), демонстрирующие, в том числе, люминесценцию в ближнем ИК диапазоне (Ln = Tm, Yb). Все полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов исследования, их люминесцентные свойства детально изучены.

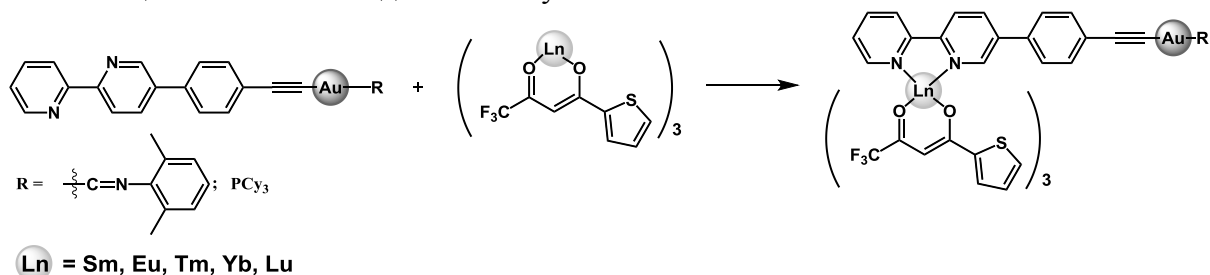


Рис. 1 Схема синтеза d-f гетерометаллических комплексов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10064 с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

e-mail: mazujla94@gmail.com

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИАЗАБУТАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ.

А.О. Толпыгин,^{a,б} Д.М. Любов,^{a,б} Г.Г. Скворцов,^б Т.В. Махрова,^б А.В. Черкасов,^б
К.А. Лысенко,^а А.А. Трифонов^{а,б}.

а) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

б) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Комплексы, содержащие одновременно редокс-активные лиганды и ион лантаноида способны проявлять ряд свойств (редокс-изомерные превращения, магнитную бистабильность и медленную релаксацию намагниченности), делающих эти комплексы перспективными кандидатами для использования в молекулярных переключающих устройствах, устройствах хранения информации и обработки данных. Целью настоящей работы является синтез и изучение строения смешанно-лигандных комплексов лантаноидов на основе диазобутадиеновых лигандов.

По реакциям безводных хлоридов Er, Dy, Tb с калиевым производным диазобутадиена (Схема 1) были синтезированы соответствующие монохлоридные комплексы лантаноидов, содержащих диазобутадиеновый лиганд в дианионной форме. Как показал РСА (Рисунок 1), полученные комплексы имеют димерное строение вследствие связывания двух металлоцентров двумя μ^2 -хлоридными лигандами. Кроме того, в комплексах **2-4** каждый атом лантаноида координирован двумя молекулами ТГФ.

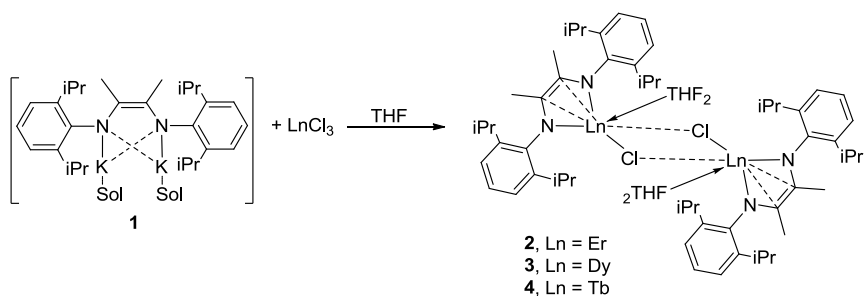


Схема 1.

С целью получения комплексов, обладающих аксиальной симметрией и последующего изучения их в качестве мономолекулярных магнитов, нами были исследованы обменные реакции между монохлоридными комплексами **3** и **4** с пентаметилциклопентадиенильными производными щелочных металлов (Li, K) (Схема 2). Установлено, что строение и состав продуктов реакции определяется природой противоиона при карбоциклическом лиганде. Так, при использовании Sr^*Li , были получены комплексы **6** и **7**, выделенные в виде *ate*-комплекса с молекулой LiCl и тремя молекулами ТГФ.

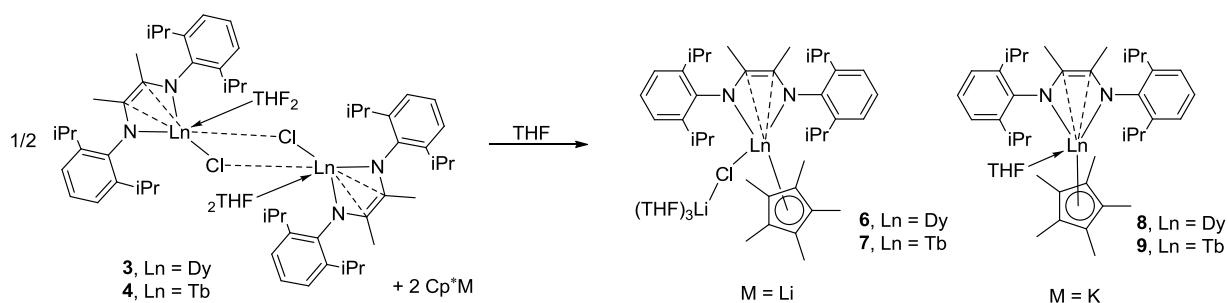


Схема 2.

Реакция монохлоридных комплексов **3** и **4** с калиевым производным пентаметилциклопентадиена (Схема 2) приводит к комплексам **8**, **9**, не содержащих в своем составе LiCl(THF)_3 . Атомы Tb и Dy в комплексах **8**, **9** координированы диазидиновым лигандом, пентаметилциклопентадиеновым лигандом (по η^5 -типу) и одной молекулой ТГФ, приводя, таким образом, к формальному координационному числу иона лантаноида равному восьми.

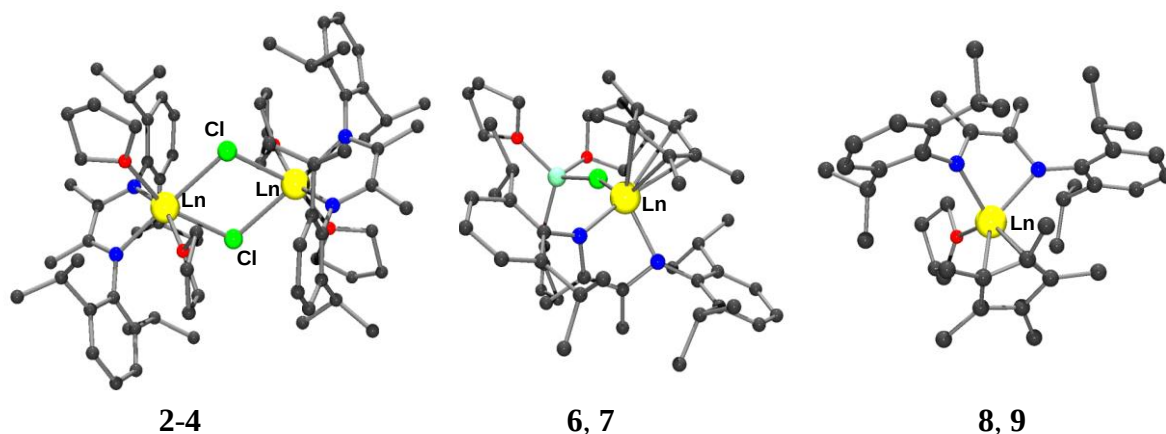


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов 2-4, 6-9.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №17-73-30036).

e-mail: toao2@yandex.ru; luboffdm@rambler.ru; skv-g@yandex.ru; trif@iomc.ras.ru

ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЙОДИД-СУЛЬФИД-НИТРИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ ЛАНТАНОИДОВ

А.А. Фагин,^а Д.М. Кузьяев,^а А.А. Малеев,^а Е.В. Баранов,^а Г.К. Фукин,^а А.И. Сучков,^б
А.Ф. Шестаков,^в О.В. Кузнецова,^а М.Н. Бочкарев^а

а) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород

б) Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород

в) Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка

Ранее было найдено, что реакции йодид-нитридов $(LnI_2)_3N$ ($Ln = Nd, Dy$), после обработки тетрагидрофураном, реагируют с S_8 в ТГФ, давая кластеры $Ln_3I_5(S_2)(S_2N_2)(THF)_{10}$ (**A**) [1]. В настоящем исследовании установлено, что при обработке $(NdI_2)_3N$ тетрагидрофураном протекает частичное диспропорционирование с выделением $NdI_3(THF)_3$ и образованием нитрида состава $\{[(NdI_2)_3N][(NdI)_3N_2]\}$ (**B**). Повторная обработка продукта **B** тетрагидрофураном дает дополнительное количество $NdI_3(THF)_3$ и нерастворимый нитрид состава $[(NdI)_3N_2]$ (**C**). Нитрид **B** в реакции с S_8 дает кластер **A**. Нитрид **C** с серой не реагирует, но в присутствии NdI_3 образует неодимовый кластер **A**, что указывает на обратимость процесса диспропорционирования $(NdI_2)_3N$. В подтверждение этого предположения найдено, что реакция нитрида **C** с серой в присутствии $TbI_3(THF)_3$ приводит к образованию гетерометаллического кластера $Nd_2TbI_5(S_2)(S_2N_2)(THF)_9$ (**D**) (рис. 1).

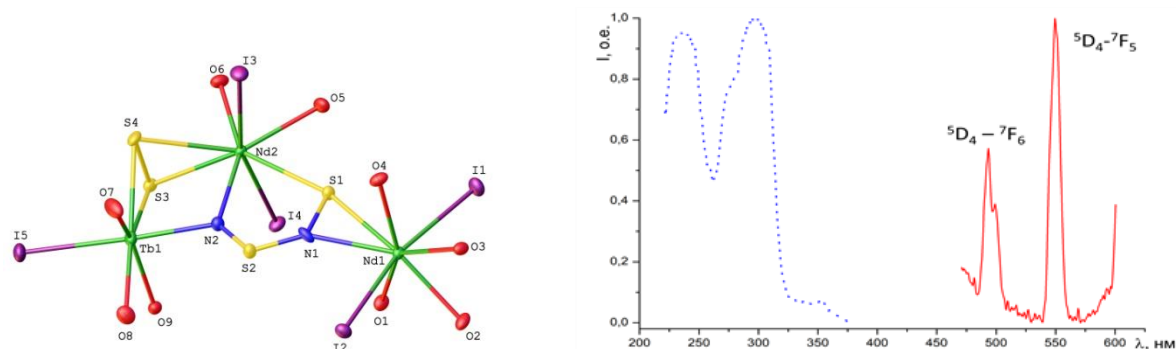


Рис. 1. Структура и спектр фотолюминесценции кластера $Nd_2TbI_5(S_2)(S_2N_2)(THF)_9$ (**D**) (атомы С и Н опущены).

