



РДРЗ-2019

V ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

с международным участием

«V РОССИЙСКИЙ ДЕНЬ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ»

Нижегород, 14–15 февраля 2019



РДРЗ-2019

V ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ **с международным участием** **«V РОССИЙСКИЙ ДЕНЬ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ»**

Председатель: член-корр. РАН И.Л. Федюшкин (ИМХ РАН)

Организационный комитет:

проф. д.х.н. М.Н. Бочкарев (ИМХ РАН),

академик РАН И.Л. Еременко (ИОНХ РАН)

член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова (ИОНХ РАН)

д.х.н. С.Н. Конченко (ИНХ СО РАН)

д.х.н. А.Р. Мустафина (ИОФХ РАН)

к.х.н. К.Г. Шальнова (ИМХ РАН)

д.х.н. А.А. Трифонов (ИНЭОС РАН)

к.х.н. Д.М. Любов (ИМХ РАН)

к.х.н. Т. В. Балашова (ИМХ РАН)

14 февраля 2019

9:00–10:00		РЕГИСТРАЦИЯ
10:00 – 10:20		ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ
Утренняя сессия. Председатель – член-корр. РАН Федюшкин Игорь Леонидович		
PL1	10:20–11:00	<u>Д.х.н. Бочкарев Михаил Николаевич</u> (ИМХ РАН) Органо-лантаноидные комплексы под действием n, γ -излучения
11:00–11:15		Перерыв на кофе
01	11:15–11:30	<u>К.х.н. Ройтерштейн Дмитрий Михайлович</u> (ИНХС РАН) Арилциклопентадиенильные комплексы РЗЭ: от структурного разнообразия к новому типу лиганда-антенны
02	11:30–11:45	<u>Д.х.н. Тайдаков Илья Викторович</u> (ФИАН) Координационные соединения РЗЭ с 1,3-дикетонами, содержащими пиразольный фрагмент – синтез и люминесцентные свойства
03	11:45–12:00	<u>К.х.н. Белоусов Юрий Александрович</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова, ФИАН) Трис- и тетракис-комплексы ацилпиразолонов с РЗЭ: структурный и синтетический аспекты
12:00–13:20		ОБЕД
Вечерняя сессия. Председатель – д.х.н. Трифонов Александр Анатольевич		
PL2	13:20–14:00	<u>Д.х.н. Вацадзе Сергей Зурабович</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Гетаренкарбоновые кислоты – перспективные лиганды для получения люминесцентных комплексов
04	14:00–14:15	<u>К.х.н. Уточникова Валентина Владимировна</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразонами – «универсальные» люминесцентные материалы
05	14:15–14:30	<u>Гончаренко Виктория Евгеньевна</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Ратиометрический люминесцентный сенсор для определения примеси H_2O в растворителях: синтез, структура, фотофизические свойства
14:30–14:45		Перерыв на кофе
06	14:45–15:00	<u>К.х.н. Якупова Светлана Михайловна</u> (ОБП ИНК УФИЦ РАН) Двухвалентный ион Eu^{2+} – усилитель и энергетический посредник в эстафетной передаче электронного возбуждения на ионы Tb^{3+} , $Ru(bpy)_3^{2+}$ в хемилюминесценции при автоокислении алюминийалкилов

07	15:00–15:15	<u>К.х.н. Луценко Ирина Александровна</u> (ИОНХ РАН) Молекулярные M–Ln (M = Fe ^{III} , Co ^{II} ; Ln = Eu, Gd) карбоксилатные комплексы с N-донорными лигандами
08	15:15–15:30	<u>К.х.н. Лебедев Михаил Сергеевич</u> (ИНХ СО РАН) Атомно-слоевое осаждение тонких пленок в системах Hf–Sc–O и Hf–Sm–O: особенности фазового состава и процессов роста
09	15:30–15:45	<u>Цымбаренко Дмитрий Михайлович</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Синтез, строение и реакционная способность карбоксилатов РЗЭ островного и полимерного строения
16:00–17:00		Постерная сессия
17:00–...		Приветственный фуршет

15 февраля 2019

Утренняя сессия. Председатель – д.х.н. Мустафина Асия Рафаэлевна		
PL3	10:00–10:40	<u>Член-корр. РАН Горбунова Юлия Германовна</u> (ИОНХ РАН) Современные достижения в синтезе и применении сэндвичевых комплексов редкоземельных элементов с тетрапиррольными лигандами
010	10:40–11:00	<u>Д.х.н. Конченко Сергей Николаевич</u> (ИНХ СО РАН) Диазотные и пиразинатные комплексы лантаноидов: новые реагенты для синтеза соединений со связью Ln–халькоген и Ln–пниктоген
011	11:00–11:15	<u>К.х.н. Мартынов Александр Германович</u> (ИФХЭ РАН) Молекулярные магнитные материалы на основе сэндвичевых краун-фталоцианинатов лантанидов
012	11:15–11:30	<u>Д.х.н. Селектор София Львовна</u> (ИФХЭ РАН) Первое прямое доказательство реализации редокс-изомерных превращений бис-фталоцианинатов европия в монослоях Ленгмюра
013	11:30–11:45	<u>К.х.н. Пушкаревский Николай Анатольевич</u> (ИНХ СО РАН) Молекулярные полихалькогенидные комплексы лантаноидов: синтез и стабилизация N,N- и N,O-донорными лигандами
014	11:45–12:00	<u>К.х.н. Заиров Рустэм Равилевич</u> (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) Функциональные коллоиды на основе комплексов лантаноидов(III) с новыми макроциклическими лигандами
12:00–13:20		ОБЕД

Вечерняя сессия. Председатель – Член-корр. РАН Горбунова Юлия Германовна		
PL4	13:20–14:00	<u>Д.х.н. Мустафина Асия Рафаэлевна</u> (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) Комплексы гадолия с неорганическими лигандами на основе гексаядерных кластеров и полиоксометалатов. Свойства и применение
015	14:00–14:15	<u>К.х.н. Федоренко Светлана Викторовна</u> (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) Многофункциональные силикатные наночастицы для терапии и диагностики раковых клеток
016	14:15–14:30	<u>Хистяева Виктория Валерьевна</u> (СПбГУ) Стратегия пост-синтетической модификации металлолигандов комплексов Ir(III) для создания люминесцентных d-f диад
	14:30–14:45	Перерыв на кофе
017	14:45–15:00	<u>Лапшин Иван Вадимович</u> (ИМХ РАН) Комплексы Ln(II) и Ca(II), содержащие карбеновые лиганды - эффективные катализаторы селективного гидрофосфинирования алкенов и алкинов фосфином (PH ₃)
018	15:00–15:15	<u>Дунев Алексей Михайлович</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Новые разнолигандные MOF на основе триазолдикарбоксилатов и формиатов РЗЭ: синтез, структура, фотофизические свойства и применение для детектирования катионов
019	15:15–15:30	<u>Харчева Анастасия Витальевна</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Люминесценция комплексов европия с различными органическими лигандами: влияние противоиона, N-гетероциклического лиганда и заместителя
020	15:30–15:45	<u>Сумянова Цагана Борисовна</u> (МГУ им. М.В. Ломоносова) Изменение констант устойчивости комплексов от структуры лиганда и центрального иона
	15.45	ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ

ОРГАНО–ЛАНТАНОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ n, γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

М.Н. Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН

Приводятся результаты исследования воздействия ионизирующего излучения высокой энергии на комплексы редкоземельных металлов с 2-(безоксазолил)фенолятными и -нафтолятными лигандами. Обсуждаются появление наведенной радиоактивности, изменения основных физико-химических свойств и строения веществ после воздействия нейтронного и гамма-излучения. Проводятся данные компьютерного моделирования радиационного разрушения металлокомплексов под действием быстрых нейтронов. Обсуждаются причины расхождения экспериментальных и расчетных данных. Сравняется радиационная устойчивость органо-лантаноидных и неорганических полупроводников. Приводятся спектры эмиссии металлокомплексов при возбуждении рентгеном. Обсуждается возможный механизм рентгенолюминесценции.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-33-00066). Автор выражает благодарность Т.В. Балашовой (ИМХ РАН), С.В. Оболенскому (ННГУ), А.Н. Труфанову (НИИИС), М.Н. Ивину (НИИИС), А.В. Кукинову (ИМХ РАН), В.А. Ильичеву (ИМХ РАН), Е.В. Баранову и Г.К. Фукину за помощь в выполнении экспериментов и расчетов.

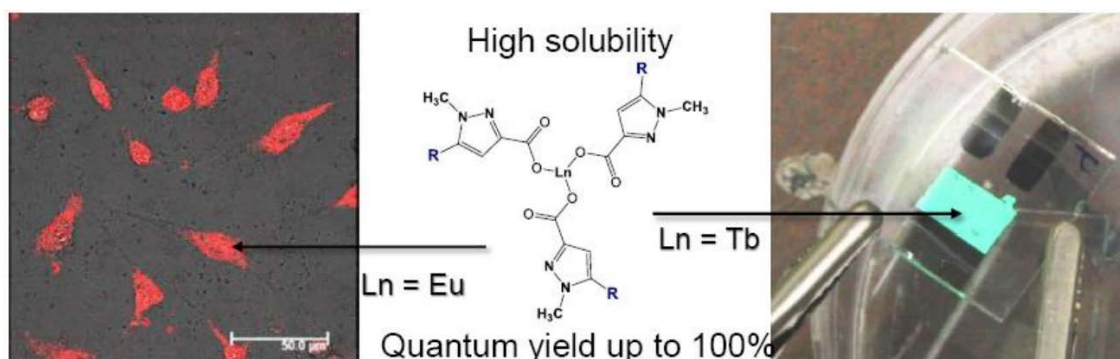
e-mail: mboch@iomc.ras.ru

ГЕТАРЕНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В.В. Уточникова, А.В. Медведько, А.И. Далингер, С.З. Вацадзе*

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

Благодаря длительным временам жизни в возбужденном состоянии и участию триплетного состояния лиганда в люминесценции координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для использования в биовизуализации и органических светодиодах (OLED).



Нами предложено решение этого практически важного направления путем использования в качестве лигандов в КС лантанидов гетаренкарбонových кислот [1-3]. К синтезированным и уже изученным нами классам гетероциклических соединений относятся бензофураны [1] и пиразолы [2-3].

Наличие атома азота пиридинового типа в *орто*-положении к карбоксильной группе предотвращает образование координационных полимеров, тем самым увеличивая растворимость комплексов, а также делает увеличивает подвижность носителей заряда. Если говорить о роли атома кислорода гетероцикла, то он, с одной стороны, увеличивает растворимость, а с другой – может участвовать в координации к иону металла.

В докладе рассматриваются основные синтетические подходы к лигандам и комплексам, некоторые вопросы молекулярного строения и люминесцентные свойства последних.

Литература

1. V.V. Utochnikova, D.S. Koshelev, A.V. Medvedko, A.S. Kalyakina, I.S. Bushmarinov, A.Yu. Grishko, U. Schepers, S. Bräse, S.Z. Vatsadze // *Optical Materials* (Amst), **2017**, 74, 191-196; DOI: 10.1016/j.optmat.2017.05.038.
2. V.V. Utochnikova, E.V. Latipov, A.I. Dalinger, Yu.V. Nelyubina, A.A. Vaschenko, M. Hoffman, A.S. Kalyakina, S.Z. Vatsadze, U. Schepers, S. Bräse, N.P. Kuzmina // *Journal of Luminescence*, **2018**, 202, 38-46; DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.022.
3. V.V. Utochnikova, M.S. Abramovich, E.V. Latipov, A.I. Dalinger, A.S. Goloveshkin, A.A. Vaschenko, A.S. Kalyakina, S.Z. Vatsadze, U. Schepers, S. Bräse, N.P. Kuzmina // *Journal of Luminescence*, **2019**, 205, 429-439; DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.02.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (грант №16-29-10755_офи-м)
e-mail: zurabych@gmail.com

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ И ПРИМЕНЕНИИ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

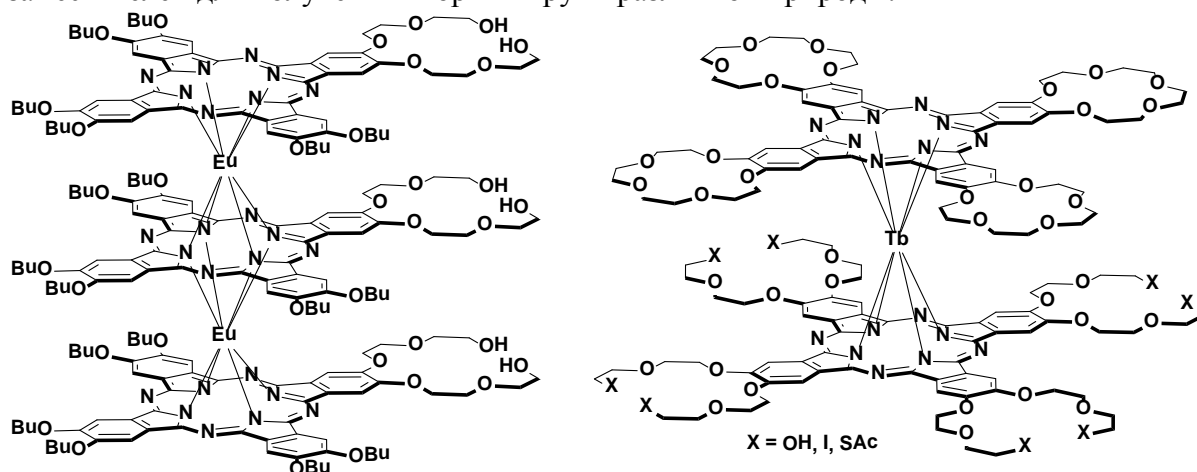
Ю.Г. Горбунова^{а,б}

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

б) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.*

Разработка материалов на основе сэндвичевых двух- и трехпалубных комплексов с тетрапиррольными макроциклами – порфиринами и фталоцианинами является активно развивающимся направлением в химии редкоземельных элементов. Такие комплексы обладают уникальными электрохромными, сенсорными, нелинейно-оптическими и магнитными свойствами, превосходящими характеристики соответствующих однопалубных соединений [1,2]. Переход от симметричных сэндвичевых комплексов к несимметричным соединениям (гомо- и гетеролептическим) может еще больше расширить области их применения, в том числе и в составе гибридных материалов, в которых реализуется иммобилизация комплексов на поверхности неорганических материалов – наночастиц, квантовых точек и пр.

В докладе будут представлены современные достижения в синтезе сэндвичевых комплексов лантанидов, в том числе основанных на несимметричных тетрапиррольных лигандах, для которых возможна дальнейшая пост-синтетическая модификация заместителей для получения якорных групп различной природы.



1. Oluwole D. O., Yagodin A. V., Britton J., Martynov A. G., Gorbunova Y. G., Tsivadze A. Y., Nyokong T., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 16190–16198.
2. Oluwole D. O., Yagodin A. V., Mkhize N. C., Sekhosana K. E., Martynov A. G., Gorbunova Y. G., Tsivadze A. Y., Nyokong T., *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 2820–2830.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-03-01003.

e-mail: yulia@igic.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ ГАДОЛИНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ГЕКСАЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ И ПОЛИОКСОМЕТАЛАТОВ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ.

А.Р. Мустафина,^а К.А. Брылев,^б М.Н. Соколов,^б Ю.Г. Елистратова,^а Б.С. Ахмадеев,^а
А.Т. Губайдуллин,^а И.Р. Низамеев^а

а) ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань

б) ИИХ СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск

Интерес к комплексам гадолия обусловлен прежде всего их успешным применением в качестве контрастных агентов в ядерной магнитной томографии. Контрастирующий эффект комплексов тем больше, чем выше их продольная или спин-решеточная релаксивность – параметр, количественно отражающий ускорение продольной релаксации, приходящееся на моль ионов гадолия. В свою очередь, продольная релаксивность молекулярных комплексов гадолия ниже аналогичного значения для аква-ионов гадолия. При этом, использование последних в качестве контрастных агентов невозможно вследствие их высокой токсичности. Однако, агрегация молекулярных комплексов в наночастицы или использование в качестве лигандов наноразмерных молекул или агрегатов позволяет добиться существенного возрастания релаксивности за счет замедления поступательного и вращательного движения ионов гадолия в составе нано-размерных комплексов или агрегатов.

Особенностью представленного в данной работе подхода к созданию высокорелаксивных наночастиц на основе комплексов гадолия является использование гигантских наноразмерных лигандов типа кеплератов, а также агрегатов гексарениевых кластеров. Их преимущества и недостатки при использовании в качестве контрастных агентов прежде всего связаны со структурой неорганических лигандов, в частности их устойчивостью к окислительной деградации или к замещению апикальных лигандов на молекулы воды. Кинетическая и термодинамическая устойчивость образуемых ими комплексов с ионами гадолия, а также коллоидные характеристики образующихся наноразмерных агрегатов также влияют на применимость комплексов в качестве контрастных агентов, поскольку вымывание ионов гадолия из комплексов и индуцируемая белками крови агрегация комплексов являются причиной их токсичности при использовании в живых организмах. Второй широко используемый подход к увеличению релаксивности связан с агрегацией «малых» по размеру молекулярных комплексов гадолия в наночастицы. Рассматриваются ковалентные и нековалентные подходы к коллоидной стабилизации гадолий-содержащих наночастиц, цитотоксичность полученных наночастиц, а также их коллоидная и химическая устойчивость во времени.

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

e-mail: asiyamust@mail.ru

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

АРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ: ОТ СТРУКТУРНОГО РАЗНООБРАЗИЯ К НОВОМУ ТИПУ ЛИГАНДА-АНТЕННЫ

Д.М. Ройтерштейн,^{а,б} А.А. Виноградов,^а М.Е. Миняев,^а П.Д. Комаров,^а К.А. Лысенко,^в
Л.Н. Пунтус,^{а,г} И.В. Тайдаков,^{в,д} Е.Н. Вараксина,^{а,д} М.Д. Доброходов,^а 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*

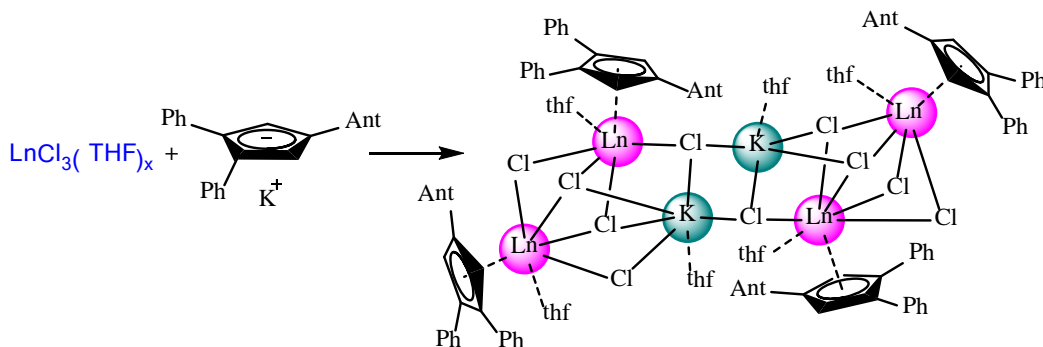
д) *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН*

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

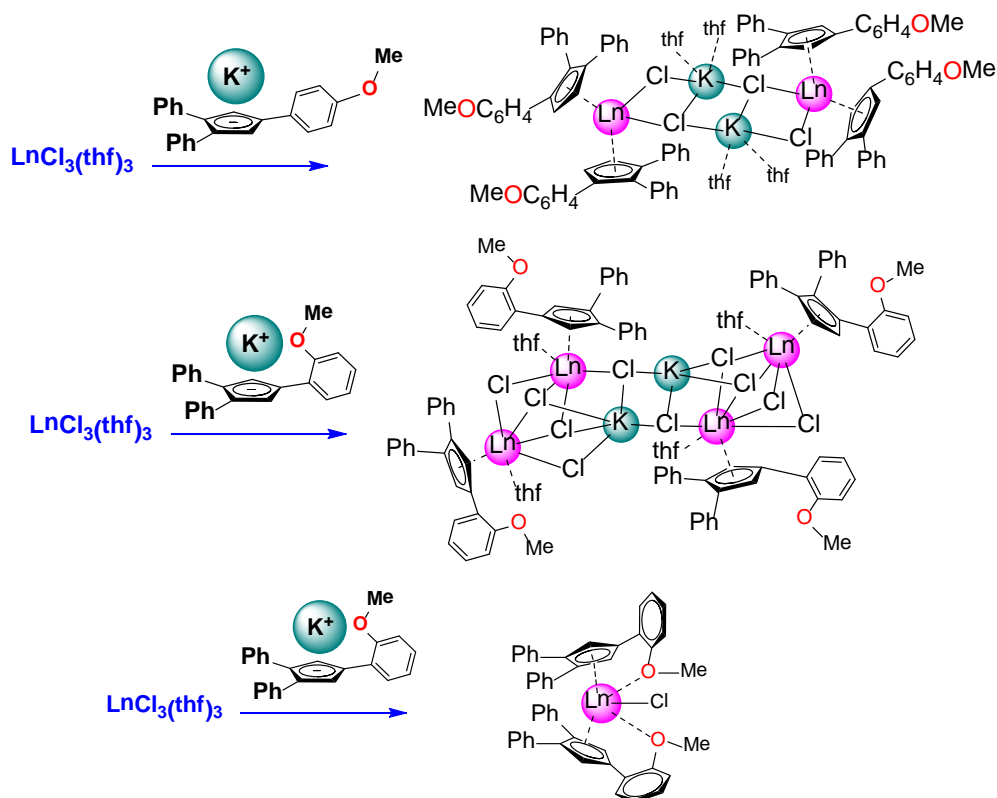
ж) *Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова*

Проведено систематическое изучение полиарилзамещенных циклопентадиенильных комплексов РЗЭ. Выполнен синтез и исследовано строение и фотофизические свойства ряда ди-, три- и тетрафенилциклопентадиенильных комплексов Nd, Gd и Tb, а также их аналогов с иными арильными заместителями в циклопентадиенильном кольце.

Применение фенилциклопентадиенильных лигандов $\{\text{Ph}_x\text{C}_5\text{H}_{5-x}\}$ открывает широкие возможности в дизайне лантанидорганических соединений, позволяя реализовать различную структурную организацию лантанидорганических соединений: от мооядерных комплексов до 1-D координационных полимеров. Использование лигандов с гетероатом-замещенными арилциклопентадиенильными лигандами и арильными заместителями на основе конденсированных аренов открывает дополнительные возможности для «настройки» фотофизических свойств комплексов РЗЭ.



Ant = 9-антраценил



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

Показано, что полиарилциклопентадиенильные лиганды являются достаточно эффективной антенной для иона тербия, квантовый выход фотолюминесценции в полученных циклопентадиенильных комплексах достигает 40-50 %. Установлено, что π -связанные органические лиганды могут служить эффективной лигандом-антенной, обеспечивающим повышение эффективности сенсбилизации люминесценции ионов РЗЭ. Для трис-циклопентадиенильного комплекса тербия $\text{Tb}(\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)_3$ обнаружен широкий канал возбуждения (диапазон 250-550 нм), что делает данный класс соединений особенно важным для практических применений.

В докладе будут обсуждены синтез, особенности строения и фотофизические свойства различных типов арилзамещенных циклопентадиенильных комплексов неодима, гадолиния, тербия.

D.M. Roitershtein, L.N. Puntus, A.A. Vinogradov, K.A. Lyssenko, M.E. Minyaev, M.D. Dobrokhodov, I.V. Taidakov, E.A. Varaksina, A.V. Churakov, I.E. Nifant'ev *Inorg. Chem.* 2018, v. 57, 10199–10213

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

e-mail: (roiter@yandex.ru)

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С 1,3-ДИКЕТОНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПИРАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ – СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА.

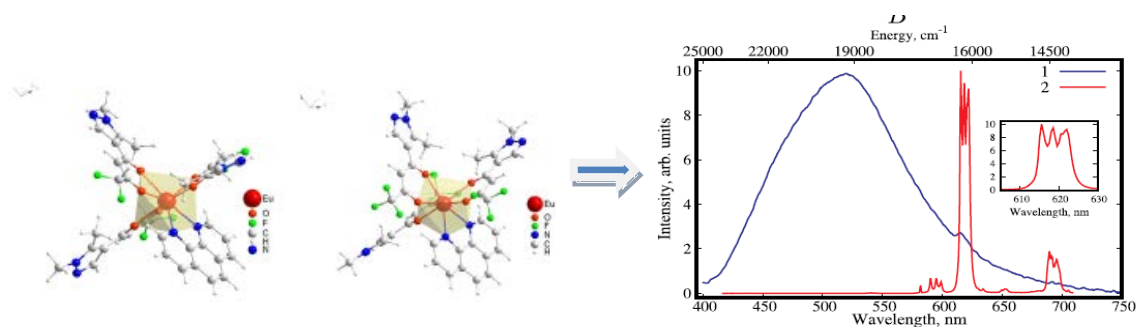
И.В.Тайдаков,^{а,б} С.А. Амброзевич,^{а,б,в} Е.А. Вараксина,^{а,б} В.А. Коршунов,^{а,в}
Н.П. Дацкевич^а

а) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 119991, г. Москва, Ленинский пр-т., 53

б) Московский физико-технический институт (Государственный университет).
141701, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

в) Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана.
105005, г Москва, 2-я Бауманская ул.,5, стр. 1.

Введение пиразольных и других гетероциклических фрагментов в молекулы 1,3-дикетонов позволяет существенно расширить возможности варьирования электронных и стерических свойств данных лигандов, что позволяет тонко «подстраивать» их свойства. В докладе будут рассмотрены особенности синтеза, строения, изменения некоторых физических свойств нейтральных комплексных соединений РЗЭ с 1,3-дикетонами, содержащими пиразольные фрагменты и перфторированные заместители различной длины. Отдельно будут рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства таких соединений, позволяющих использовать их в качестве эмиссионных материалов в оптических и оптико-электронных устройствах и эффективных люминофоров.



Благодарности: Работа была проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-02-00653). Синтетическая часть работы была поддержана Российским научным фондом (грант РНФ № 19-13-00272).

e-mail: taidakov@mail.ru

ТРИС- И ТЕТРАКИС-КОМПЛЕКСЫ АЦИЛПИРАЗОЛОНОВ С РЗЭ: СТРУКТУРНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

Ю.А. Белоусов,^{a,б} И.В. Тайдаков,^а К.А. Лысенко,^в М.А. Кискин^г

а) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 119991, г. Москва, Ленинский пр-т., 53

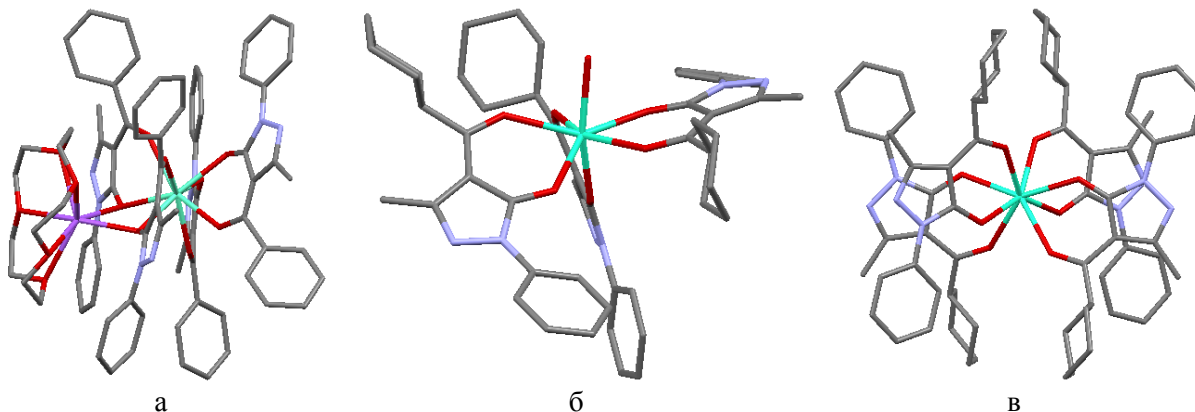
б) МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет. 119991, г. Москва, Ленинские горы 1/3

в) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119334,
г. Москва, ул. Вавилова, 28

г) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. 119071,
г. Москва, Ленинский пр-т., 31

Ацилпиразолонаты – гетероциклические аналоги β-дикетонатов – нашли свое применение в экстракционном разделении лантаноидов и актиноидов, а также как эффективные сенсбилизаторы люминесценции иона Tb³⁺ в OLED-устройствах. Описаны многочисленные трис-комплексы вида Ln(Q)₃(X)₁₋₂ и целый ряд анионных тетракис-комплексов M[Ln(Q)₄], M=NBu₄, NEt₄, H₃O⁺, H₅O₂⁺.