Результаты DFT расчетов молекулы **D** совпадают с данными PCA. В растворе ТГФ при комнатной температуре при возбуждении светом с λ_{ex} 240 нм комплекс обнаружил люминесценцию, спектр которой соответствует f-f переходам на ионе Tb^{3+} (рис. 1). Для дополнительной идентификации расположения атома Tb в каркасе кластера **D** проведено химическое разложение продукта. Ранее было установлено, что при растворении в MeCN кластеры **A** (имеющие строение, аналогичное **D**) быстро распадаются с образованием нерастворимого сульфида $LnIS_2$, выделяющегося из фрагмента $ILnS_2LnI_2$ [2]. Продукт **D** при растворении в MeCN образовал сульфид

TbIS₂(MeCN) (**E**), что подтверждает положение атома Tb в исходной молекуле, установленное PCA. Присутствие ионов Tb³⁺ в комплексах **D** и **E** подтверждено также рентгено-флуоресцентным анализом и магнитными измерениями.

С целью выяснения возможности диспропорционирования иодид-нитрида Nd с участием других лантаноидов и с целью получения новых гетерометаллических кластеров проведены реакции нитрида **C** с серой в присутствии SmI₃(THF)₃ и LaI₃(THF)₃ (ТГФ, 60 °С, ультразвуковая баня, 7 ч). В обоих случаях наблюдалось растворение нитрида **C** и образование желто-коричневых растворов, из которых при удалении растворителя получены некристаллические желтые порошки. В первом из них методом рентгено-флуоресцентного анализа и измерением магнитного момента установлено присутствие Sm³⁺ в соотношении Nd:Sm 3:1. Во втором случае теми же методами показано, что соотношение неодима к лантану в продукте составляет 2:1.

Оба продукта при растворении в MeCN образуют нерастворимые осадки состава LnS₂(MeCN)_x, в которых также установлено присутствие, соответственно, Sm³⁺ и La³⁺. Полученные данные свидетельствуют о том, что разработанный метод позволяет включить в состав йодид-сульфид-нитридных кластеров атомы La, Sm, Tb и, возможно других лантаноидов. В настоящее время разрабатываются методы очистки продуктов и получения их в кристаллическом состоянии для выполнения PCA,

[1] A.A. Fagin, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, A.F. Shestakov, A.P. Pushkarev, T.V. Balashova, A.A. Maleev, M.N. Bochkaev, *Dalton. Trans.* 45 (2016) 4558.

[2] А.А. Фагин, Д.М. Кузьяев, М.А. Бурин, О.В. Кузнецова, Н.М. Хамалетдинова, Т.И. Куликова, А.Ф. Шестаков, Т.И. Лопатина, Д.Л. Ворожцов, М.Н. Бочкаев, *Коорд. хим.*, 44 (2018) 39.

Благодарности: работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 16-03-00129)

e-mail: fagin@iomc.ras.ru

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ДИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.

А. Фаюми,^a Д.М. Любов,^a А.В. Черкасов,^a А.А. Трифионов^{a,б}

a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ РАН)

б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

Органические производные редкоземельных металлов обладают уникальным комплексом свойств и представляют интерес с точки зрения их применения в катализе. Высоко реакционноспособные алкильные, катионные алкильные и гидридные комплексы являются эффективными катализаторами широкого ряда превращений ненасыщенных субстратов, таких как полимеризация и сополимеризация олефинов и диенов. В нашем исследовании с целью получения новых алкильных комплексов Ln(III) был использован полидентатный дифенилметильный лиганд, содержащий в *орто*-положениях фенильных колец дополнительные донорные группировки.

По реакции кросс-сочетания Стилле был получен и охарактеризован дифенилметан с имидазольными заместителями [4-*t*Bu-2-(1-MeC₃H₂N₂)C₆H₃]₂CH₂ (**1**). Показано, что при взаимодействии **1** с ди- и триалкильными производными редкоземельных металлов происходит селективная активация связи C-H дифенилметана с образованием новых смешано-алкильных комплексов **2-4** (Схема 1).

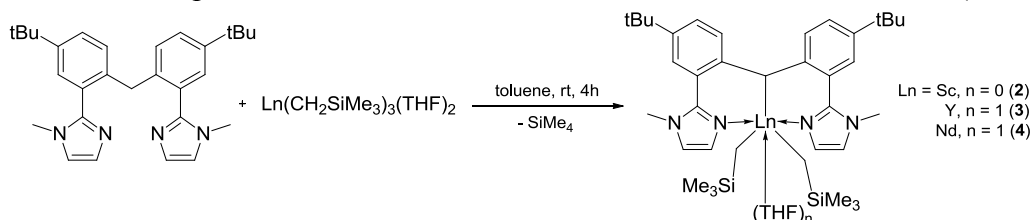


Схема 1

Для смешано-алкильных комплексов **2-4** была изучена каталитическая активность в полимеризации изопрена. Установлено, что активностью обладают трехкомпонентные системы на основе смешано-алкильных комплексов совместно с боратами (HNB = [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]; TB = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) и Al*i*Bu₃ (Ln/borate/Al = 1/1/10). Было обнаружено влияние степени загрузки координационной сферы атома металла в комплексах **2-4** на их стереоселективность в полимеризации изопрена.

С целью получения алкил-гидридных комплексов редкоземельных металлов были проведены реакции смешано-алкильных комплексов **2** и **3** с фенилсиланом. Методом ЯМР установлено, что метатезису σ-связи Ln-C подвергаются исключительно связи Ln-CH₂SiMe₃, в то время как дифенилметильный лиганд остается ковалентно связан с металлоцентром. Обнаружен редкий пример диспропорционирования PhSiH₃ в присутствии комплексов **2** и **3** с образованием эквимольной смеси дифенилсилана Ph₂SiH₂ и силана SiH₄.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№17-73-20262).

e-mail: adfu_87@hotmail.com; luboffdm@rambler.ru; trif@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(III)

И.Г. Фомина,^a А.Б. Илюхин,^a М.А. Быков,^б Е.В. Редекоп,^в С.Ю. Гаврилкин,^г
А.С. Богомяков,^д И.Л. Еременко^а

а) ИОНХ РАН

б) Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

в) Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

г) ФИАН РАН

д) МТЦ СО РАН

Разработаны эффективные методы синтеза известных и новых комплексов $(\text{Hpriv})_6\text{M}_2(\text{priv})_6$ (Монокл., $P2_1/c$, **1**), $(\text{Hpriv})_6\text{M}_2(\text{priv})_6 \cdot \text{Hpriv}$ (Монокл., $C2/c$, **2**), $[\text{M}(\text{priv})_3]_n$ (Тригон., $P6_3/m$, **3**), где $\text{M} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Yb}$, $\text{priv} = \text{Me}_3\text{CCO}_2^-$, и $(\text{Hpriv})_2(\text{PrOH})_2\text{Sm}_2(\text{priv})_6 \cdot 2\text{Hpriv}$ (Трикл., $P-1$, **4**) в виде однофазных образцов. Комплексы охарактеризованы данными РСА, РФА. Существенное влияние на природу полученных кристаллов пивалатов оказывают не только методы синтеза, но и экспериментальные способы и условия их выделения. Выполнен анализ кристаллохимических данных известных и вновь синтезированных пивалатов РЗЭ. Для кристаллов **1** (Pn) установлен обратимый фазовый переход в соразмерную модулированную модификацию ($P2_1/c$). В полимере **3** атомы металла проявляют низкое, нехарактерное для карбоксилатов РЗЭ, координационное число 6.

Для **1**, где $\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er изучены магнитные свойства (рис. 1). Для **1** в области температур 70-300 К зависимости $1/\chi(T)$ линейны и хорошо описываются законом Кюри-Вейсса с соответствующими оптимальными значениями константы Кюри C и постоянной Вейсса Θ . Для **1**, где $\text{M} = \text{Dy}$ при 2 К наблюдается переход в магнитно упорядоченное состояние, величина спонтанной намагниченности составляет $54660 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$.

Для **1** и **2** получены зависимости $C_p^0(T)$ в интервале 133 – 323 К. Для сравнения данных в ряду **1** и **2** проведена оценка $C_p((\text{Hpriv})_6\text{Ln}_2(\text{priv})_6) = C_p^{\text{exp}}((\text{Hpriv})_6\text{Ln}_2(\text{priv})_6 \cdot \text{Hpriv}) - C_p^{\text{lit}}(\text{Hpriv})$. На рис. 2а представлена зависимость $C_p^0(298)$ от радиуса иона Ln^{3+} ($\text{KЧ}=8$). Для ряда пивалатов **1** и **2** такая зависимость имеет сложный характер и может быть аппроксимирована выражением $C_p^0(298) = 33590r^2 + 73520r - 38109$ ($R^2=0.8624$). На рис. 2б эта зависимость представлена для комплексов Ln в ряду $\text{Sm} - \text{Er}$, так же приведены данные для $(\text{Bpy})_2\text{Ln}_2(\text{priv})_6$, ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) и $(\text{Phen})_2\text{Ln}_2(\text{priv})_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$) ($\text{KЧ}=8$). Видно, что указанные зависимости имеют аналогичный характер. Это позволяет предполагать сохранение характера зависимости $C_p^0(298)$ от радиуса иона Ln^{3+} во всем ряду Ln для этих трех типов комплексов и с использованием методов сравнительного расчета проводить оценку теплоемкости для экспериментально неисследованных соединений.

Показано, что для биядерного комплекса **1**, где $\text{M} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$, как и в случае **2**, где $\text{M} = \text{Sm}$ [1] и полимеров $[\text{M}(\text{priv})_3]_n$ (**3**) ($\text{M} = \text{Eu}$ [2], Sm [3], Tb [4], Tm [5], в условиях масс-спектрометрического эксперимента происходит распад,

металлосодержащие компоненты газовой фазы находятся в основном в виде димеров $[M_2(piv)_6]$, содержание тетрамерных фрагментов $[M_4(piv)_{12}]$ не превышает 5%.