Условия синтеза трис- и тетракис-ацилпиразолонатов РЗЭ к настоящему времени не исследовались систематически. Целью настоящей работы было частично заполнить эти лакуны, а также получить эффективные люминофоры на основе производных диспрозия. Модельными лигандами выступили HQ^{CH} и HQ^{Ph}, содержащие циклогексильный и фенильный заместители соответственно.



Кристаллические структуры [Na-15-crown-5][Eu(Q^{Ph})₄], [Dy(Q^{CH})₃(H₂O)] и [H₃O][Dy(Q^{CH})₄].

Благодарности: Работа была проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-29-04029). Синтетическая часть работы была поддержана Российским научным фондом (грант РНФ № 19-13-00272).

e-mail: belousov@gmail.com

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С 2-(ТОЗИЛАМИНО)- БЕНЗИЛИДЕН-*N*-(АРИЛОИЛ)-ГИДРАЗОНАМИ – «УНВЕРСАЛЬНЫЕ» ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

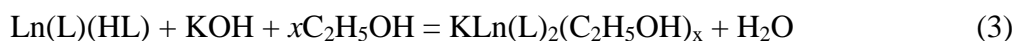
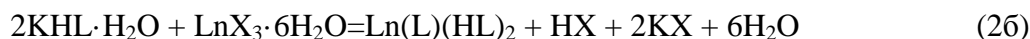
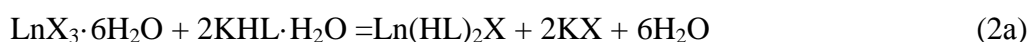
б) ИНЭОС им. Несмеянова РАН

в) Южный федеральный университет

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. Целегнравленное введение в состав соединения органического лиганда позволяет как увеличить интенсивность люминесценции за счет высокого поглощения, так и управлять другими физико-химическими свойствами, такими как подвижность носителей заряда, растворимость и другие.

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 H₂Lⁿ (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 2KHL¹·H₂O к LnX₃·6H₂O (X = Cl, NO₃) образуется комплекс Ln(HL¹)₂X, содержащий монодепротонированные лиганды HL⁻. В то же время по реакции (2б) при добавлении LnX₃·6H₂O к 2KHL¹·H₂O, как и по реакции (1), образуется комплекс Ln(L)(HL), содержащий в своем составе как HL⁻, так и L²⁻. Взаимодействие Ln(L)(HL) с KOH приводит к образованию хорошо растворимого комплекса состава K[Ln(L)₂](C₂H₅OH)_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 [Ln(L)₂]⁻, молекулы Ln(L)(HL) и катиона [Ln(HL)₂]⁺ одинаково и не зависит ни от степени депротонирования лиганда, ни от заместителя в его составе (Рис. 1).

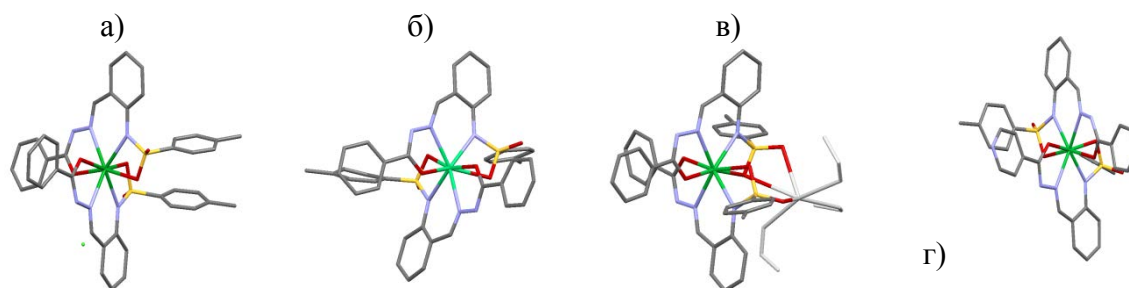
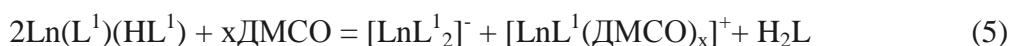


Рис.1. Молекулы в структуре а) $\text{Lu}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}$, б) $\text{Er}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)$, в) $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}^1)_2](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3$, г) $\text{Yb}(\text{L}^3)(\text{HL}^3)$

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 $\text{KLn}(\text{L}^1)_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$). 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 $385 \mu\text{W}/\text{W}$. Стабильность аниона $[\text{LnL}_2]^-$ в сочетании с высоким поглощением и достаточным квантовым выходом позволило успешно использовать полученные КС для биовизуализации. КС европия были использованы как материалы для люминесцентной термометрии и продемонстрировали рекордную чувствительность в рабочем диапазоне температур.

[1] V.V. Utochnikova et al. Highly NIR emitting lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone. *Dalton Trans.*, 44:12660-12669, 2017

[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.*, 47: 4524-4533, 2018

[3] A.D. Kovalenko et al. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)hydrazones - universal luminescent materials. *Chem. Mater.*, accepted paper, 2019

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

РАТИОМЕТРИЧЕСКИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ H₂O В РАСТВОРИТЕЛЯХ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.Е. Гончаренко,^a Ю.А. Белоусов,^{a,б} С.И. Беззубов,^б И.В. Тайдаков^б

а) МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет. 119991, г. Москва, Ленинские горы 1/3

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 119991, г. Москва, Ленинский пр-т., 53

в) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. 119071, г. Москва, Ленинский пр-т., 31

В ратиометрических люминесцентных сенсорах сигнал представляет соотношение интенсивностей полос в спектрах испускания. Это существенно более надежный и удобный сигнал, чем традиционно используемые интенсивности при одной длине волны или излучательные времена жизни. Ратиометрические сенсоры разрабатываются как на основе органических люминофоров, так и на базе соединений РЗЭ. В последнем случае удобно использовать два излучающих иона, например наиболее эффективные люминофоры – Eu³⁺ и Tb³⁺.

Сенсор для работы в жидкой среде должен отвечать ряду условий: высокой химической устойчивости (включая устойчивость к растворителям); термической стабильности (необходимой для регенерации материала); высокой интенсивности люминесценции. Первым двум требованиям отвечают многочисленные MOF-производные РЗЭ, а для повышения интенсивности люминесценции следует выбирать лиганды с минимальным количеством связей-тушителей (О-Н, N-Н, С-Н). Анализ литературы показал, что удобным лигандом является 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота H₃TDA. Описаны несколько её производных РЗЭ со структурой MOF.

В настоящей работе мы представляем ратиометрический люминесцентный сенсор для определения примесей H₂O в различных средах: апротонных органических растворителях и D₂O. За основу взяты комплексы тербия и европия вида [Ln(TDA)]_xH₂O, после дегидратации термически устойчивые до 380°C, нерастворимые в воде и органических растворителях и демонстрирующие интенсивную люминесценцию центральных ионов.

Для соединения [Tb(TDA)(H₂O)₃]*H₂O была определена кристаллическая структура методом РСА. Важно заметить, что она отличается от описанной в работе [1], где тому же (по данным РФА и аналитических методов) соединению приписан состав [Tb₂(TDA)₂(H₂O)₅]*3H₂O. В структуре присутствуют 4 неэквивалентных катиона Eu³⁺, кроме того различен гидратный состав. Кристаллическая структура [Tb(TDA)(H₂O)₃]*H₂O показана на рис. 1.

Для выбора оптимального состава мы синтезировали и изучили ряд [Tb_xEu_{1-x}(TDA)], x=0-1 с шагом 0.05. Сенсор построен на основе смешаннометаллического соединения [Tb_{0.9}Eu_{0.1}(TDA)], в котором соотношение интенсивностей люминесценции от сильнейших переходов тербия и европия близко к 1.

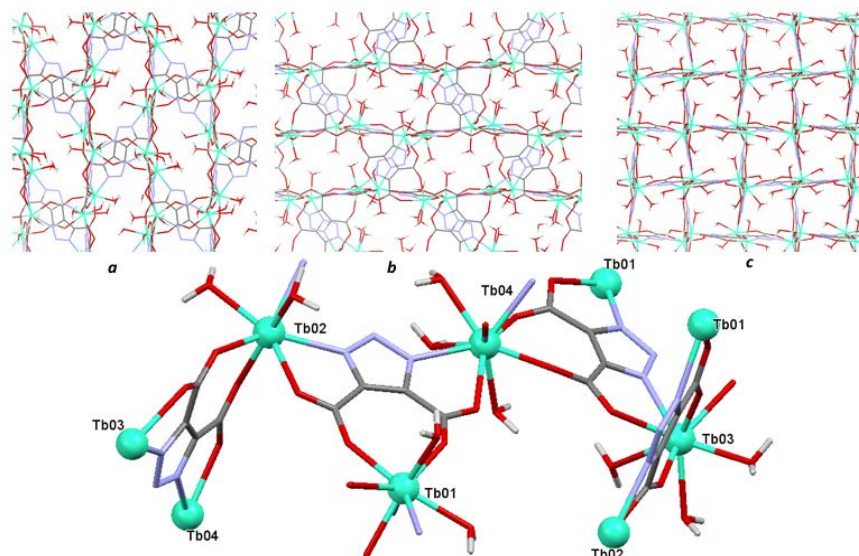


Рис. 1. Упаковка MOF $[\text{Tb}(\text{TDA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (вид вдоль осей a, b, c) – сверху. Фнизу – фрагмент полимерной структуры. Внешнесферные молекулы воды скрыты для наглядности.

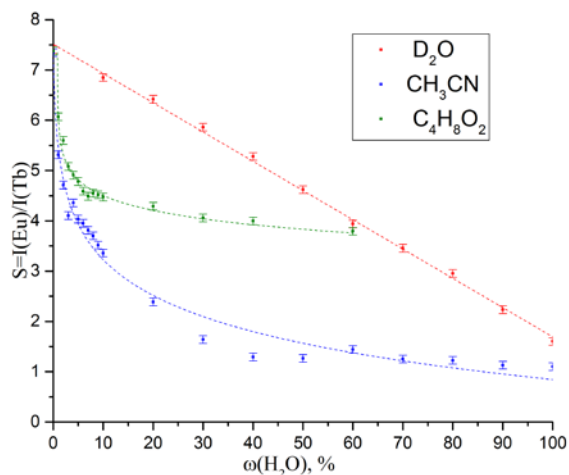


Рис. 2. Градуировочные зависимости для изученных растворителей.

Для всего ряда соединений $[\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{TDA})]$ были проведены кинетические люминесцентные измерения. Отметим, что если кинетики люминесценции тербия затухают моноэкспоненциально, то для европия всегда наблюдается небольшое возрастание интенсивности в начале графика. Это однозначно доказывает перенос возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} , причем нами определены параметры соответствующих кинетических уравнений.

Возникновение сенсорного отклика связано с различной эффективностью тушения люминесценции ионов тербия и европия через колебания О-Н связей молекул воды. Сенсорный отклик определялся по отношению к примесям H_2O в D_2O , CH_3CN и диоксане, рис. 3. Отметим, что для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ градуировочная зависимость линейна во всем диапазоне концентраций, тогда как для органических растворителей она становится линейной только в логарифмических координатах.

[1] C.J. Chen; J.Y. Gao; X. Zhao et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012, vol. 638, 2324–2328.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00263.

e-mail: (victo.goncharenko@gmail.com)

ДВУХВАЛЕНТНЫЙ ИОН Eu^{2+} – УСИЛИТЕЛЬ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОСРЕДНИК В ЭСТАФЕТНОЙ ПЕРЕДАЧЕ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ИОНЫ Tb^{3+} , $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ В ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ

С.М. Якупова,^a Д.И. Галимов,^a Р.Г. Булгаков^b

a) Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

б) Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В настоящее время хемилюминесценция (ХЛ) – свечение, сопровождающее химические реакции, – находит широкое практическое применение в аналитической химии, медицине, для изучения механизмов химических реакций и т.д. В качестве излучателей света ХЛ могут выступать как органические, так и неорганические вещества, в том числе ионы двух- и трехвалентных лантанидов.

В представленной нами работе описан эффект «эстафетной» безызлучательной передачи энергии от первично-возбужденного продукта реакции – триплетно-возбужденного изомаляльного альдегида (${}^3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$) – на вторичные эмиттеры ХЛ (ионы Tb^{3+} и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) через неорганический посредник – ион Eu^{2+} . Примеры хемилюминесцентных реакций, в которых в качестве посредника-усилителя ХЛ выступал бы неорганический ион, в литературе отсутствуют.

Процесс автоокисления диизобутилалюминийгидрида Bu^i_2AlH (0.8 ммоль) в ТГФ (2 мл) кислородом сопровождается слабой фоновой ХЛ (ФХЛ), эмиттером которой является альдегид ${}^3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$. Добавление в этот реакционный раствор твердого кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 ммоль) приводит к переходу европия(III) в раствор и восстановлению его до европия(II), а также к появлению ХЛ. Эта ярко-голубая ХЛ (ХЛ-Eu) видна глазом даже в незатемненной комнате и обусловлена излучением двухвалентного иона Eu^{2+} за счет перехода $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ [1]. Добавление вместо $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ других люминофоров: $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также вызывает усиление ХЛ, которая далее обозначена как ХЛ-Tb и ХЛ-Ru, соответственно. В этом случае эмиттерами являются ионы Tb^{3+} и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Таблица 1). Важно отметить, что в присутствии любого из трех ионов-люминофоров (Eu^{2+} , Tb^{3+} и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) увеличение интенсивности свечения происходит без изменения формы кинетической кривой относительно ФХЛ. Таким образом, все три иона можно характеризовать, как усилители ХЛ, а само усиление ХЛ отнести к молекулярно-ионному переносу энергии от молекул ${}^3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$ на эти ионы с образованием их электронно-возбужденных состояний.

Таблица 1

Система	ФХЛ	ХЛ-Eu	ХЛ-Tb	ХЛ-Ru	ХЛ-Eu-Tb	ХЛ-Eu-Ru
Коэффициент усиления	1	$8.9 \cdot 10^6$	100	50	$1.2 \cdot 10^6$	$4.2 \cdot 10^4$
$\lambda_{\text{max}}(\text{ХЛ}), \text{нм}$	430*	465	485, 542, 625*	567*	465, 485, 542, 584	437, 565

* измерены граничными светофильтрами, погрешность $\Delta \pm 20$ нм

Интересный результат получен при совместной загрузке сразу двух люминофоров $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Возникающие при этом ХЛ: (ХЛ-Eu-Tb) и (ХЛ-Eu-Ru) характеризуются значительно большим усилением

интенсивности свечения по сравнению с загрузкой одного люминофора, вызывающего ХЛ-Тб и ХЛ-Ru, соответственно. Коэффициенты усиления интенсивности свечения (относительно ФХЛ) в этих парах составили $1.2 \cdot 10^6$ и $4.2 \cdot 10^4$ (Таблица 1). Спектры ХЛ-Eu-Tb и ХЛ-Eu-Ru содержат максимумы двух ионов-люминофоров: Eu^{2+*} (465 нм) и Tb^{3+*} (485, 542, 584) или Eu^{2+*} (437 нм) и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ (565 нм), соответственно.

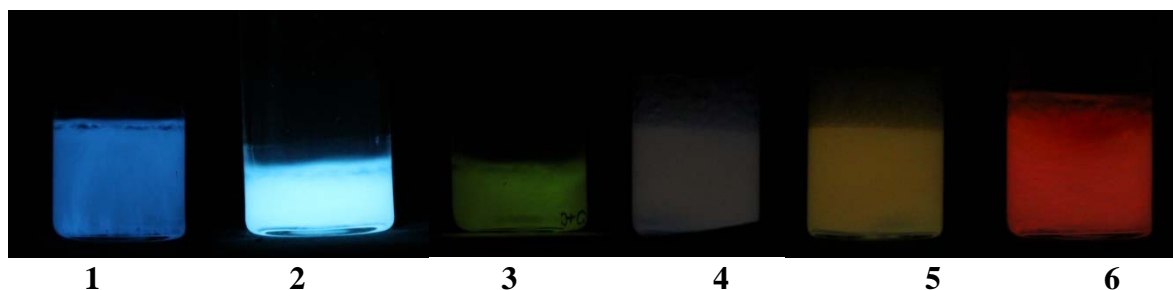


Рис. 1. Фотографии хемилюминесценции: ХЛ-Eu-Tb (1, 2, 3) и ХЛ-Eu-Ru (4, 5, 6), отснятые в темной комнате:

1 и **2** – на 5-ой и 6-ой сек. реакции, соответственно; **3** – тоже на 6-ой сек., но свечение снято через граничный светофильтр ЖС-17; **4**, **5** и **6** – на 2-ой, 4-ой и 6-ой сек. реакции, соответственно.

Установлено, что при наблюдении парной ХЛ увеличение концентрации $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале $1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ или $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ приводит к монотонному уменьшению интенсивности люминесценции Eu^{2+*} , что однозначно свидетельствует о передаче энергии от иона Eu^{2+*} на катионы Tb^{3+} и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [2]. Аналогичные изменения наблюдаются при построении зависимости времени жизни Eu^{2+*} в реакционном растворе от концентраций Tb^{3+} и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Таким образом, нами обнаружено новое свойство двухвалентного европия Eu^{2+} – способность выступать в качестве эффективного иона-посредника при передаче энергии от первичного молекулярного эмиттера на ионный люминофор. Этот эффект является первым примером двойного переноса энергии через неорганический посредник (ион Eu^{2+}) и одновременного испускания двух ионных эмиттеров ХЛ.

[1] R. G. Bulgakov, S. M. Eliseeva (Yakupova), D.I. Galimov, *J. Lumin.*, 2013, 136, 95-99.

[2] D.I.Galimov, S.M.Yakupova, R.G.Bulgakov, *Lumin.*, 2018, 33, 1365-1370.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00201 Мол_а.

e-mail: EliseevaSM@yandex.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ M–Ln (M = Fe^{III}, Co^{II}; Ln = Eu, Gd) КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И.А. Луценко, М.А. Кискин, К.А. Бабешкин, Н.Н. Ефимов, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН г. Москва

Гетерометаллические 3d-4f комплексы в настоящее время представляют интерес в связи с реализацией различных физико-химических свойств и их потенциального применения в качестве функциональных компонент в люминесцентных, каталитических и магнитных материалах [1-3]. Сочетание двух и более ионов гетерометаллов в одной молекуле представляет собой нетривиальную задачу, поскольку такие комплексы образуются с участием органических лигандов, каждый из которых в той или иной мере участвует в формировании геометрии полиэдров ионов металлов, усиливает люминесценцию ионов лантанидов и/или препятствует межмолекулярным магнитным взаимодействиям и др. Разработка методов и подходов к синтезу 3d-4f, обладающих определенными физико-химическими свойствами, представляет собой актуальную задачу.

В настоящей работе представлены методики синтеза новых пивалатных соединений Fe³⁺ и Co²⁺ с лантаноидами в сочетании с молекулами 1,10-фенантролина в составе комплекса [Fe₃Eu₂(O)(OH)₂(Piv)₁₁(HPiv)(1,10-phen)] (**1**) и пиридина, 2,4-лутидина, хинолина в соединениях общей формулой [Co₂Gd(NO₃)(Piv)₆L₂] (L = py, 2,4-lut, quin). Строение выделенных соединений охарактеризовано методом РСА. В пентаядерном комплексе металлоостов включает три иона Fe^{III} и два иона Eu^{III}, связанных между собой оксо-, гидроксо- и карбоксилатными группами, молекула 1,10-фенантролина хелатно связана с атомом железа(III). В Co-Ln комплексах металлофрагмент включает один ион гадолиния и два иона кобальта, связанных карбоксилатными группами. Две молекулы N-донорных лигандов координированы на атомах кобальта.

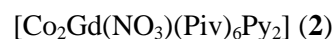
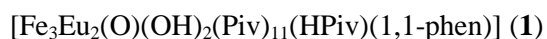
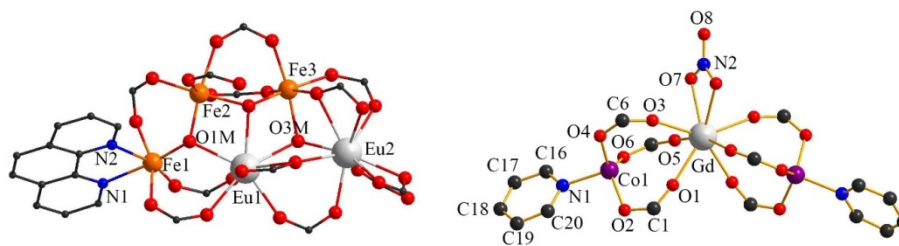


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **1** и **2**.

Для выделенных соединений исследованы магнитные свойства. Показано, что между ионами кобальта(II) и гадолиния(III) реализуются обменные взаимодействия ферромагнитного типа.

Литература:

- [1] M. Andruh, Chem. Commun., 47 (2011), 3025-3042.
- [2] Y.J. Gao, L. Zhao, X.B. Xu, G.F. Xu, Y.N. Guo, J.K. Tang, Z.L. Liu, Inorg. Chem., 50 (2011), 1304-1308.
- [3] N. Singh, S. D. Gupta, R.J. Butcher, G. Christou, Dalton Trans., 2017, 1-8.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и программ Российской академии наук.

e-mail: irinalu05@rambler.ru

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК В СИСТЕМАХ Hf–Sc–O И Hf–Sm–O: ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРОЦЕССОВ РОСТА

М.С. Лебедев, Е.А. Максимовский

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

В работе представлены методики атомно-слоевого осаждения (АСО) и результаты исследования структуры и микроструктуры тонких пленок двойных систем: диоксида гафния в комбинации с оксидом скандия или оксидом самария.

Пленки $\text{Hf}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{Hf}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x < 0.7$) были получены методом АСО на установке Sunale R-200 Picosun OY, Finland при $T_{\text{реакт}}=300^\circ\text{C}$, $T_{\text{подл}}=300^\circ\text{C}$. Осаждение проводилось на предварительно подготовленные непосредственно перед загрузкой в реактор Si(100)-подложки. В качестве предшественника гафния использовался тетраакис-диэтиламин гафния (IV) $[\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4]$, TDEAH]. Триметилциклопентадиенил скандия (III) $[\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3]$, $[\text{Sc}(\text{MeCp})_3]$ и трис-изопропилциклопентадиенил самария (III) $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)_3]$, $[\text{Sm}(\text{PrCp})_3]$ использовались в качестве предшественников редкоземельных металлов. В качестве источника кислорода применялись пары воды H_2O .

Химический состав пленок задавался посредством варьирования соотношения реакционных циклов АСО (РЦ). После нескольких РЦ основного компонента следовал 1 РЦ легирующего компонента. Последовательность повторялась заданное количество раз для достижения требуемой толщины пленки. Получены серии пленок $\text{Hf}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_y$ (RE=Sc, Sm) с соотношением РЦ от $\text{HfO}_2:\text{RE}_2\text{O}_3=9:1$ и меньше.

Исследование химического состава полученных пленок показало, что 1-2 ат.% RE содержат пленки, полученные при использовании $\text{HfO}_2:\text{RE}_2\text{O}_3=9:1$. Эта концентрация легирующего компонента приводит к сильному изменению морфологии поверхности пленок по сравнению с пленками HfO_2 . Структура изменяется от моноклинного $m\text{-HfO}_2$, известного сравнительно низким значением диэлектрической проницаемости k , к флюоритоподобной кубической структуре пространственной группы Fm-3m, которая характеризуется более высоким значением k . Увеличение концентрации легирующего редкоземельного металла (РЗМ) приводит к росту пленок $\text{Hf}_x\text{RE}_{1-x}\text{O}_y$ той же структуры, но с измененными параметрами элементарной ячейки. Причем легирование скандием уменьшает параметры ячейки, а легирование самарием – увеличивает, что, очевидно, связано с разной величиной ионных радиусов РЗМ.

В докладе также обсуждаются результаты исследования полученных пленок с высоким содержанием РЗМ. Дифрактограммы пленок $\text{Hf}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_y$ ($x \approx 0.5$) хорошо соответствуют дифрактограммам соединения $\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, имеющего ромбоэдрическую структуру. Пленки, богатые скандием ($0.7 \leq x \leq 1$) имеют структуру, хорошо совпадающую со структурой $c\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (пр.гр. Ia-3), но с увеличенными параметрами элементарной ячейки. Это было подтверждено также использованием материала подложки с высокой удельной поверхностью и внутренним стандартом. Это означает,

что пленка Hf-Sc-O при высокой концентрации Sc представляет собой фазу твердого раствора на основе решетки с-Sc₂O₃, где в катионной подрешетке скандий частично замещён на гафний. Увеличение постоянной решётки указывает на то, что Hf находится в состоянии Hf³⁺.

Обнаружено, что контролируемый рост пленок Sm₂O₃ и пленок Hf_{1-x}Sm_xO_y с высокой концентрацией самария не является тривиальной задачей. В системе Hf-Sc-O равномерные пленки с заданной эффективной величиной прироста толщины за 1 РЦ могут быть получены во всем диапазоне концентраций Sc. Величина прироста толщины несколько ниже ожидаемой, но имеет причины для такого поведения и хорошо воспроизводится. В системе с Sm аналогичная картина наблюдается только для относительно низких концентраций самария. В пленках с концентрацией Sm выше концентрации Hf начинает иметь место резкое увеличение эффективной величины прироста толщины за 1 РЦ и неравномерности по площади реактора. Эффект особенно явно наблюдается при получении пленок Sm₂O₃. То же явление было обнаружено для пленок Gd₂O₃ и Gd-содержащих пленок, полученных из Gd(ⁱPrCp)₃/H₂O [Chem. Mater., 2014, 26, 1404]. Авторы связывают это с гигроскопичностью оксида гадолиния. Избыточное содержание гидроксильных групп может иметь место и в случае системы Sm(ⁱPrCp)₃/H₂O.