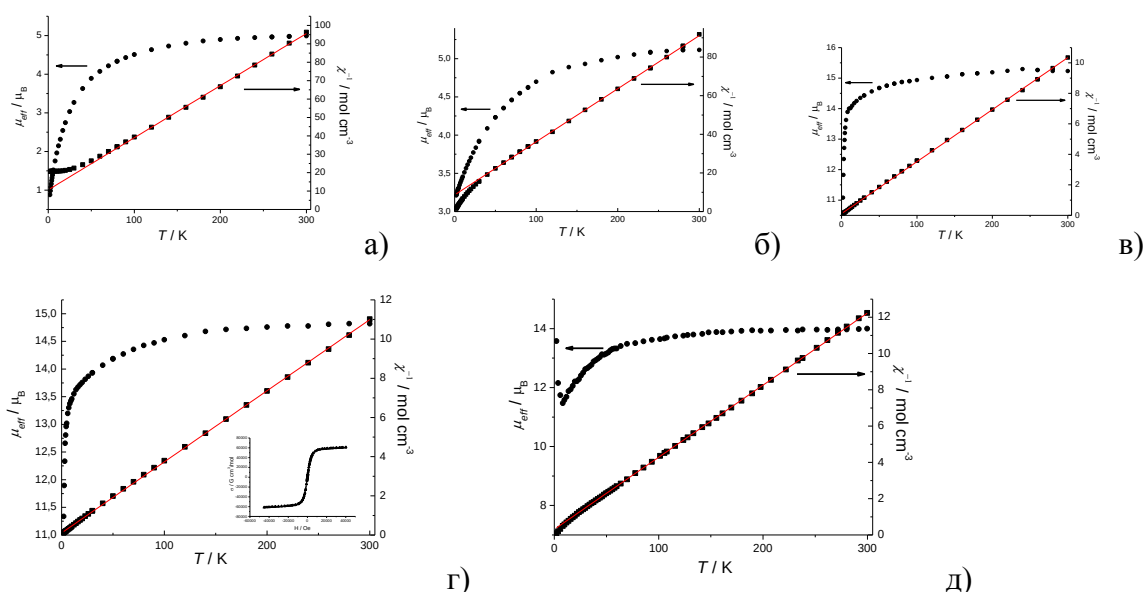


Рис. 1. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ (●) и $1/\chi(T)$ (■) для **1** (Pr) (а), **1** (Nd) (б), **1** (Ho) (в), **1** (Dy) (вставка: зависимость $\sigma(H)$) (г), **1** (Er) (д), расчетные данные (—).

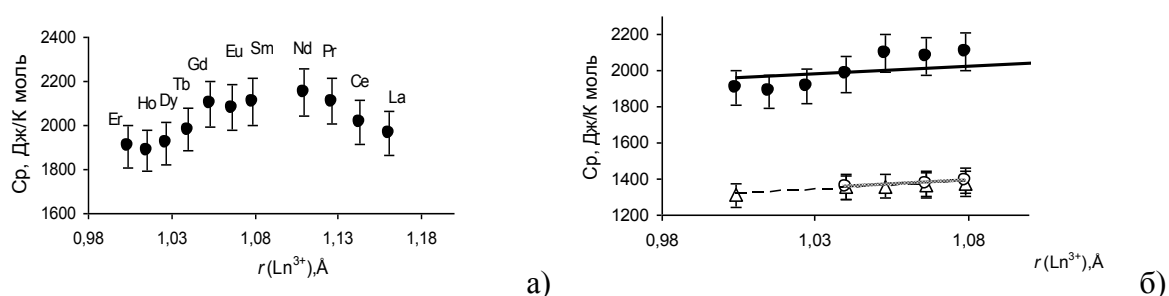


Рис. 2. Зависимости $C_p^0(298)$ от радиуса иона Ln^{3+} (КЧ=8) для **1** (а) и для $(H_2piv)_6Ln_2(piv)_6$ (●), $(Bpy)_2Ln_2(piv)_6$ (Δ) и $(Phen)_2Ln_2(piv)_6$ (○) (б).

1. I.P. Malkerova, A.S. Alikhanyan, et al., Russ. J. Inorg. Chem., 54 (2009) 734.
2. I.P. Malkerova, A.S. Alikhanyan, et al., Russ. J. Inorg. Chem., 55 (2010) 53.
3. A.L. Emelina, Zh.V. Dobrokhotova, et al., Russ. J. Inorg. Chem. 55 (2010) 1754.
4. I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotova, et al., Polyhedron, 50 (2013) 297.
5. I. Fomina, Z. Dobrokhotova, et al., J. Solid State Chem. 185 (2012) 49.

Благодарности: Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 16-03-00924) и Российской Академии Наук (проект «Арктика») за финансовую поддержку исследования.

e-mail: fomina@iqic.ras.ru

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНО- И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРИДЕНТАТНЫМ ДИФЕНИЛМЕТАНИДНЫМ ЛИГАНДОМ.

Д.О. Христолюбов,^{a,б} Д.М. Любов,^a А.В. Черкасов,^a А.С. Шавырин,^a А.А. Трифонов^{a,б}

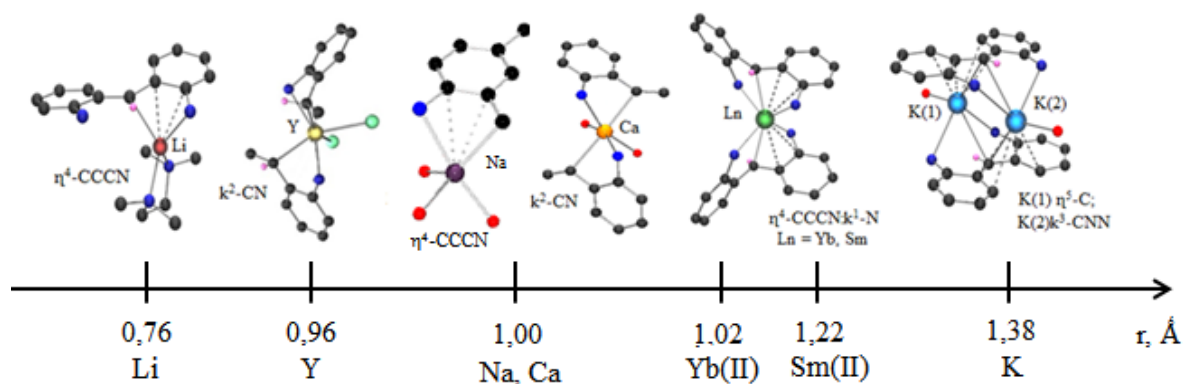
a) Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ РАН)

б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

Алкильные комплексы редкоземельных металлов обладают уникальным комплексом свойств и представляют несомненный интерес для катализа. Исследования последних трех десятилетий наглядно продемонстрировали, что стабильность и реакционная способность алкильных производных редкоземельных металлов в значительной степени определяется природой вспомогательного лигандного окружения. Однако модификация координационного окружения металлоцентра может быть достигнута не только путем замены вспомогательного лиганда (лиганда зрителя), но и путем варьирования природы самой алкильной группы. В нашем исследовании в качестве алкильного лиганда впервые предложено использовать 2,2'-метиленис(N,N,4-триметиланилин) $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2]\text{CH}_2$.

Были разработаны методики металлирования $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2]\text{CH}_2$ бутиллитием, либо супер-основаниями Шлоссера ($n\text{-BuLi}/t\text{-BuOM}$, $M = \text{Na}, \text{K}$) и были получены бис(2-(диметиламино)-5-метилфенил)метанидные производные $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2]\text{CHM}(\text{Solv})_n$ ($M = \text{Li}$ (**1**), $\text{Solv} = \text{TMEDA}$; $M = \text{Na}$ (**2**), K (**3**), $\text{Solv} = \text{THF}$). Последующие реакции комплексов **1–3** с YCl_3 , либо **2** и **3** с $\text{MI}_2(\text{THF})_n$ ($M = \text{Yb(II)}$, Sm(II) , Ca) приводят к образованию соответствующих бис(алкильных) комплексов $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2]\text{CH}\}_2\text{YCl}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**4**)), $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2]\text{CH}\}_2\text{M}$ ($M = \text{Yb(II)}$ (**5**), Sm(II) (**6**), Ca (**7**)), содержащие бис(2-(диметиламино)-5-метилфенил)метанидный анион.

Согласно РСА в комплексах **1–7** (Рис. 1) обнаружена зависимость типа координации бис(2-(диметиламино)-5-метилфенил)метанидного аниона от ионного радиуса и координационной загруженности центрального атома металла.



Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 17-73-20262)

e-mail: trif@iomc.ras.ru; luboffdm@rambler.ru; sold-art@mail.ru

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

В.Ю. Худолеева, А.В. Орлова, Л.О. Целых, В.В. Уточникова

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

Люминесцентные материалы в последнее время привлекают все большее внимание из-за возможности их применения в качестве меток для люминесцентной биовизуализации и медицинской диагностики. Более того, наличие сенсорных свойств у таких меток позволяет использовать их при проведении терапии, в том числе и гипертермии рака. Этот метод основан на разогреве тканей до температуры около 42°C, при которой раковые клетки, в отличие от здоровых, погибают. Однако успешная реализация этого метода требует высокой чувствительности и бесконтактной термометрии с высоким разрешением.

Одним из перспективных классов материалов для создания биометок с сенсорными свойствами материалов являются соединения лантанидов, которые обладают уникальными оптическими свойствами, в том числе большими временами жизни возбужденного состояния и большим стоксовым сдвигом. Измерение температуры с использованием таких соединений может быть основано на температурной зависимости различных свойств, например, интенсивности люминесценции или характерного времени жизни. Однако наибольшей чувствительностью обладают материалы, спектр люминесценции которых изменяется с температурой. Так, для биметаллических соединений тербия-европия с изменением температуры меняется и скорость процесса переноса энергии Tb→Eu, что приводит к изменению соотношения полос люминесценции двух ионов. В частности, использование материалов с зависящим от температуры соотношением полос люминесценции позволяет устранить необходимость калибровки: измерение не абсолютной интенсивности, а соотношения интенсивностей приводит к проявлению эффекта «внутреннего стандарта». При проведении люминесцентных измерений в любых условиях заданное соотношение интенсивностей всегда будет соответствовать одной и той же температуре. Однако, полученные на данный момент чувствительности таких термометров составляют около 1% °C⁻¹ в диапазоне температур 35-45 °C.