Благодарности: Авторы выражают благодарность к.х.н. М.Ю. Афонину, к.х.н. И.В. Королькову (ИНХ СО РАН) и С.Я. Хмелю (ИТ СО РАН) за методическую поддержку работы. Исследование выполняется при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-52009

e-mail: lebedev@niic.nsc.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ ОСТРОВНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ

Д.М. Цымбаренко, Д.И. Гребенюк, И.А. Мартынова, М.П. Кендин, Р.А. Гашигуллин,
А.А. Николаева, А.А. Аносов, А.А. Шевченко

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Разработка методов направленного синтеза координационных соединений заданного строения, в том числе металл-органических каркасов, и выявление фундаментальных закономерностей «синтез-состав-структура-свойство» являются важными задачами неорганической химии и наук о материалах. Особый интерес представляют соединения редкоземельных элементов благодаря их уникальным и разнообразным функциональным свойствам. Именно для РЗЭ проблема направленного синтеза стоит особенно остро в силу их высоких координационных чисел, подвижности координационной сферы и, как следствие, высокой структурной гибкости соединений.

В данной работе разработаны методы синтеза карбоксилатов (пивалатов, пропионатов, лактатов, трифторацетатов и пентафторпропионатов) РЗЭ и модифицирования их строения за счет приемов разнолигандного комплексообразования с дополнительными нейтральными лигандами. Выделены соединения моно- и биядерного островного строения, 1D и 2D координационные полимеры. Соединения использованы для получения из них неорганических функциональных материалов (up-конвертора $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, down-конвертора $\text{CeO}_2:\text{Tb,Eu}$, high-K материала LaLuO_3 , сглаживающего слоя Y_2O_3).

По реакциям контролируемого гидролиза получены гидроксокарбоксилаты РЗЭ с октаэдрическим остовом $\text{Ln}_6(\text{OH})_8$ – перспективные вторичные структурные блоки для создания на их основе метал-органических каркасов. Строение и относительная устойчивость гидроксокарбоксилатов изучены методами рентгеноструктурного анализа и функции парного распределения (в том числе с использованием синхротронных источников) и квантово-химического моделирования. Показано, что устойчивость полиядерных гидроксокарбоксилатов определяется наличием внутримолекулярных водородных связей и природой иона РЗЭ. При синтезе смешанометаллических гидроксокарбоксилатов наблюдалось их обогащение более тяжелыми ионами, что указывает на возрастание устойчивости остова $\text{Ln}_6(\text{OH})_8$ по ряду РЗЭ.

Благодарности: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ №16-03-00923. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

e-mail: tsymbarenko@gmail.com

ДИАЗОТНЫЕ И ПИРАЗИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ Ln–ХАЛЬКОГЕН и Ln–ПНИКТОГЕН

С.Н. Конченко, Д.А. Баширов, А.Г. Дёмкин, Д.С. Колыбалов, Т.С. Сухих

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

Пниктидные и халькогенидные комплексы лантаноидов, а именно, соединения, в которых присутствует связь Ln–Pn или Ln–Q (Pn = P, As, Sb; Q = S, Se, Te) являются объектом работы нашего коллектива в течение 10 лет. За это время, используя «восстановительный подход», нами получена масса интереснейших соединений, сочетающих в одной молекуле Ln, Pn или Q и *d*-металл. Большинство из них – соединения самария, несколько – иттербия, т.е. металлов, имеющих наиболее устойчивую степень окисления +2 (Eu²⁺ в данном случае является слишком слабым восстановителем). Распространение «восстановительного подхода» на другие Ln проблематично из-за существенно меньшей устойчивости у них степени окисления +2.

В этом сообщении речь пойдет о поиске новых вариантов использования восстановительного подхода: о синтезе соединений Ln(III) с лигандами-восстановителями и их реакциях с источниками пниктогенов и халькогенов.

Разработан метод генерации неустойчивого диазотного комплекса [(Cr*₂Dy)₂(μ-N₂)] восстановлением [Cr*₂Dy(BPh₄)] в бензоле. Установлено, что лиганд N₂²⁻ является достаточно сильным восстановителем, способным восстановить [Cr*Fe(η⁵-P₅)] и Ph₂Te₂. Выделены и охарактеризованы соединения [(Cr*₂Dy)₂(μ-TePh)₂] и [(Cr*₂Dy)₂(P₁₀)(FeCr*)₂] (схема 1).

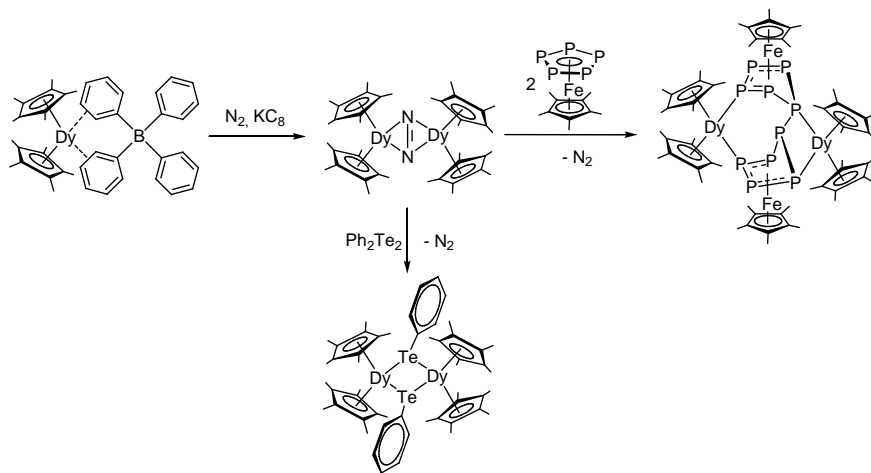


Схема 1. Синтез [(Cr*₂Dy)₂(μ-N₂)] и его реакции с [Cr*Fe(η⁵-P₅)] и Ph₂Te₂.

В качестве другого лиганда-восстановителя предложен тетраметилпирозин N₂C₄Me₄ в восстановленной форме. То, что комплексы Ln(III) с лигандом (N₂C₄Me₄)²⁻ могут выступать восстановителями в реакциях с халькогенами было показано на примере [((dipp-form)Sm)₂(μ-N₂C₄Me₄)] (схема 2). В этих реакциях образуются полихалькогенидные комплексы Sm(III) (схема 2).

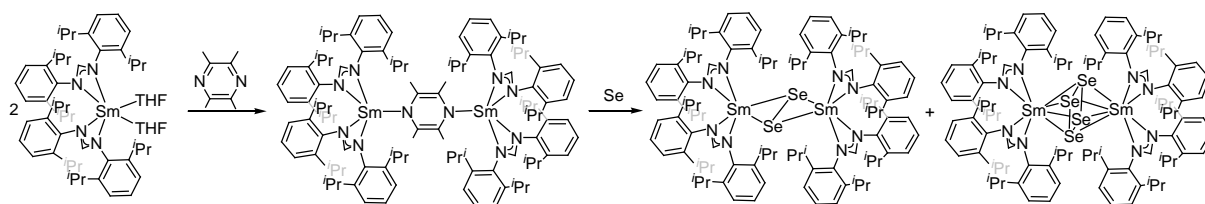
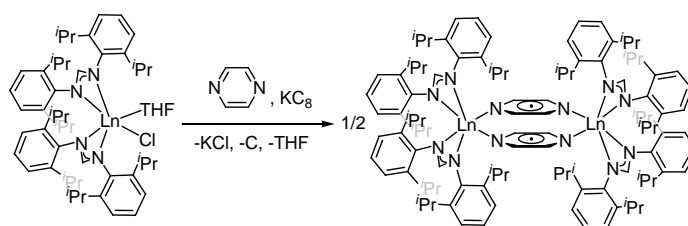


Схема 2. Синтез $[(\text{dipp-form})\text{Sm}]_2(\mu\text{-N}_2\text{C}_4\text{Me}_4)$ и его реакция с Se.

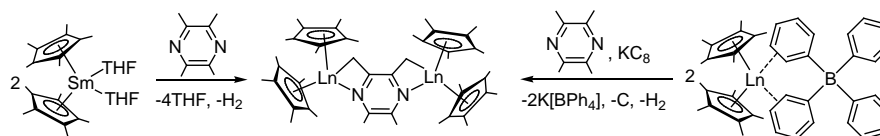
Получить аналогичные комплексы других лантаноидов с лигандом $(\text{N}_2\text{C}_4\text{Me}_4)^{2-}$ пока не удалось, однако были синтезированы соединения с мостиковым незамещенным пиразином в восстановленной моноанион-радикальной форме (схема 3). Соединения типа $[(\text{dipp-form})\text{Ln}]_2(\mu\text{-N}_2\text{C}_4\text{H}_4)_2$ также могут быть использованы для синтеза полихалькогенидных соединений.



Ln = Y, Dy, Tb, Ho

Схема 3. Синтез комплексов лантаноидов(III) с анион-радикалом $(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)^{\cdot-}$.

Попытка получить комплекс самароцена с лигандом $(\text{N}_2\text{C}_4\text{Me}_4)^{2-}$ привела к неожиданному результату: в этом случае происходит не просто восстановление тетраметилпиразина, а его депротонирование (схема 4). Аналогичные комплексы, содержащие лиганд $(\text{N}_2\text{C}_4\text{Me}_2(\text{CH}_2)_2)^{2-}$, получены также для других лантаноидов (схема 4).



Ln = Y, Dy, Tb, Tm

Схема 4. Синтез комплексов лантаноидов(III) с депротонированным тетраметилпиразином.

Таким образом, нами синтезированы новые комплексы лантаноидов с лигандами-восстановителями, перспективные для получения соединений со связями Ln-Pn или Ln-Q. На нескольких примерах эти комплексы уже апробированы в «восстановительном подходе». Результат положительный.

Благодарности: авторы благодарят РФФ (проект 16-13-10294) и РФФИ (19-03-00568) за финансовую поддержку.

e-mail: konch@niic.nsc.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЭНДВИЧЕВЫХ КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

А.Г. Мартынов,^a М.А. Половкова,^a А.Г. Киракосян,^{a,b} М. Murugesu,^b Ю.Г. Горбунова,^{a,b}
А.Ю. Цивадзе^{a,b}

a) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.*

b) *Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, and Centre for Catalysis Research and Innovation, University of Ottawa*

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

Разработка подходов к миниатюризации систем хранения и обработки цифровой информации на основе мультстабильных соединений является актуальной задачей современной науки, решаемой в тесном сотрудничестве различных отраслей физики, химии и наук о материалах. В последнее время, среди мультстабильных соединений для создания элементов памяти особое внимание исследователей привлекают комплексы *f*-элементов, характеризующиеся явлением молекулярного магнетизма (single-molecule magnetism, SMM).

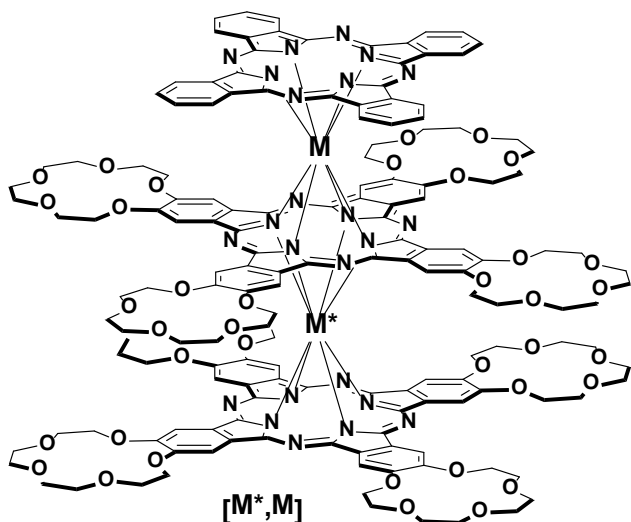


Рис. 1. Гетеролептические краун-замещенные трисфталоцианинаты $[Tb^*, Y]$, $[Y^*, Tb]$ и $[Tb^*, Tb]$.

В данной работе рассмотрено SMM-поведение гетеролептических трехпалубных краун-фталоцианинатов $[M^*, M]$ (Рис. 1) на примерах гомоядерного комплекса $[Tb^*, Tb]$ и изомерных гетероядерных комплексов $[Tb^*, Y]$ и $[Y^*, Tb]$.

Показано, что комплексы, содержащие один ион тербия, проявляют индуцированное магнитным полем SMM-поведение: при $H = 1500$ Oe высота энергетического барьера перемагничивания U_{eff} составляет 130 и 169 К для $[Tb^*, Y]$ и $[Y^*, Tb]$ соответственно. В случае гомоядерного комплекса $[Tb^*, Tb]$ барьер U_{eff} увеличивается до 223 К за счет ферромагнитного взаимодействия между ионами тербия, а SMM-поведение наблюдается и в отсутствие дополнительного внешнего магнитного поля.

Изучение комплексов $[Tb^*, Y]$ и $[Y^*, Tb]$ методом спектроскопии 1H -ЯМР в растворе позволило определить величины анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi$, значения составили 8.41×10^{-31} и $8.98 \times 10^{-31} \text{ м}^{-3}$, что согласуется с более высоким значением U_{eff} для моноядерного комплекса $[Y^*, Tb]$ с гетеролептическим окружением иона тербия.

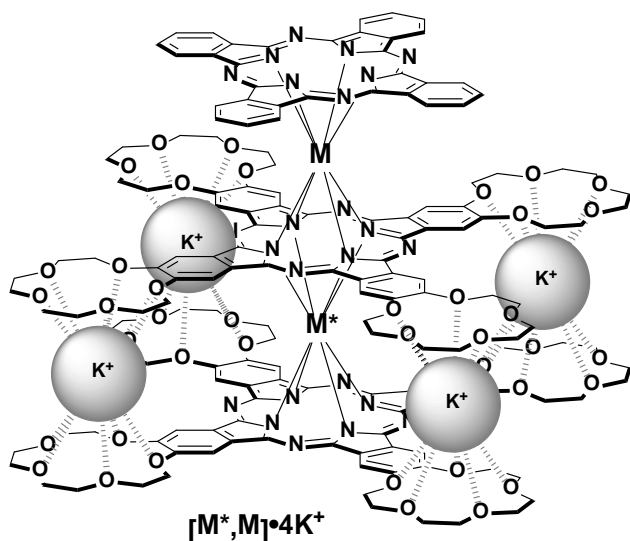


Рис. 2. Супрамолекулярные ансамбли на основе гетеролептических краун-замещенных трисфталоцианинатов $[Tb^*, Y] \cdot 4K^+$, $[Y^*, Tb] \cdot 4K^+$ и $[Tb^*, Tb] \cdot 4K^+$.