Мы предположили, что это может быть связано с отсутствием вовлечения лиганда в температурно-зависимые процессы люминесценции. В данной работе была исследована возможность повышения чувствительности за счет вовлечения лиганда в температурно-зависимые процессы, а именно за счет обратного переноса энергии с металла на лиганд при повышении температуры. В качестве объектов исследования были выбраны два класса соединений: поверхностно модифицированные биметаллические фториды $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$ ($x=0.001\ldots 0.01$), которые уже зарекомендовали себя как эффективные нетоксичные биометки [1] и координационные соединения тербия и европия $Eu_xTb_{1-x}(L)_3(H_2O)_2$ ($x=0.01\ldots 0.1$). В качестве лигандов (L) были выбраны бензоат- (bz^-), феноксибензоат- ($probz^-$) и терефталат-анионы ($1/2tph^{2-}$).

Проведенные исследования показали, что в зависимости от выбранного лиганда и соотношения металлов, наблюдается ионная люминесценция как тербия, так и европия, с различным соотношением. Наличие различных процессов переноса энергии ($L \rightarrow Tb$, $L \rightarrow Eu$, $Tb \rightarrow Eu$) приводит к температурной зависимости соотношения интенсивностей люминесценции ионов тербия и европия.

В поверхностно модифицированных фторидах $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$ органические лиганды увеличивают интенсивность люминесценции и тербия, и европия за счет увеличения поглощения. В диапазоне 77-293 К решающую роль в температурной чувствительности играет расстояние металл-металл $d(Tb-Eu)$ и, как следствие, эффективность передачи энергии $Tb \rightarrow Eu$. При повышении же температуры от 298 до 373 К наличие температурной чувствительности в соединениях $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$ обусловлено только ростом доли процессов колебательного гашения люминесценции. Однако триплетный уровень лигандов практически не принимает участия в процессах перераспределения энергии между ионами тербия и европия при изменении температуры и не оказывает влияния на температурную чувствительность.

В то же время, вовлечение триплетного уровня лиганда в температурно-зависимые процессы люминесценции позволяет многократно увеличить температурную чувствительность. Так, например, в случае $Eu_xTb_{1-x}(bz)_3(H_2O)_2$ за счет оптимальной разницы между энергией триплетного состояния лиганда и резонансным уровнем тербия становится возможным термически активированная передача энергии $Tb \rightarrow L$. Это позволяет увеличить температурную чувствительность до $50\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для $Tb_{0.97}Eu_{0.03}(bz)_3(H_2O)_2$ в физиологическом диапазоне температур $35-42^\circ\text{C}$, что многократно превышает максимальное значение в $16\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в этом диапазоне, полученное для таких биметаллических соединений ранее.

Данный подход был также апробирован для получения температурно-зависимой люминесценции в ИК диапазоне, где наблюдается минимальное рассеяние живых тканей при проведении оптической визуализации. В качестве объектов исследования были использованы терефталаты самария-диспрозия, которые обладают люминесценцией как в видимом, так и в ИК диапазоне. Выбор самария и диспрозия обусловлен близостью энергетического зазора между резонансными уровнями этих ионов ($17\,700 \text{ см}^{-1}$ для Sm^{3+} и $20\,800 \text{ см}^{-1}$ для Dy^{3+}), а выбор терефталат-аниона – склонностью терефталатов к мультифотонной релаксации. В работе было установлено, что для соединения $Sm_{0.4}Dy_{0.6}(tph)_3(H_2O)_4$ наблюдается температурная зависимость соотношения интенсивностей полос люминесценции диспрозия и самария в ИК диапазоне.

[1] V. Khudoleeva et. al., DyePig, 2017, 143, 348-355.

Благодарности: РФФИ (грант №17-73-10072)

e-mail: vladislava.kh@list.ru

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

Комплексы РЗЭ с полианионным dpp-bian лигандом (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен)

Д.А. Лукина, А.Н. Лукоянов, А.А. Скатова, И.Л. Федюшкин

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

К настоящему времени известны лишь немногочисленные примеры металлокомплексов, главным образом, щелочных металлов, с полианионными органическими лигандами, несущими большой отрицательный заряд, что обусловлено их высокой склонностью к диспропорционированию. Между тем, насыщение лиганда электронами позволяет осуществить тонкую настройку окислительно-восстановительного потенциала металлокомплекса в целом, что может кардинальным образом изменить химические свойства последнего. Немногочисленные известные примеры полианионных систем представляют собой, главным образом, три-, тетра- и гексаанионы карбоциклических или гетероциклических углеводородов. Среди карбоциклических полианионов – производные окталена, циклогептааценафтилена, пирациклена, антрацена, рубрена, коранулена и фуллерена C_{60} [1]. Представители гетероциклических полианионов – тетраанионы октасилилтриметиленциклопентена, силациклопентадиена, фталоцианинов и карборанов [2]. Среди амидных производных – всего несколько примеров солей лития и урана с три- и тетраанионом пиридиндииминового лиганда [3]. Полученные соединения в основном охарактеризованы спектрально, и всего несколько из них выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы структурно. Нашей группой еще в 2003 году были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы структурно амиды щелочных металлов с три- и тетраанионным конформационно-жестким аценафтен-1,2-дииминовым лигандом dpp-bian [4]. В данной работе мы сообщаем о синтезе и характеристике амидов других металлов, а именно редкоземельных, с три- и тетраанионом dpp-bian [5].

Восстановлением производных иттербия, тулия и лантана, содержащих дианион dpp-bian, щелочными металлами в сольватирующих растворителях получены соответствующие комплексы с тетраанионом dpp-bian лиганда (**1-3**) (Схема 1). Для иттербия был выделен в индивидуальном состоянии промежуточный комплекс, содержащий трианион $[(dpp-bian)YbK]$ (**4**). Полученные соединения содержат молекулы координационного растворителя как на атоме щелочного металла, так и на атоме РЗЭ.

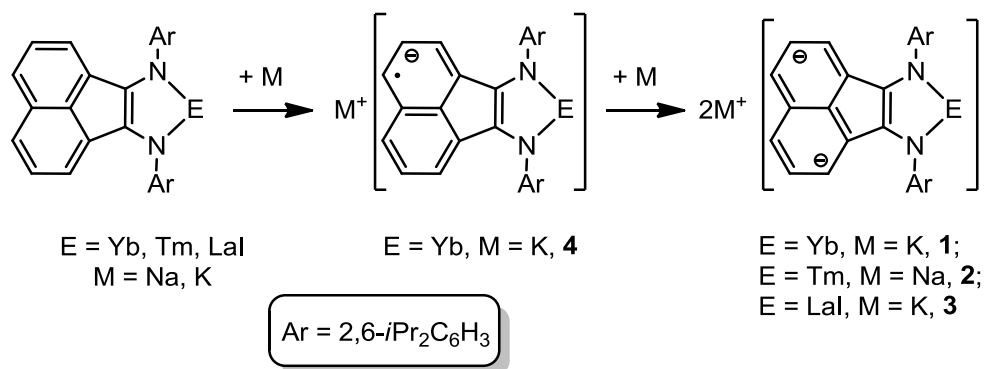


Схема 1

По обменной реакции (Схема 2) соединения иттербия **1** с диiodидом иттербия был получен биядерный комплекс **5** с трианионным dpp-bian.

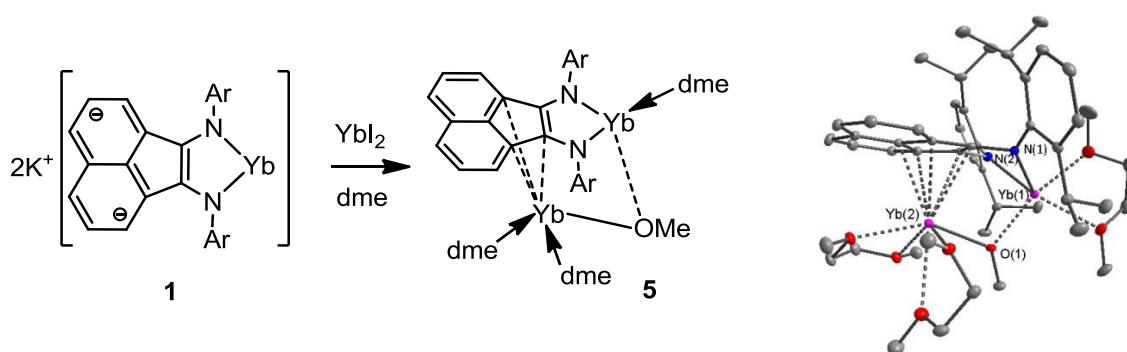


Схема 2

Соединения **1-5** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы спектроскопией ЯМР, ЭПР и PCA.

1. H. Bock et al, *Angew Chem., Int. Ed.*, **1996**, 38, 631; M. A. Petrukhina et al, *Science*, **2011**, 333, 1008; M. A. Petrukhina et al, *Organometallics*, **2012**, 31, 5541; G. Monaco et al, *J. Phys. Org. Chem.*, **2013**, 26, 730.
2. D. H. O'Brien et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3237; D. B. Leznoff et al, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 13955; A. J. Welch et al *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 1811.
3. P. H. M. Budzelaar et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3873; S. C. Bart et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4690.
4. I.L. Fedushkin et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3294-3298.
5. I.L. Fedushkin et al, *Inorg. Chem.*, **2018**, submitted.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №16-03-00946.

e-mail: darja.lukina2016@yandex.ru

Состояние атомов европия в сложном оксиде $\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SbO}_6$

Д.А. Патрушев, А.В. Федорова

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, кафедра общей и неорганической химии,
Санкт-Петербург, Россия*

В последнее время особое внимание исследователей уделяется поиску новых сложнооксидных материалов с функциональными свойствами. Одним из наиболее распространенных способов получения оксидной керамики с заданными характеристиками является варьирование состава соединения. Несмотря на огромное количество исследований, посвященных установлению связи состав-свойство, на сегодняшний день вопрос о влиянии природы допирующих элементов является предметом дискуссий.

В последние годы всю большую популярность получают сложные оксиды, в кристаллическую решетку которых вводятся атомы редкоземельных элементов^[1,2]. В зависимости от природы лантаноида удается существенно менять свойства оксидной керамики. Так, например, введение в структуру атомов тяжелых лантаноидов, позволяет получать материалы, обладающие магнитокалорическим эффектом. Использование европия, самария в качестве допирующих добавок является распространенным способом получения материалов, обладающих люминисцентными свойствами. Так, введение атомов европия в Ca_2YSbO_6 , обладающего структурой двойного перовскита, приводит к возникновению ярко выраженной эмиссии в красной области спектра с максимумом на длине волны 614 нм с максимумом поглощения при 395 нм^[3].

Целью данной работы являлось установление состояния атомов европия и оценка возможности обменных взаимодействий в $\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SbO}_6$. Для синтеза исследованных сложных оксидов использовался стандартный керамический метод, во время которого осуществлялся контроль за изменением фазового состава и магнитной восприимчивости. Выбор оптимального времени и температуры прокаливания шихты проводился по получению однофазных образцов с распределением атомов в кристаллической решетке, близкому к равновесному.

Согласно результатам РФА все полученные образцы являются однофазными и кристаллизуются в пространственной группе $P21/n$. Для всех полученных оксидов с помощью метода Ритвельда было проведено уточнение параметров элементарной ячейки. С помощью метода Фарадея измерены значения магнитной восприимчивости в интервале температур 77–400 К.

По результатам измерения магнитной восприимчивости исследованных твердых растворов получены значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента. При расчете парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости учитывались экспериментально полученные значения магнитной восприимчивости сложного оксида Ca_2YSbO_6 , не содержащего атомы парамагнитного элемента. Проведен анализ изменения магнитных свойств с температурой и концентрацией атомов европия.

Зависимость обратной молярной восприимчивости от температуры не является линейной. Это значит, что магнитная восприимчивость не подчиняется закону Кюри-Вейсса. Значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента варьируются около 3,4 МБ, что соответствует одиночному состоянию Eu^{3+} . Это доказывает также отсутствие примеси Eu^{2+} (эффективный магнитный момент 7,9 МБ), ведь даже незначительные примеси вызвали бы увеличение магнитного момента. Также значения магнитных свойств для сложных оксидов с различным содержанием атомов европия практически не меняются с концентрацией. Из этого следует вывод, что атомы европия не вступают в обменные взаимодействия друг с другом и не образуют обменно-связанные агрегаты.

1. H.L. Cai, X.S. Wu, F.Z. Wang, A. Hu, S.S. Jiang, J. Gao, W.S. Tan // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 397, pp. 250-254. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.11.068
2. А.В. Федорова, Н.В. Чежина, К.Ю. Сухенко // *ЖОХ*. Т. 86. Вып. 7. С. 1072; A.V. Fedorova, N.V. Chezhina, K.Y. Sukhenko // *Russian J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N. 7. P. 1552. DOI: 10.1134/S1070363216070033
3. Zhihua Sun, Minqiang Wang, Zhi Yang, Ziqiang Jiang, Kaiping Liu, Zhou Ye // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 658, pp. 453-458. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.242

Благодарности: особая благодарность ресурсному центру Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» за проведение исследований на рентгеновском порошковом дифрактометре RigakuMINIFLEX, с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения и интерпретацию полученных результатов.

e-mail: dmitry_patrushev@inbox.ru

Магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$

Е.А. Пономарева, А.В. Федорова

Санкт-Петербургский Государственный университет

В настоящее время сложные оксиды на основе манганита лантана со структурой перовскита являются объектом повышенного внимания исследователей. Это связано с рядом электрофизических свойств, которые проявляют допированные манганиты типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где А – щелочноземельные и/или редкоземельные элементы). Эффект колоссального магнитосопротивления, обнаруженный у манганитов лантана, содержащих щелочноземельные элементы, является кооперативным и обусловлен обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами. Гетеровалентное замещение атомов лантана на атомы кальция или стронция приводит к изменению валентного состояния атомов марганца и, как следствие, позволяет варьировать величины магнитосопротивления путем изменения диамагнитного состава сложного оксида. В последние годы в качестве допирующих элементов все чаще используются редкоземельные элементы. Наиболее актуальными в настоящее время являются манганиты лантана, содержащие атомы церия.[1,2] Так как сложные оксиды являются магнитноконцентрированными системами, выявить влияние природы замещающих элементов на магнитные свойства довольно трудно. Решить этот вопрос для ферромагнитного оксида позволяет метод магнитного разбавления, основанный на изучении магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения, который позволяет оценить магнитные характеристики одиночных атомов. В качестве диамагнитной матрицы для изучения перовскитоподобных сложных оксидов наиболее подходящим является алюминат лантана LaAlO_3 .

Целью данной работы явилось установление состояния атомов церия в структуре перовскита, а также выявление их роли в обменных взаимодействиях.

В работе с помощью метода магнитного разбавления исследованы твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$ (где $x = 0.02, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Синтез серии твердых растворов проводился стандартным керамическим методом. Получение однофазных, близких к равновесным твердых растворов осуществлялось при прокаливании шихты в течение 50 часов при температуре 1450 °С.

Полученные образцы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа. Все полученные образцы однофазны. С помощью рентгенофазового анализа были определены параметры элементарной ячейки, которые с увеличением концентрации церия почти не менялись.

С целью установления состояния атомов церия, а также обменных взаимодействий между атомами парамагнетиков, для всех твердых растворов измерены значения магнитной восприимчивости по методу Фарадея в температурном интервале 77–400 К при 16 фиксированных значениях температур. На основании экспериментально полученных значений магнитной восприимчивости вычислены парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости, рассчитанная на 1 моль атомов церия, а также значения эффективного магнитного момента. Экстраполяцией значений магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента на

бесконечное разбавление, установлено состояние одиночных атомов церия в структуре перовскита. По результатам расчетов построены и проанализированы температурные и концентрационные зависимости магнитных свойств исследованных твердых растворов. Для всех образцов наблюдается выполнение закона Кюри-Вейсса с отрицательными значениями констант Вейсса, свидетельствующими об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий дальнего порядка. Немонотонное изменение значений Θ по мере увеличения концентрации атомов церия в образцах может говорить о том, что в исследуемых твердых растворах существует конкуренция между обменными взаимодействиями противоположного знака (ферро/антиферромагнитные взаимодействия).

Полученные значения магнитной восприимчивости могут быть использованы при расчетах магнитных свойств манганитов лантана со структурой перовскита, содержащих атомы церия.

Литература:

1. Waleed E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, F.S. Shokr, S.A. Al-Gahtany, Ahmed Alshahrie, M. Hafez, L.M. Bronstein, Gary. W. Beall// J. of Alloys and Compounds.2005.Vol.640.PP.122-127. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.052
2. Waleed E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, F.S. Shokr, S.A. Al-Gahtany, Ahmed Alshahrie, Ouissem Jalled, L.M. Bronstein, Gary. W. Beall//Materials Research Bulletin.2015.Vol.72.PP.154-159. doi:10.1016/j.materresbull.2015.07.044

Благодарим Ресурсный центр СПбГУ «Дифракционные методы исследования»

e-mail: ponomariova_ea96@mail.ru

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ЛИОТРОПНЫХ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ МЕЗОФАЗ И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н.М. Селиванова, М.В. Зимина, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Люминесцентные среды на основе «soft» материалов – лиотропных жидкокристаллических мезофаз представляют как фундаментальный, так и практический интерес в таких областях как нанотехнология, молекулярная электроника, биомедицинская диагностика. Люминесцентные материалы на основе β -дикетонатов лантаноидов привлекают исследователей ввиду своих уникальных оптических характеристик, таких как узкие эмиссионные линии, высокий квантовый выход и длительное время жизни. На сегодняшний день данные комплексы активно используются в органических светоизлучающих диодах (OLED), в люминесцентных солнечных концентраторах, оптических зондах и электролюминесцентных устройствах. Однако комплексы β -дикетонатов лантаноидов склонны к концентрационному эффекту самогашения и слабо устойчивы к УФ-облучению. Для преодоления данных недостатков применяется стратегия инкорпорирования комплексов лантаноидов в различные матрицы, такие как гели, полимеры и силикатные наночастицы. В этом случае инкорпорирование достигается путем ковалентного связывания, либо нековалентного диспергирования в «soft» матрице. По сравнению со сложными процессами синтеза, обычно необходимым для стратегии ковалентного взаимодействия, нековалентный метод может быть реализован более удобным и экологичным способом. Исследования показали, что мягкие матрицы, такие как лиотропные жидкие кристаллы (LLC) эффективны для нековалентного инкорпорирования лантаноидов, при этом улучшается стабильность системы, реализуется управление интенсивностью люминесценции путем варьирования типа мезофазы и температуры, а также возможно увеличение эффективности передачи энергии путем эффекта антенны, используя соответствующие лиганды.

Ранее нами были синтезированы и исследованы лантаноидсодержащие лиотропные жидкокристаллические фазы на основе неионных сурфактантов - монододецилового эфира тетраэтиленгликоля ($C_{12}EO_4$) и монододецилового эфира декаэтиленгликоля ($C_{12}EO_{10}$). Изучено влияние фазового поведения, типа мезофаз, концентрационных и температурных зависимостей на эффективность люминесценции.

В данной работе предложен новый способ создания эффективных люминесцентных сред путем инкорпорирования комплекса европия с теноилтрифтор ацетоном $Eu(TTA)_3$ в структуру лиотропной мезофазы на основе неионного сурфактанта $C_{12}EO_{10}$ посредством использования ионной жидкости: 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората ($[BMIm][BF_4]$). Отработана методика получения стабильных гомогенных сред, в которых отсутствует кристаллизация комплекса.

Исследования фазового поведения показало, что система характеризуется гексагональной упаковкой молекул в мезофазе. В поляризованном свете наблюдается веерная текстура (Рис. 1а).

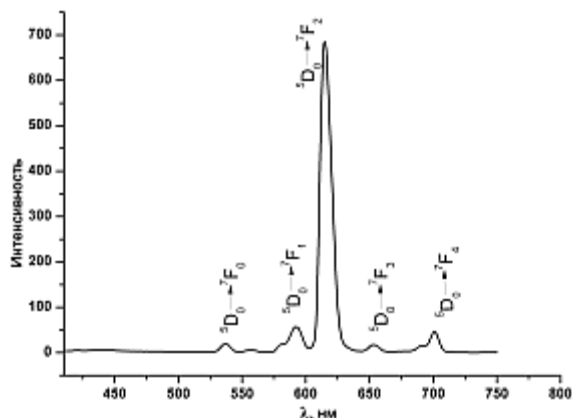


Рис. 1. Текстура, наблюдаемая в поляризованном свете для образца системы $C_{12}EO_{10}/H_2O/Eu(TTA)_4-[BMIm][BF_4]$, увеличение $\times 100$ (а), спектр люминесценции образца при $\lambda_{\text{возб}} = 319$ нм (б).