в случае $[Y^*, Tb] \cdot 4KOAc$ $\Delta\chi$ возрастает на 7%, что может привести к увеличению барьера перемагничивания U_{eff} .

В дальнейшем будет проведено магнетохимическое исследование комплексов $[M^*, M] \cdot 4KVPh_4$, выделенных в индивидуальном виде, а найденные закономерности будут использованы для дизайна новых молекулярных магнитных материалов.

1. Holmberg R. J., Polovkova M. A., Martynov A. G., Gorbunova Y. G., Murugesu M., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 9320–9327.

2. Polovkova M. A., Martynov A. G., Birin K. P., Nefedov S. E., Gorbunova Y. G., Tsvadze A. Y., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 9258–9269.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 18-73-10174).

e-mail: martynov.alexandre@gmail.com

Проведение 1H -ЯМР-титрования комплексов $[M^*, M]$ раствором $KOAc$ в смеси $CDCl_3/CD_3OD$ показало, что катионы калия встраиваются в полости между соседними краун-замещенными лигандами, что сопровождается изменением координационного полиэдра ионов, связанных с этими лигандами с квадратно-антипризматического на квадратно-призматический (Рис. 2).

По данным 1H -ЯМР в случае комплекса $[Tb^*, Y] \cdot 4KOAc$ наблюдается возрастание анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ на 25% по сравнению с $[Tb^*, Y]$, в то время как в

ПЕРВОЕ ПРЯМОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РЕАЛИЗАЦИИ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

С.Л. Селектор,^a Д.С. Кудинова,^{a,б} А.В. Шокуров,^a А.Г. Мартынов,^a В.В. Арсланов,^a
Ю.Г. Горбунова^{a,в}

а) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss_lab@mail.ru;*

б) *РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл, 9*

в) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31*

Неослабевающий интерес исследователей к фталоцианинатам лантанидов обусловлен сочетанием их высокой устойчивости и интенсивной окраски с электронной мультстабильностью плоских ароматических π -систем, которое определяет их широкое использование в самых разнообразных современных технологиях.

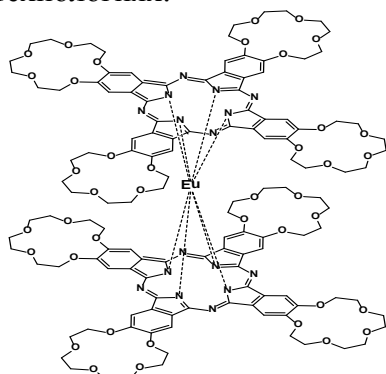


Рис. 1 – Бис-тетра-15-краун-5-фталоцианинат европия

Данная работа посвящена исследованию явления редокс-изомерии в монослоях Ленгмюра бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия – $(Eu[(15C5)_4Pc]_2)$ (Рис.1) и его окта-бутоксизамещённого аналога.

Впервые обнаружено, что при растекании растворов этих соединений в хлороформе на границе раздела воздух-вода происходят значительные изменения спектров поглощения обоих комплексов, которые могут быть интерпретированы как внутримолекулярный перенос электрона с фталоцианинового лиганда на $4f$ -орбиталь катиона европия. Такой процесс

должен сопровождаться переходом металлоцентра комплекса из трёхвалентного состояния в двухвалентное ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$). Соответствующие обратимые спектральные изменения зарегистрированы при циклическом сжатии и расширении монослоёв обоих комплексов.

Существование двух редокс-изомерных форм окта-бутоксизамещённого бис-фталоцианината европия подтверждено спектрами XANES катионов европия в пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), перенесенных в различных условиях. Так пленки, сформированные при высоком поверхностном давлении, содержат в спектре XANES линии, характерные для Eu^{3+} , а в спектрах ПЛБ, перенесённых при низком давлении эти линии замещаются линиями Eu^{2+} (Рис. 2).

Кроме того, обнаружено, что синхротронное облучение пленки с двухвалентным ионом европия индуцирует превращение $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$.

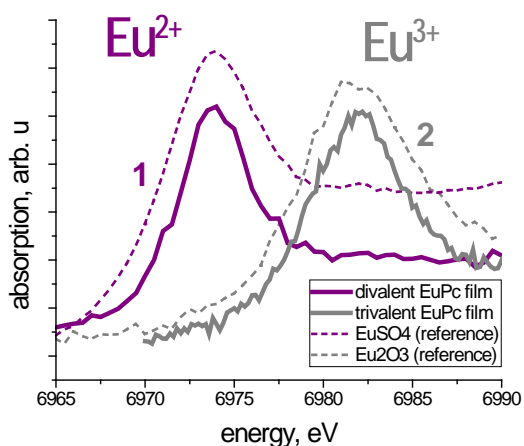


Рис. 2 – XANES спектры однослойных плёнок окта-бутокси-замещённого бис-фталоцианината европия, сформированных при различных поверхностных давлениях: 1 – 10 мН/м, 2 – 30 мН/м, пунктирными линиями обозначены линии эталонных спектров Eu^{2+} и Eu^{3+} соответственно.

Эти результаты дают нам первое прямое доказательство реализации процессов редокс-изомеризации, которые могут происходить при растекании раствора бис-фталоцианината европия на границе раздела воздух/вода, а также при высокоэнергетическом облучении.

Проведённые исследования также свидетельствуют о том, что редокс-изомерное состояние комплекса сохраняется при переносе монослоя на твердую подложку. Различие свойств двух редокс-изомерных форм комплекса $\text{Eu}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ подтверждено результатами электрохимических исследований пленок Ленгмюра-Блоджетт. По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется фталоцианиновым окружением, ориентацией молекул комплекса на водной субфазе и её изменением при двумерном сжатии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-20187-мол_a_вед
 e-mail: sofs@list.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ N,N- И N,O-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Н.А. Пушкаревский,^{a,b} О.А. Миронова,^{a,b} Д.К. Сеница,^{a,b} Т.С. Сухих,^{a,b} С.Н. Конченко^{a,b}

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

б) *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

Кристаллические и наноразмерные материалы на основе халькогенидов лантаноидов рассматриваются в качестве весьма перспективных люминесцентных и термоэлектрических материалов, для использования в фотовольтаике и фотокатализе. Молекулярные халькогенидные или полихалькогенидные комплексы лантаноидов представляют большой интерес как модельные системы или предшественники функциональных материалов. Получение таких комплексов представляет собой непростую задачу, связанную с высокой оксофильностью катионов лантаноидов и их малой склонностью к образованию связей с халькогенидными лигандами. Мы изучаем возможности стабилизации молекулярных комплексов лантаноидов с помощью различных типов объёмных хелатирующих N,N- и N,O-донорных лигандов, закрывающих координационную сферу металла (Схема 1).

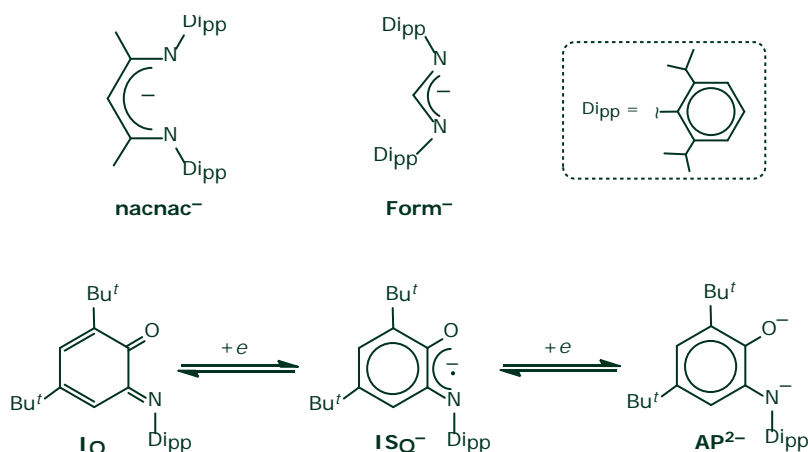


Схема 1. Лиганды, использованные для стабилизации молекулярных халькогенидных комплексов лантаноидов. Для *o*-иминохинонового лиганда (внизу) показаны три редокс-состояния

Как правило, прямые реакции ионного обмена ограничено применимы для синтезов молекулярных халькогенидных комплексов из-за низкой движущей силы при образовании связей лантаноидов с «мягкими» донорными атомами ($Q = S, Se, Te$). Так, мы показали, что при взаимодействии иодид- β -дикетиминатных комплексов $[Ln(nacnac)_2(THF)_2]$ ($Ln = Nd, Sm$) с $KSPh$ и $KS(2-Py)$ в тетрагидрофуране (ТГФ) образуются продукты замещения, арилтиолатные комплексы $[Ln(nacnac)(SAr)_2(THF)_n]$ ($n = 0, 1$). В то же время, эксперименты по взаимодействию тех же иодидных комплексов с халькогенидами K_2Q и дихалькогенидами K_2Q_2 в ТГФ показывают отсутствие реакции для всех комбинаций, за исключением реакции $[Sm(nacnac)_2(THF)_2]$ с K_2Se , в которой наблюдается неожиданное восстановление

самария с образованием комплекса $[\text{Sm}^{\text{II}}(\text{наснас})\text{I}(\text{THF})_2]$. Более продуктивным является подход, основанный на окислительно-восстановительных превращениях. Согласно этому подходу, предшественник халькогенидного лиганда является окислителем, а комплекс лантаноида — восстановителем; образующаяся в ходе реакции восстановленная (поли)халькогенидная форма координируется к катиону лантаноида. Эта схема синтеза допускает множество практических вариантов. Так, при восстановлении за счёт иона лантаноида(II) удобными исходными соединениями являются формамидинатные комплексы $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Form})(\text{THF})_2]$, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$. При использовании в качестве источника халькогена фосфинхалькогенидов Ph_3PS , Ph_3PSe , или Bu_3PTe , в качестве продуктов образуются комплексы с мостиковым моно- или дихалькогенидом, $[(\text{Sm}(\text{Form})_2)_2(\mu\text{-Q})]$ и $[(\text{Sm}(\text{Form})_2)_2(\mu\text{-Q}_2)]$, в зависимости от соотношения реагентов (Рис. 1). Обнаруженная селективность позволяет предположить, что реакция протекает с образованием промежуточных монохалькогенидных радикальных форм, $[\text{Sm}(\text{Form})_2(\mu\text{-Q}\cdot)]$. Восстанавливающее действие может быть связано с редокс-активным лигандом, например, *o*-бензохинонового или *o*-иминобензохинонового ряда. Так, мы показали, что комплексы $[\text{K}(18\text{-Crown-6})][\text{Ln}(\text{AP})_2(\text{THF})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) способны восстанавливать элементарную серу и селен с образованием пентахалькогенидов $[\text{K}(18\text{-Crown-6})][\text{Ln}(\text{AP})_2(\text{Q}_5)]$ (Рис. 1). Использование редокс-активных лигандов позволяет, потенциально, расширить область применения восстановительного подхода для синтеза халькогенидных комплексов всех лантаноидов, в том числе тех, для которых степень окисления $2+$ не характерна.

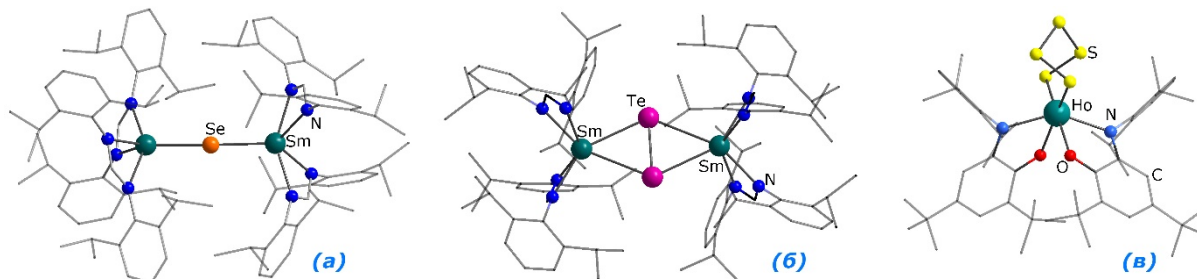


Рис. 1. Молекулярное строение селенидного, дителлуридного и пентасульфидного комплексов лантаноидов, полученных с помощью восстановительного подхода. (а) $[(\text{Sm}(\text{Form})_2)_2(\mu\text{-Se})]$; (б) $[(\text{Sm}(\text{Form})_2)_2(\mu\text{-Te}_2)]$, (в) анион из $[\text{K}(18\text{-Crown-6})][\text{Ho}(\text{AP})_2(\text{S}_5)]$

1. Y.-Z. Ma, N.A. Pushkarevsky, T.S. Sukhikh, A.E. Galashov, A.G. Makarov, P.W. Roesky, S.N. Konchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 3388–3396.
2. Y.-Z. Ma, S. Bestgen, M.T. Gamer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 13249–13252.
3. O.A. Mironova, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, *Polyhedron*, **2019**, 159, 337–344.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01192-А).

e-mail: nikolay@niic.nsc.ru

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОЛЛОИДЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С НОВЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ.