Анализ оптических свойств показал, что исследуемые системы обладают эффективной люминесценцией. Спектр люминесценции образца системы $C_{12}EO_{10}/H_2O/Eu(TTA)_4-[BMIm][BF_4]$ представлен на рисунке 1а. В спектре эмиссии наблюдаются пять полос при 538, 592, 612, 652 и 700 нм которые относятся к $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) энергетическим переходам иона европия (Eu^{3+}). Отношение интенсивностей основных излучательных переходов $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ - η является характеристикой симметрии комплекса европия и может служить оценкой монохроматичности. Для исследуемых систем значение η составляет 13,8, что свидетельствует о достаточно высокой монохроматичности излучения. Время жизни возбужденного состояния составило 449 мкс.

Таким образом, разработаны подходы к эффективному инкорпорированию комплекса β -дикетоната европия в структуру лиотропной мезофазы. Полученные мягкие молекулярно-организованные среды обладают интенсивной люминесценцией, что представляет большой потенциал для создания новых оптических устройств в молекулярной электронике и оптических зондов биомедицинского назначения.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00173

e-mail: natsel@mail.ru

Гетерометаллические Ir(III)/Ln(III) люминесцентные диалы: БИК эмиттеры на основе d-f систем

В.В. Хистяева, Е.В. Грачева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

В последние десятилетия люминесцентные комплексы на основе Nd(III), Er(III), Yb(III) привлекают к себе особое внимание благодаря их уникальным фотофизическим свойствам – эмиссии в ближней инфракрасной области. Сенсибилизация подобных комплексов является нетривиальной задачей, и «антенны» для эмиссии ионов Ln(III) должны удовлетворять ряду четких условий.

Одним из перспективных видов «антенн» для сенсибилизации фотоэмиссии ионов Ln(III) выступают комплексы на основе d-металлов, в частности комплексы Ir(III). Характерная особенность соединений на основе Ir(III) заключается в возможности регулирования фотофизических свойств (положения полосы эмиссии) при помощи лигандного окружения металлоцентра. Иными словами, существует возможность «подбора» комплекса Ir(III) с необходимыми фотофизическими характеристиками для сенсибилизации каждого иона Ln(III).

В настоящей работе представлен синтез трис-β-дикетонатных комплексов Ln(III) (Ln = Nd, Yb) в качестве «f-блоков» и синтез гетерометаллических d-f систем с участием циклометаллированных фрагментов Ir(III) в роли «d-блоков» (рис. 1) и исследование фотофизических свойств полученных соединений.

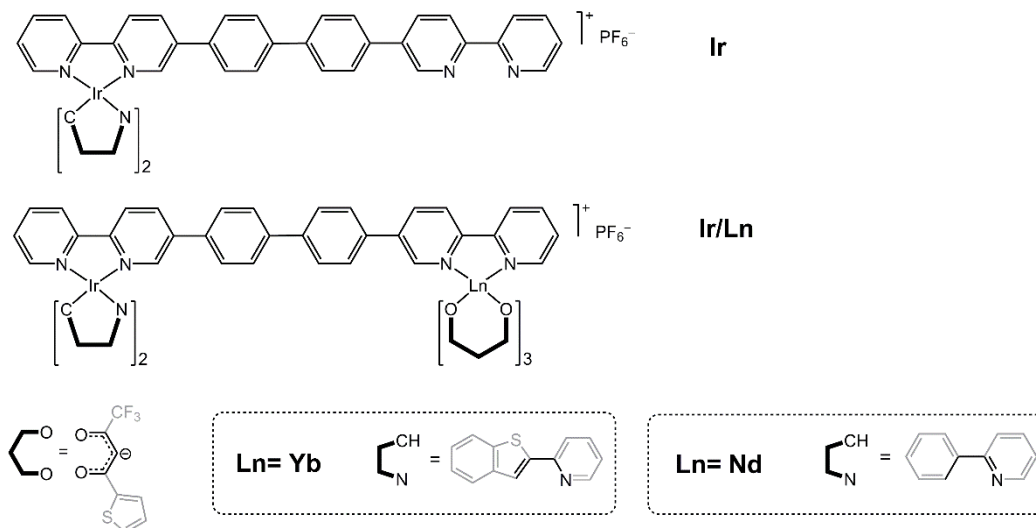


Рис. 1 Структура «d-блока» и Ir(III)/Ln(III) диалы

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10064 с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

e-mail: v.v.khist@gmail.com

ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ(III) И ХРОМА(III)

Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачёва

Двойные комплексные соли (ДКС) являются перспективными прекурсорами различных функциональных материалов и наноккомпозитов. Вещества используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов с нейтральными органическими лигандами. Интерес к соединениям основан, прежде всего, на многообразии структур, которые можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом. Установлено, что гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом (Cpl), никотиновой кислотой (Hnic), диметилсульфоксидом (DMSO), диметилформамидом (DMFA) – проявляют термочувствительные свойства, обратимо изменяя окраску из сиреневой в темно-зеленую при нагревании $\leftrightarrow$ охлаждении в интервале температур 383-483K. Вещества охарактеризованы химическими и физико-химическими методами исследований. Изучение кристаллических структур ДКС методом РСА монокристаллов показало, что обратимый термохромизм характерен только для комплексов с ионными островными структурами, состоящими из комплексных катионов лантаноидов(III) с органическими лигандами и комплексных гекса(изотиоцианато)хромат(III) – анионов (Рис.1,2).

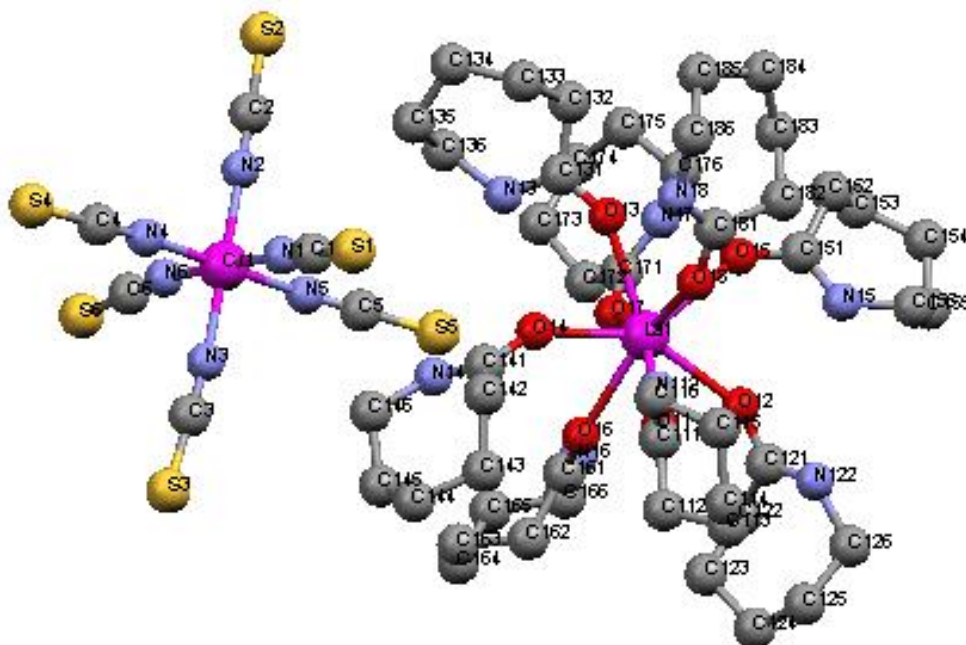


Рис.1. Фрагмент структуры комплекса $[La(Cpl)_8][Cr(NCS)_6]$

Координационные полиэдры ионов лантаноидов(III) представляют собой искаженные квадратные антипризмы, координационные полиэдры ионов хрома(III)

имеют типичное октаэдрическое окружение с незначительными отклонениями от идеальной геометрии.

Термический анализ показал, что комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания↔охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических лигандов. При нагревании веществ водородные связи и межионные контакты ослабевают настолько, что становится возможной переориентация комплексных катионов и анионов в соединениях. Температура термохромного перехода хотя и является функцией скорости нагревания, но для одного и того же вещества изменяется незначительно.

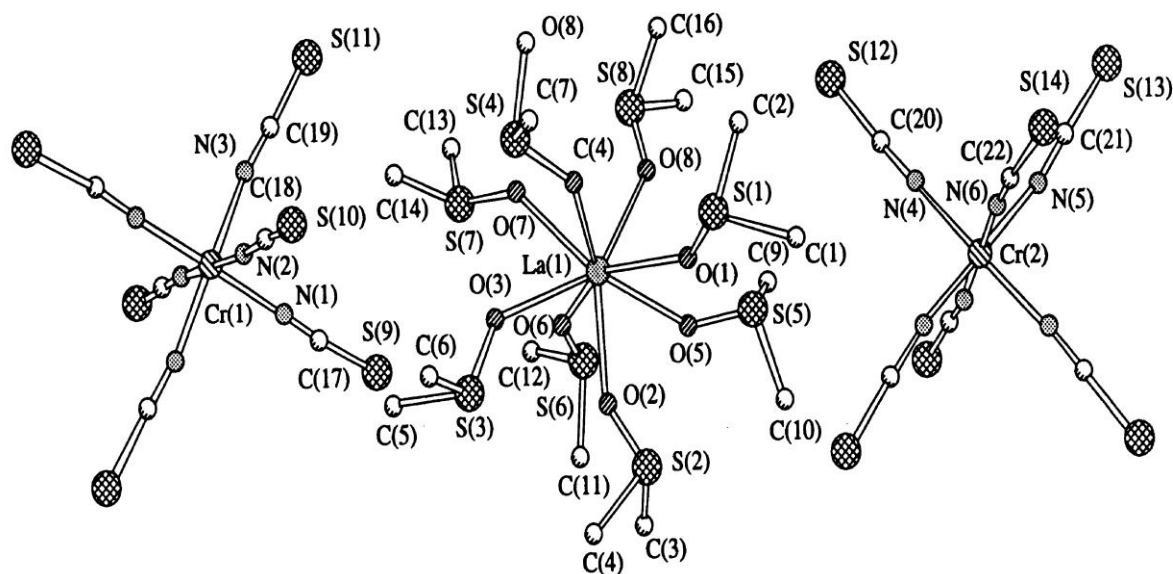


Рис. 2. Строение и нумерация атомов ионов в комплексе $[\text{La}(\text{DMSO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Такие ДКС являются перспективными в практическом плане, так как обладают ярким изменением окраски термоперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации, растворимостью в органических растворителях и индифферентностью к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим. Компоненты их несложны в получении, вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок и термочувствительных покрытий и красок.

Благодарности: Сотрудникам ИНХ СО РАН к.х.н. Пересыпкиной Е.В., д.х.н. Вировцу А.В., д.х.н. Подберезской Н.В. за ценные консультации и помощь в проведении PCA.

e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Электронная структура акрилатных комплексов Eu(III) с при замещении дибензоилметанатом

В.В. Короченцев, В.И. Вовна, Е.А. Михайленко

Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, Россия

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии исследованы электронное строение акрилатов и метакрилатов европия ($\text{Eu}(\text{acr})_3$ и $\text{Eu}(\text{macr})_3$), изучены закономерности изменения электронного строения соединений при замене лигандов асг и масг на лиганды dbm. Квантовый выход люминесценции в видимой и ближней ИК-области в значительной степени зависит от природы лигандов. Внутримолекулярный перенос энергии зависит от интервала энергии между возбужденными нижними триплетными состояниями лигандов и f -уровнями лантаноида и от природы заместителя и их взаимодействия с окружением [1, 2].

Квантово-химические расчеты выполнены в приближении теории функционала плотности (DFT/TDDFT) с использованием программы FireFly 8.1.0. Для расчетов применялся гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP. Для атомов Eu выбран базисный набор с добавлением эффективного квази-релятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne. Для остальных атомов использован полноэлектронный базисный набор 6-311G*.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ).

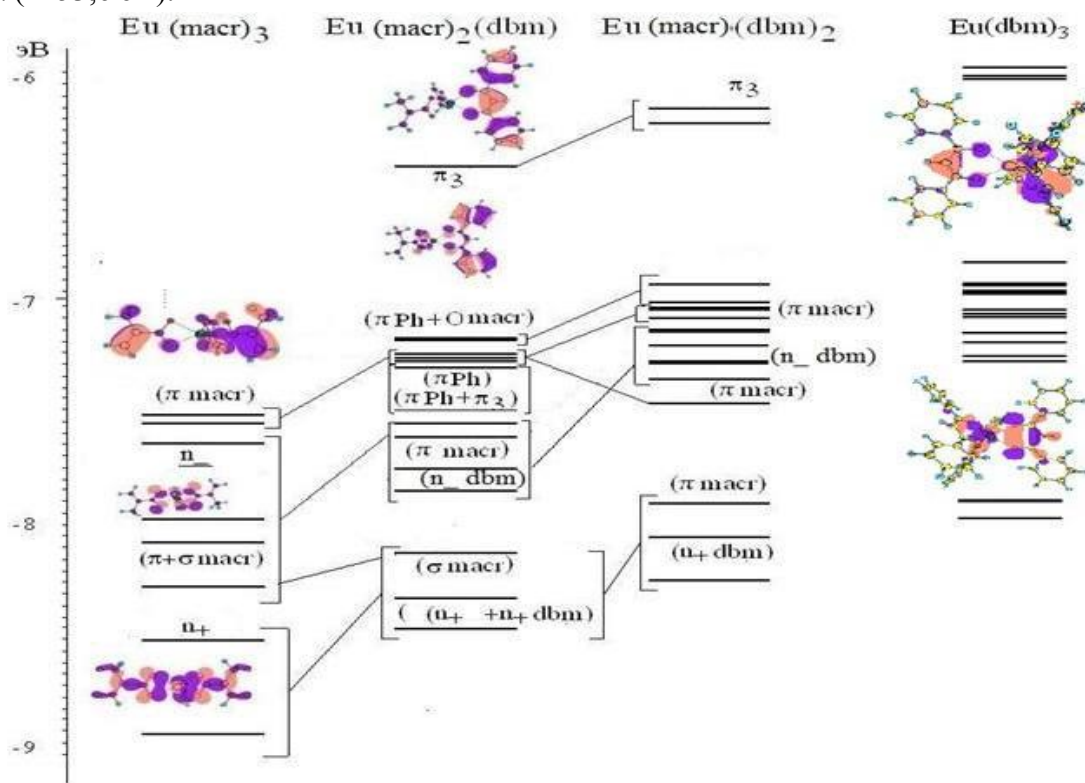


Рис. 1. Корреляционная диаграмма МО карбоксилатов Eu(III).

При замещении лигандов акрилата на дибензоилметанат происходит дестабилизация молекулярных орбиталей. Верхние МО локализованы на атомах дибензоилметанатов. Аналогичное перераспределение электронной плотности наблюдается при замене лиганда тас на dbm (рис.1).

На основании расчетов проведено отнесение полос валентной области рентгеновского спектра исследованных комплексов (рис.2). Отметим восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} под воздействием рентгеновского излучения. Восстановленному Eu^{2+} соответствует первая полоса (область ~ 2 эВ) в спектрах $\text{Eu}(\text{acr})_2\text{dbm}$ и $\text{Eu}(\text{acr})(\text{dbm})_2$. Интенсивность полосы увеличивается с увеличением времени взаимодействия излучения с веществом.

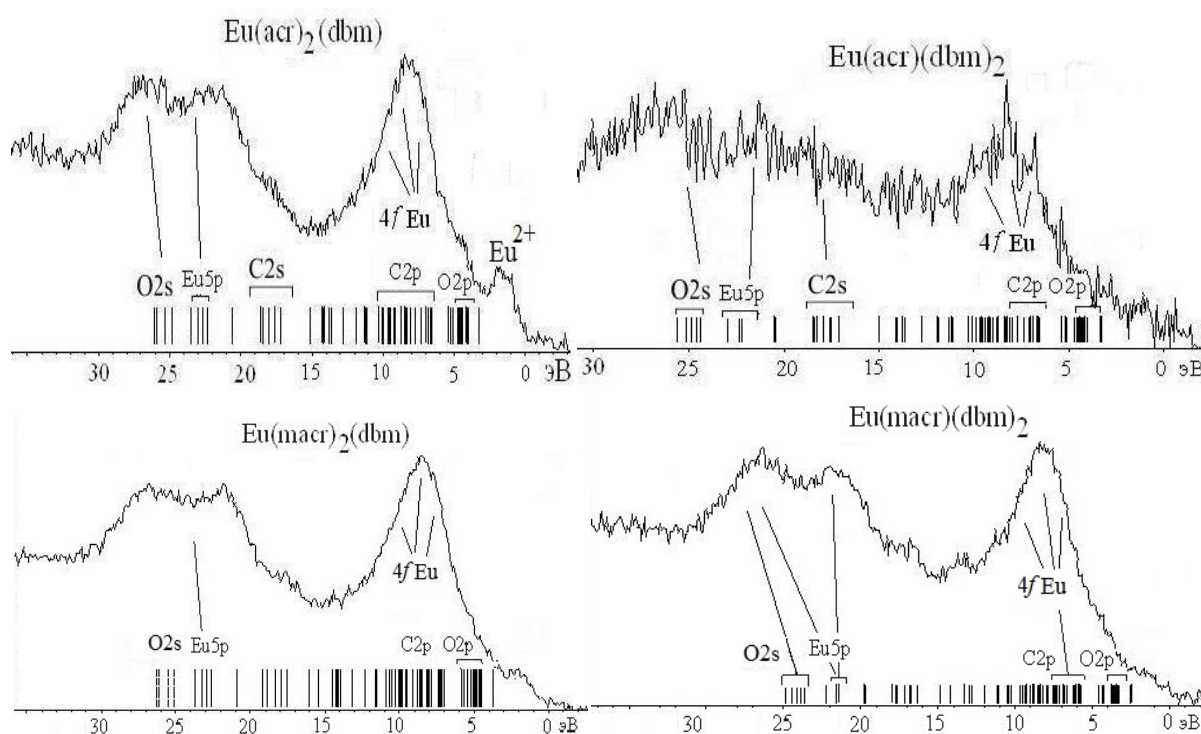


Рис. 2. РФЭ спектры валентной области замещенных $\text{Eu}(\text{acr})_3$ и $\text{Eu}(\text{macr})_3$

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, шифр заявки №16.5904.2017/8.9

e-mail: (korochentsev.vv@dvfu.ru: vovna.vi@dvfu.ru)

1. В.В. Короченцев, А.В. Еловский, В.И. Вовна, И.С. Осьмушко, А.Г. Мирочник, И.В.Калиновская // Журнал структурной химии. 2017, Т.58 №6, стр.1165-1173.
2. В.В., Короченцев, Е.В. Михайленко, А.В. Шурыгин, В.И. Вовна, И.С. Осьмушко, А.Г. Мирочник, Н.В. Петроченкова //Известия Академии наук. Сер. химическая. 2017. №11. С.2081-2089

АЗОЛКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ТИП ЛИГАНДОВ ДЛЯ ХИМИИ РЗЭ

В.В. Уточникова,^{*а,б} А.В. Медведько,^а Далингер А.И.,^а С.З. Вацадзе^{*а}

а) Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

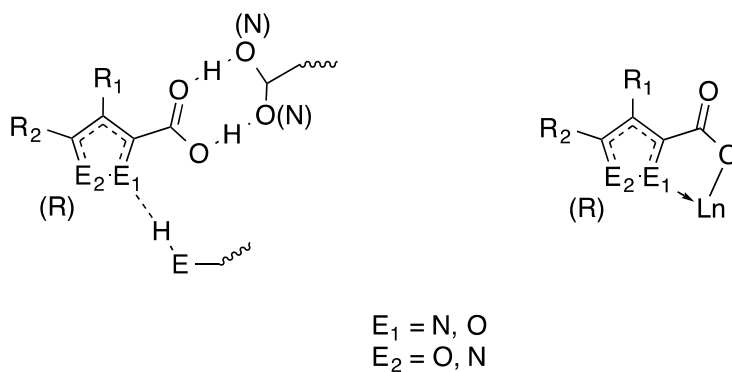
б) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова

Целью данного проекта является целенаправленное конструирование с применением идеологии «атомарной точности» нескольких семейств карбоксилсодержащих гетероциклических соединений, последующий синтез и исследование их как биологически активных соединений и как компонентов люминесцентных комплексов с редкоземельными элементами. Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи: целенаправленное конструирование лигандов, отвечающих заданным требованиям; использование молекулярного докинга для поиска круга биомишеней, перспективных для исследуемых рядов соединений; синтез пиразолов, изоксазолов, пиразолинов, би- и полиядерных азолов; синтез комплексных соединений полученных гетероциклов с редкоземельными элементами; изучение строения полученных гетероциклов и их комплексов по порошковым и монокристалльным данным; исследование фотофизических свойств полученных гетероциклов и их комплексов; исследование растворимости, кислотности/основности и токсичности полученных гетероциклов и их комплексов; тестирование полученных органических соединений на спрогнозированные и доступные виды активности; тестирование полученных комплексных соединений как люминесцентных меток; создание рекомендаций по практическому использованию синтезированных соединений.