Р.Р. Заиров,^a А.П. Довженко,^b С.Н. Подъячев,^a А.Р. Мустафина^a

a) Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

b) Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Развитие неинвазивных методов диагностики и терапии заболеваний требуется для того, чтобы получать информацию о состоянии изучаемых систем и органов, одновременно, оказывая как можно меньшее на них влияние. Использование магнитных контрастных агентов и оптических эмиссионных меток позволило усилить контраст между больной и здоровой тканью, тем самым, предопределив прогресс и развитие таких методов как магниторезонансная томография, флуоресцентная диагностика, а также фототермической и фотодинамической терапии. При этом совершенствование функциональных и, что немаловажно, токсикологических характеристик современных контрастных агентов и фотосенсибилизаторов является актуальной научной задачей.

f-Элементы являются выдающимися с этой точки зрения, поскольку они комбинируют в себе уникальные магнито-релаксометрические и фотофизические характеристики. Этот факт отражается в том, что наиболее эффективные МРТ контрастные агенты, которые применяются в настоящее время в медицине, представляют собой комплексные соединения гадолиния(III). Что касается фотофизических свойств лантаноидов(III), то их эмиссионные полосы узки и характеристичны, что выгодно отличает их от широких полос органических молекул. Благодаря большому Стоксову сдвигу становится возможным избавиться от автофлуоресценции биологического фона изучаемой ткани и получать сигнал непосредственно от флуоресцентной метки в видимом и, что немаловажно, ближнем ИК диапазонах спектра.

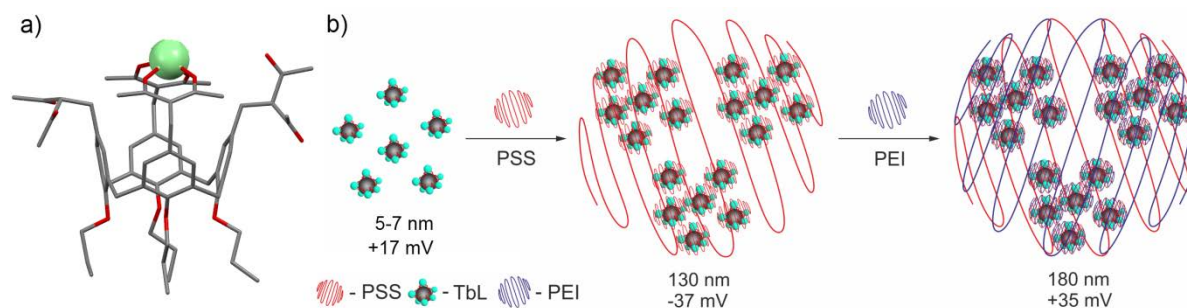


Рис. 1. Схема получения полиэлектролит-стабилизированных коллоидов на основе комплексов лантаноидов(III).

На сегодняшний день, наибольшую чувствительность и эффективность в указанных областях по сравнению с комплексными соединениями лантаноидов(III) показывают наноразмерные контрастные агенты.

Авторами был разработан подход к получению функциональных гидрофильных коллоидов на основе комплексных соединений гадолиния(III) с новыми макроциклическими лигандами (Рис.1). В рамках данного подхода были получены люминесцентные¹⁻⁴ и магнитные^{5,6} наночастицы, а также осуществлено комбинирование люминесцентного комплекса тербия и парамагнитного комплекса гадолиния в составе ядра полученных коллоидов для получения бифункциональных наночастиц⁷ с усовершенствованными фотофизическими и магнитно-релаксационными характеристиками (Рис.2).

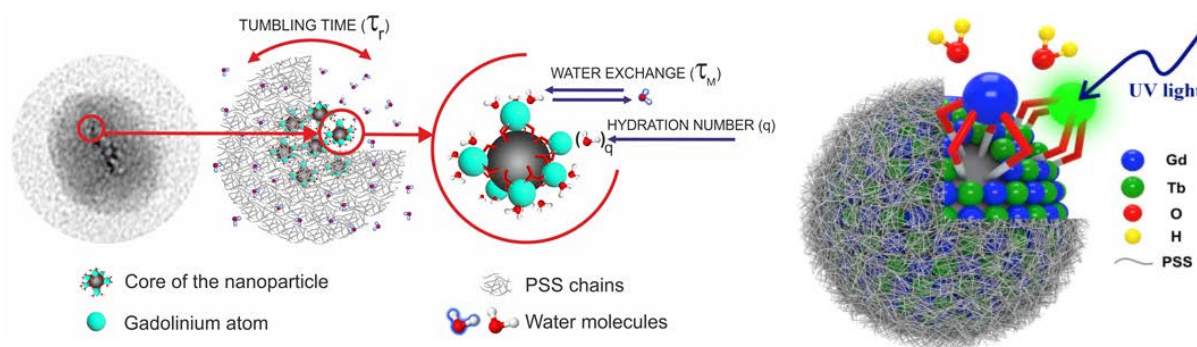


Рис. 2. Схематическое изображение полистиролсульфонат-покрытых наночастиц на основе комплексов лантаноидов(III).

Показана биосовместимость полученных наночастиц по отношению к различным клеточным линиям и отсутствие тромбогенности по отношению к тромбоцитам человека⁷. Варьирование заряда поверхности коллоидов позволяет управлять процессом интернализации частиц в клетки и их способностью выступать в качестве клеточных маркеров по отношению к клеткам карциномы гортани человека (Нер-2)⁴. Также показана применимость полученных коллоидов в создании сенсоров на низкомолекулярные биосубстраты^{1,2}.

Ссылки:

1. R. Zairov et al., *Microchim. Acta.* 2018, 185, I. 8. – Art. num. 386. DOI: 10.1007/s00604-018-2923-2.
2. R. Zairov et al. *Surf.Coat.Tech.*, 2015, 271, pp.242-246. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.076.
3. N. Shamsutdinova et al. *Coll.&Surf. B: Biointerfaces*, 2018, 162, pp. 52-59. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.10.070.
4. R. Zairov et al. *Mat.Sci.&Eng.C*, 2019, 95, 166–173. DOI: 10.1016/j.msec.2018.10.084.
5. R. Zairov et al., *Sci.Rep.*, 7, 2017, Art.num. 14010. DOI : 10.1038/s41598-017-14409-6.
6. R.R. Zairov et al. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21, Art. num. 12. DOI: 10.1007/s11051-018-4455-4.
7. R. Zairov et al., *Sci.Rep.*, 7, 2017, Art. num. 40486. DOI: 10.1038/srep40486.

Благодарности: коллектив авторов выражает благодарность фонду РФФ (грант №17-13-01013) за финансовую поддержку.

e-mail: rustem02@yandex.ru

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ РАКОВЫХ КЛЕТОК.

С.В. Федоренко,^a Д.Г. Гильманова,^b А.Р. Мухаметшина,^a А.Д. Волошина,^a
 А.С. Сапунова,^a К.В. Холин,^a И.Р. Низамеев,^a А.Г. Даминова,^b М.А. Шестопапов,^b
 К.А. Петров,^a А.Р. Мустафина^a

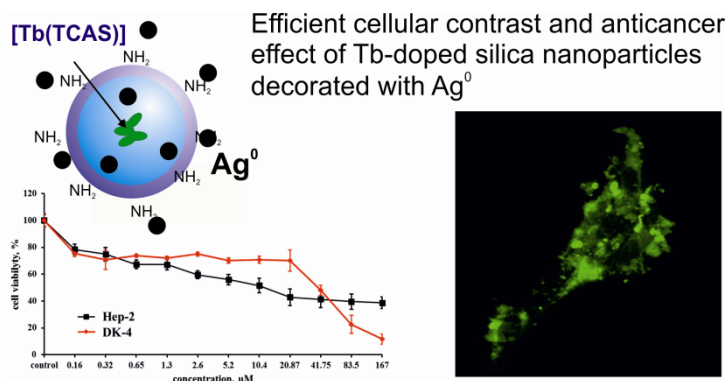
а) ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Россия

б) Казанский Приволжский федеральный университет, Россия

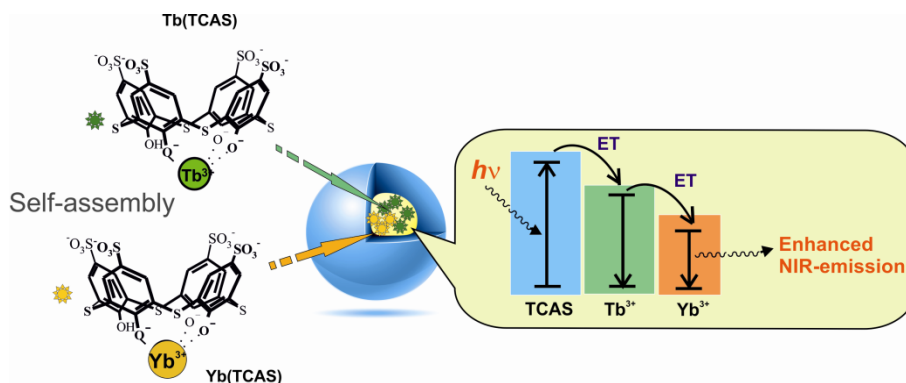
в) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Одним из наиболее приоритетных направлений биомедицины, на сегодняшний день, является создание материалов, способных нести двойственную функцию, выступая одновременно в качестве метки (люминесцентной или магнитной) и участвуя в уничтожении раковых клеток.

Получены новые люминесцентные композитные аминосиликатные наночастицы $\text{Ag}^0\text{-Tb}^{3+}\text{-SNs}$ ($d=35\pm 6$ нм), содержащие на своей поверхности ультрамалые наночастицы серебра (4 ± 2 нм). Методами конфокальной лазерной микроскопии и ПЭМ ультратонких срезов раковых клеток показана эффективная интернализация наночастиц $\text{Ag}^0\text{-Tb}^{3+}\text{-SNs}$ в раковые клетки линии Hep-2. Сопоставительный анализ цитотоксичности нормальных (DK-4) и раковых (Hep-2) клеток, инкубированных с $\text{Ag}^0\text{-Tb}^{3+}\text{-SNs}$ в различной концентрации, показал значительный цитотоксический эффект композитных наночастиц на раковые клетки. Таким образом, композитные $\text{Ag}^0\text{-Tb}^{3+}\text{-SNs}$ являются хорошими клеточными контрастными агентами, способными индуцировать гибель раковых клеток, что делает их перспективными для диагностики и лечения раковых заболеваний.



Синтезирован ряд новых силикатных наночастиц ($d=51\text{-}60$ нм), обладающих двойной люминесценцией в “зеленой” и ИК области спектра за счет включения комплексов Tb(III) и Yb(III) с *para*-сульфонатотиакаликс[4]ареном (TCAS) в полимерную матрицу. Методом эмиссионной спектроскопии показано, что одновременное включение комплексов TbTCAS и YbTCAS в силикатную матрицу приводит к увеличению интенсивности Yb(III)-центральной люминесценции вследствие возникновения переноса энергии Tb(III) \rightarrow Yb(III).



Эффективная клеточная интернализация, наряду с низкой цитотоксичностью, делает гетерометаллические Tb-Yb аминомодифицированные силикатные наночастицы многообещающей основой для создания контрастных агентов для биовизуализации и биосенсоров.

e-mail: svetlana.fedorenko@yahoo.com

СТРАТЕГИЯ ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛОЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСОВ Ir(III) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ d-f ДИАД

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

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии, Кафедра общей и неорганической химии

В настоящее время использование комплексов d-металлов в качестве хромофоров представляет собой перспективное направление. Существует ряд причин, вследствие которых d-блоки как «антенны» для сенсбилизации f-блока имеют неоспоримое преимущество перед органическими хромофорами:

- Возможность выбора полосы поглощения в необходимой области всего диапазона видимого света (от УФ до БИК);
- Долгие времена жизни возбужденного состояния, характерные для 3MLCT переходов, что повышает вероятность переноса энергии;
- Фотохимическая стабильность и кинетическая инертность;
- Собственная эмиссия, которая может послужить инструментом для исследования переноса энергии на Ln(III).

Комплексы Ir(III) как потенциальные доноры энергии для f-эмиттеров особенно интересны, поскольку их фотофизические свойства можно целенаправленно менять при помощи варьирования лигандного окружения металлоцентра. Таким образом, мы выбрали циклометаллированные комплексы Ir(III) в качестве металлолигандов для получения гетерометаллических люминесцентных d-f диад.

Для сборки Ir(III)/Ln(III) диад необходимо использовать мостиковый лиганд, соединяющий d- и f-металлоцентры. Самым простым способом синтеза целевых молекул является координация предорганизованного металлолиганда к f-блоку, а наиболее подходящими фрагментами для этой задачи являются бис-бипиридилные производные. Таким образом, нашей задачей стала разработка стратегии пост-синтетической модификации комплексов Ir(III) с целью организации второй бипиридилной функции на периферии лигандного окружения.

В нашей работе мы рассмотрели два различных способа модификации комплексов Ir(III). На основе полученных металлолигандов были синтезированы серии d-f комплексов, схема 1(а, б).

Все полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Было установлено, что d-f диады на основе Nd(III), Eu(III), Yb(III) имеют несколько полос эмиссии. В настоящее время проводятся детальные фотофизические исследования.