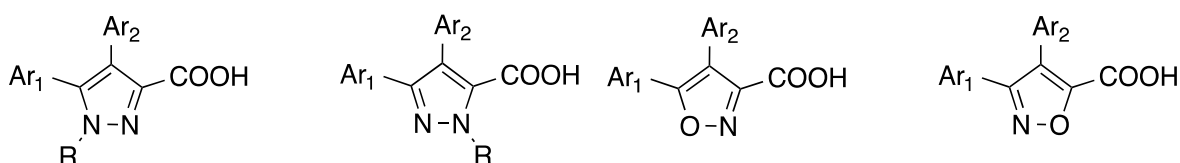
Целевые потенциальные препараты для биовизуализации должны обладать существенной эмиссией, хорошей растворимостью в воде (или другом биоинертном растворителе) в недиссоциированной форме и низкой токсичностью. В целевой люминесцирующей структуре должны присутствовать: (а) редкоземельные элементы как источники излучения; (б) гетероциклические органические фрагменты как антенны для абсорбции падающего излучения (Схема, собственно сам гетероцикл, а также группы R, R₁, R₂); (в) группы, связывающие первые два компонента в устойчивые комплексы; (г) дополнительные функции, обеспечивающие растворимость в воде или супрамолекулярные контакты в твердом теле (Схема, группы R, R₁, R₂, а также второй гетероатом).

Проанализировав литературные данные, мы пришли к выводу, что наиболее перспективными и при этом практически неисследованными являются гетероциклические соединения ряда азолов, содержащие карбоксильную функцию в соседнем с гетероатомом положении. Такой дизайн целевых органических соединений удовлетворяет основным требованиям, которые могут предъявляться как органической молекуле, способной взаимодействовать с мишенью на молекулярном уровне (Схема, слева, представление водородных связей двух типов, образованных гетероатомами и карбоксильной группой), так и требованиям образовывать устойчивые хелатные

комплексы, играя роль лиганда анионного типа (Схема, справа, показан хелатный цикл с ионом металла Ln).



например:



Как видно из Схемы, предложенные нами карбоксилсодержащие пятичленные гетероциклы идеально соответствуют требованиям, предъявляемым к лигандам. Важным дополнением к необходимым свойствам (анионный кислород-центрированный донор, наличие хорошо поглощающей свет гетероароматической системы) является наличие в альфа-положении по отношению к карбоксилу гетероатомов как самого гетероцикла, так и присоединенного к нему фрагмента, способных к взаимодействию с ионами металлов для увеличения констант комплексообразования и заполнения координационной сферы РЗЭ.

Предлагаемые в проекте органические соединения ранее не использовались для получения люминесцирующих комплексов редкоземельных элементов в целях биологической визуализации.

В докладе будет рассказано о решении задач дизайна лигандов, их синтеза, получения ряда модельных комплексов с РЗЭ с рассмотрением их ключевых физических и фотофизических характеристик.

Литература: Уточникова В.В. «Ароматические карбоксилаты лантанидов и люминесцентные материалы на их основе» / Дисс....докт. хим. наук. Москва, МГУ, 2017; V. Utochnikova, D. Koshelev, A. Medvedko, A. Kalyakina, I. Bushmarinov, A. Grishko, U. Schepers, S. Bräse, and S. Vatsadze / *Optical Materials* (Amst) – **2017** – V. 74 – P. 191-196; V. Utochnikova, A. Kalyakina, A. Dalinger, A. Vashchenko, E. Latipov, M. Hoffmann, N. Kuzmina, S. Vatsadze, S. Bräse, U. Schepers, Y. Nelyubina / submitted.

Благодарности: авторы благодарят грант РФФИ № 16-29-10755 офи_м

e-mail: valentina.utochnikova@gmail.com

zurabych@gmail.com

Авторский указатель

<u>Александров Г.Г.</u>	31	Высочинская Ю.С.	39
Андреев М.Н.	40	Гавриков А.В.	18, 56, 67
Анисимов А.А.	39	Гаврилкин С.Ю.	93
Аносов А.А.	26	Галанцев А.В.	34
Асландуков А.Н.	48	Галяметдинов Ю.Г.	104
Бажина Е.С.	31 , 55	Гашигуллин Р.А.	26, 58
Балашова Т.В.	50	Гитлина А.Ю.	25
Баранов Е.В.	85, 90	Гончаренко В.Е.	19, 40
Басалов И.В.	71	Горбунова Ю.Г.	3 , 11
Беззубов С.И.	52	Горячий Д.О.	48
Белов А.С.	61	Грачева Е.В.	25 , 37, 87, 106
Белоусов Ю.А.	19 , 40	Гребенюк Д.И.	26
Бережной Г.С.	3	Гулина Л.Б.	30
Билялова А.А.	52	Гуренко В.Е.	30
Блинова Л.И.	23, 54	Гурина Г.С.	59
Бовкунова А.А.	55	Далингер А.И.	111
Богомяков А.С.	31, 93	Дацкевич Н.П.	8
Борисова Н.Е.	42, 46	Доброходов М.Д.	6
Бочкарев М.Н.	23, 50, 54, 90	<u>Доброхотова Ж.В.</u>	18, 67
Бурин М.Е.	54	Долженко В.Д.	52
Бурлов А.С.	16, 65	Дробот Д.В.	34
Бушмаринов И.С.	16	Дроздов А.А.	19
Быков М.А.	93	Дружков Н.О.	50
Вараксина Е.Н.	6, 8, 55	Дудкин С.В.	61
Васильев П.Н.	56	Егорова Е.Н.	50
Вацадзе С.З.	111	Еременко И.Л.	31, 55, 93
Ващенко А.А.	48	Ефимов Н.Н.	18 , 31, 55, 56, 67
Виноградов А.А.	6, 32	Жерикова К.В.	44
Вовна В.И.	35, 109	Жигулин Г.Ю.	13
Волошин Я.З.	61	Забродина Г.С.	13

Зеленина Л.Н.	44	Лысенко К.А.	6, 19, 85, 88
Зими́на М.В.	104	Львовский А.И.	34
Иванов А.В.	42, 46	Любов Д.М.	21 , 59, 75, 88, 92, 95
Ивченко П.В.	32	Малеев А.А.	90
Игуменов И.К.	44	Мартынов А.Г.	3, 11
Ильичев В.А.	23 , 54	Мартынова И.А.	26, 58
Илюхин А.Б.	18, 56, 67, 93	Махрова Т.В.	75, 88
Каткова М.А.	13	Медведько А.В.	55, 69, 111
Кендин М.П.	26, 63	Метлин М.Т.	19
Кетков С.Ю.	13	Минин В.В.	56
Киселев Ю.М.	52	Миняев М.Е.	6, 32
Кисель А.А.	59	Михайленко Е.А.	109
Кискин М.А.	31, 55	Мосягина С.А.	44
Коваленко А.Д.	16, 65	Музафаров А.М.	39
Кодинцев И.А.	30	Мустафина А.Р.	2
Колыбалов Д.С.	54	Мухаметшина А.Р.	2
Конченко С.Н.	5, 28	Нелюбина Ю.В.	61
Корлюков А.А.	31	Нифантьев И.Э.	6, 32
Коротеев П.С.	18, 67	Новиков В.В.	61
Короченцев В.В.	35, 109	Новоторцев В.М.	18, 67
Корчагина С.А.	32	Ньюконг Т.	11
Кошелев Д.С.	69	Обухов А.Е.	9
Кузнецова О.В.	90	Орлова А.В.	96
Кузяев Д.М.	90	Павлов А.А.	16
Кукло Л.И.	30	Патрушев Д.А.	100
Лапшин И.В.	71	Пацаева С.В.	46
Линникова О.А.	73	Петров К.А.	2
Лобинский А.А.	30	Планкин Г.С.	77
Лопатин М.А.	50	Половкова М.А.	3
Лукина Д.А.	98	Пономарева Е.А.	102
Лукоянов А.Н.	98	Пунтус Л.Н.	6
Лунев А.М.	40		

Пушкаревский Н.А.	28	Фагин А.А.	90
Радьков В.Ю.	79	Фаюми А.	92
Радькова Н.Ю.	79	Федоренко С.В.	2
Редкоп Е.В.	93	Федорова А.В.	100, 102
Ройтерштейн Д.М.	6	Федюшкин И.Л.	1, 98
Рублев П.О.	65	Фомина И.Г.	93
Румянцев Р.В.	81	Фукин Г.К.	75, 81, 90
Савкина С.А.	61	Харчева А.В.	46
Сачкова А.А.	81	Хистяева В.В.	25, 106
Селиванова Н.М.	104	Христоролюбов Д.О.	95
Селихов А.Н.	14, 77	Худолеева В.Ю.	96
Сидоров А.А.	31	Целых Л.О.	96
Сизов В.В.	37	Цивадзе А.Ю.	3, 11
Синельщикова А.А.	3	Цымбаренко Д.М.	26, 58, 63
Синица Д.К.	28	Черкасов А.В.	21, 50, 75, 79, 85, 88, 92, 95
Скатова А.А.	98	Черкасова Е.В.	107
Скворцов Г.Г.	85, 88	Черкасова Т.Г.	107
Славова С.О.	37	Чураков А.В.	6, 32
Соловьев И.В.	25, 37, 87	Шавырин А.С.	95
Сумянова Ц.Б.	42	Шевченко А.А.	26
Сухих Т.С.	28	Шестаков А.Ф.	90
Сучков А.И.	90	Шурыгин А.В.	35
Сысоев С.В.	44	Щеголихина О.И.	39
Тавторкин А.Н.	32	Ягодин А.В.	11
Тайдаков И.В.	6, 8, 19	Guari Y.	75
Толпыгин А.О.	73, 83, 88	Hoffman M.	48
Толстой В.П.	30	Lariononva Ju.	75
Трифонов А.А.	14, 21, 59, 71, 73, 75, 77, 79, 83, 85, 88, 92, 95	Long J.	75
Уточникова В.В.	16, 48, 65, 69, 96, 111		