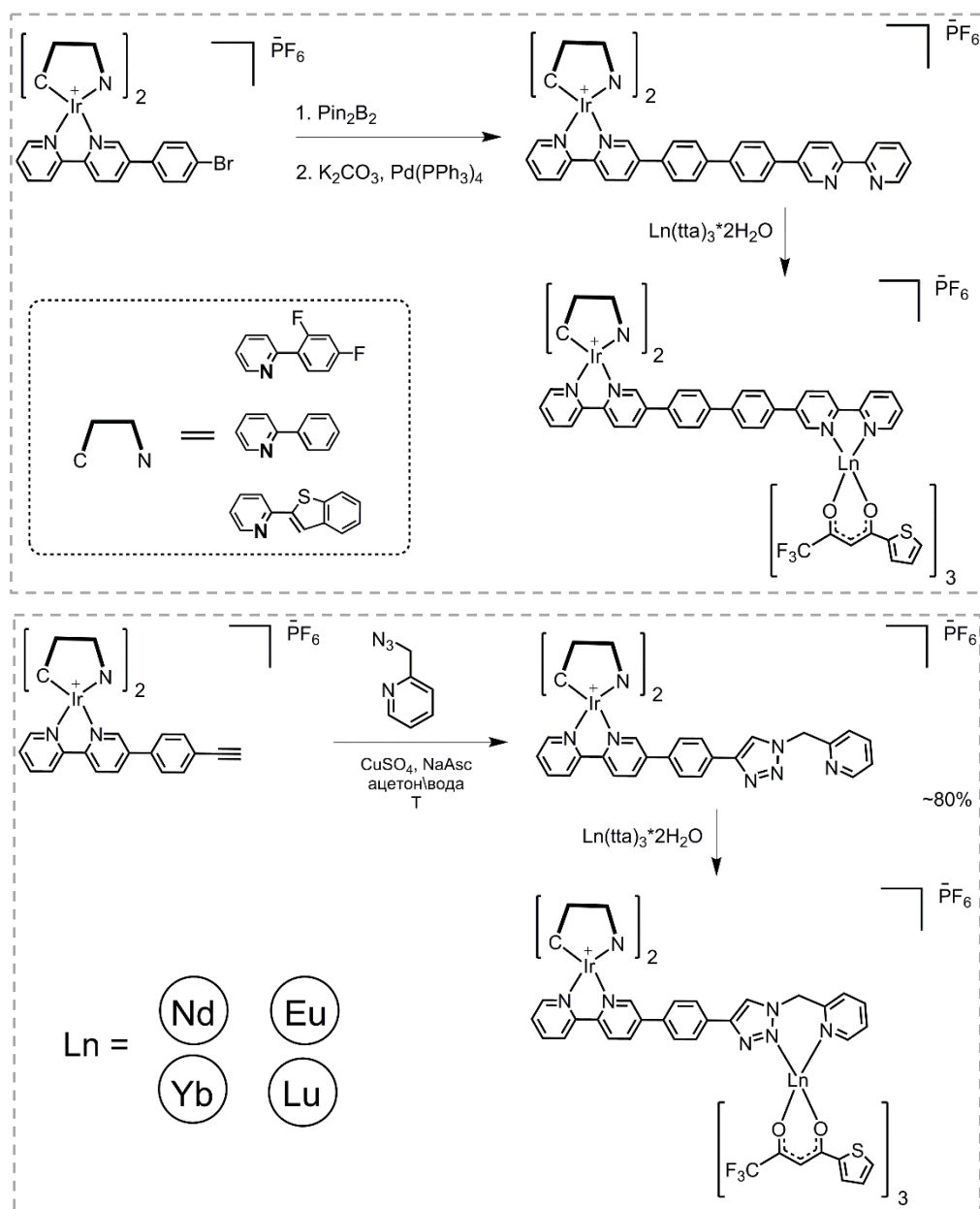


Схема 1а,б. Пост-синтетическая модификация комплексов Ir(III) и синтез гетерометаллических d-f систем.

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

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

КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca(II), СОДЕРЖАЩИЕ КАРБЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ ФОСФИНОМ (PH₃)

И.В. Лапшин,^а А.А. Трифионов^{а,б}

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

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

Реакции гидрофосфинирования непредельных субстратов, то есть присоединения связи E–H по кратной связи C=C, являются атом-экономным методом получения фосфорорганических соединений. Широко используемые способы осуществления данных реакций, такие как свободнорадикальное присоединение фосфинов по кратной связи, а также суперосновный катализ, приводят к большому количеству побочных продуктов и уступают каталитическому гидрофосфинированию в селективности. Важными проблемами в металлокомплексном катализе гидрофосфинирования является дороговизна катализаторов, а также невозможность использования широкого ряда субстратов. Перспективными направлениями в данной области являются переход от дорогих и токсичных катализаторов к более дешевым и экологичным, а также расширение списка используемых субстратов.

В рамках исследований комплексов на основе редко- и щелочноземельных элементов в различных трансформациях непредельных соединений были разработаны и синтезированы новые амидные комплексы кальция, иттербия(II) и самария(II), содержащие нейтральные карбеновые лиганды. При помощи РСА было установлено, что в амидных комплексах иттербия и самария объёмные NHC-лиганды обеспечивают нетипично низкие координационные числа Yb(II) и Sm(II), положительно влияющие на реакционную способность данных соединений (Рис. 1).

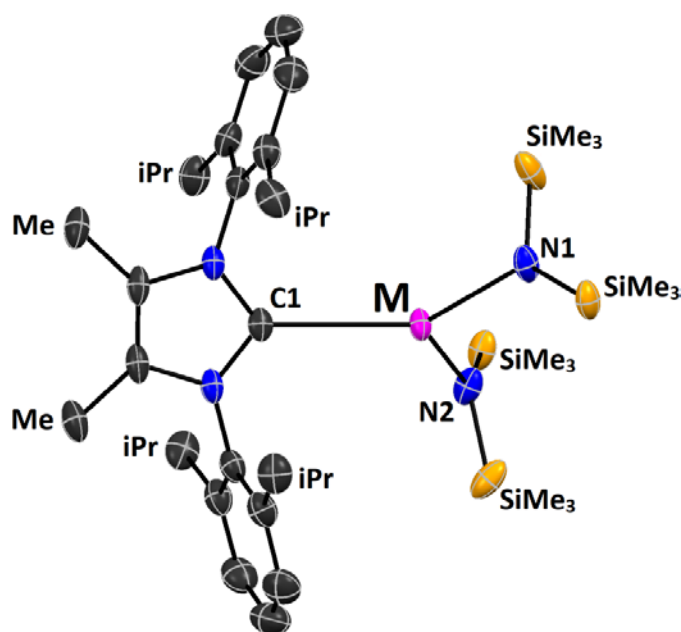


Рис. 1. Строение карбеновых комплексов (M = Yb(II), Sm(II)).

Полученные комплексы позволяют проводить гидрофосфинирование широкого ряда ненасыщенных субстратов, таких как пара-замещённые стиролы, 2-винилпиридин, фенилацетилен, 1,4-дивинилбензол.

Осуществлен первый пример использования комплексов кальция, иттербия(II) и самария(II) в качестве катализаторов алкилирования фосфина (PH_3) различными стиролами и рядом других субстратов.

Реакция последовательного алкилирования фосфина протекает с высокой селективностью на всех стадиях, что позволяет селективно получать моно-, двух- и трёхзамещённые фосфины (Рис. 2). В случае гидрофосфинирования алкинов вне зависимости от соотношения субстратов происходит хемоселективное образование третичных фосфинов.

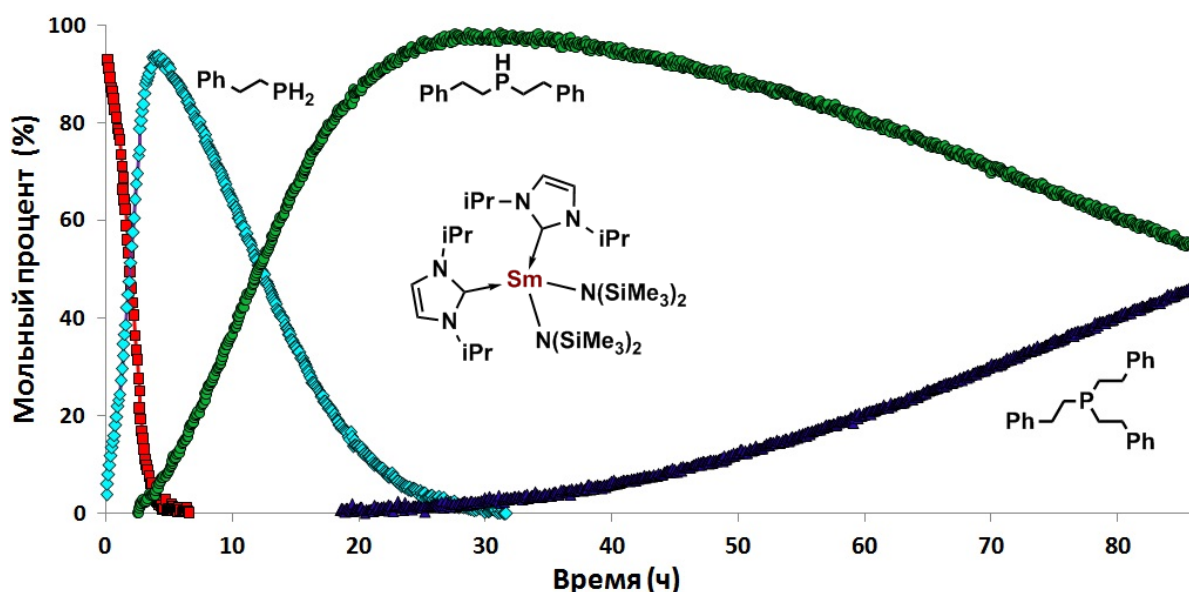


Рис. 2. Кинетический мониторинг реакции алкилирования фосфина стиролом.

За счёт высокой хемоселективности процесса каталитического гидрофосфинирования последовательное алкилирование фосфина может служить удобным подходом к синтезу несимметричных замещённых фосфинов, что и было продемонстрировано в работе. Селективное гидрофосфинирование субстратов, содержащих две и более алкеновых или алкиновых группы (1,4-диэтинилбензол, 1,4-дивинилбензол), открывает новый элегантный подход к синтезу дендримеров и функционализированных полимеров.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ (проект №17-73-20262)

e-mail: student.unn@gmail.com

НОВЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ MOF НА ОСНОВЕ ТРИАЗОЛДИКАРБОКСИЛАТОВ И ФОРМИАТОВ РЗЭ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КАТИОНОВ

А.М. Лунёв,^а А.В. Сидорук,^а В.Е. Гончаренко,^а И.В. Тайдаков,^б Ю.А. Белоусов^{а,б}

а) МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119231 г. Москва, Ленинские горы 1, стр.3.

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 119991, г. Москва, Ленинский пр-т., 53

Пористые координационные полимеры (MOF) на основе комплексов РЗЭ вызывают интерес из-за сочетания уникальных люминесцентных характеристик f-ионов и сорбционной способности каркасных структур. Такая комбинация свойств требуется при создании химических люминесцентных сенсоров для газов и жидкостей. Сенсорный материал в этом случае должен отвечать ряду требований: высокой химической устойчивости, включая устойчивость к растворителям и анализам; термической стабильности, необходимой для регенерации материала; высокоинтенсивной люминесценции лантаноида.

В другой работе нашей группы был предложен [1] люминесцентный сенсор на основе смешаннометаллических комплексов тербия и европия с 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой (H₃TDA). Такой сенсор позволяет определять примесь H₂O в апротонных органических растворителях и D₂O. В структуре комплекса каждый мостиковый анион TDA³⁻ координирует три различных иона РЗЭ, но в состав входят и гидратные молекулы воды, обеспечивая общую формулу [Ln(TDA)(H₂O)₃]*H₂O. Дегидратация приводит к активации сенсора, т.к. колебания связей O–H тушат люминесценцию ионов европия существенно сильнее, чем тербия.

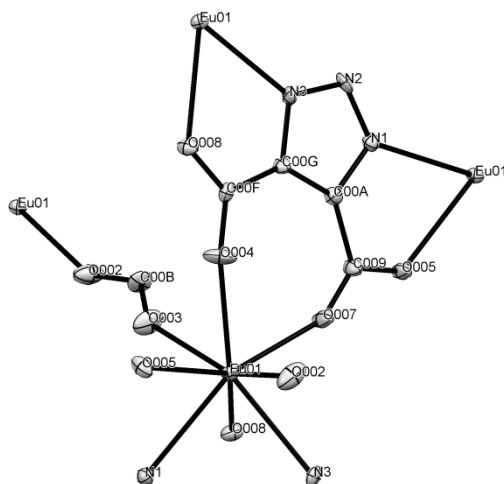


Рисунок 1

При дальнейшем изучении системы обнаружено, что замена растворителя в сольвотермальном синтезе с воды на смесь H₂O-DMF 1:1 приводит к образованию совершенно новых комплексов **1**, **2**, **3** со структурой MOF. Их состав отвечает формуле (NMe₂H₂)[Ln(TDA)(HCOO)], Ln=Eu(**1**), Gd (**2**), Tb(**3**). Катион диметиламмония, как и формиат-анион, образуются при гидролизе растворителя. Катион располагается в части пор каркасной структуры, а анион формиата, наряду с анионом триазолдикарбоновой кислоты создает этот каркас. На рис.1 представлена молекулярная структура звена координационного полимера **1**, а на рис. 2 упаковка полимера (вид вдоль оси a).

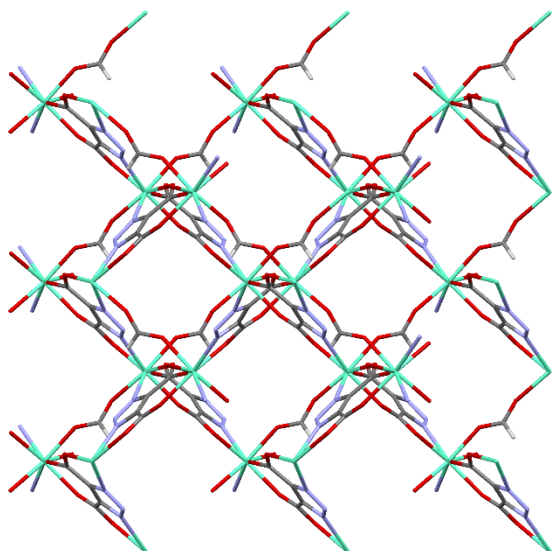


Рисунок 3

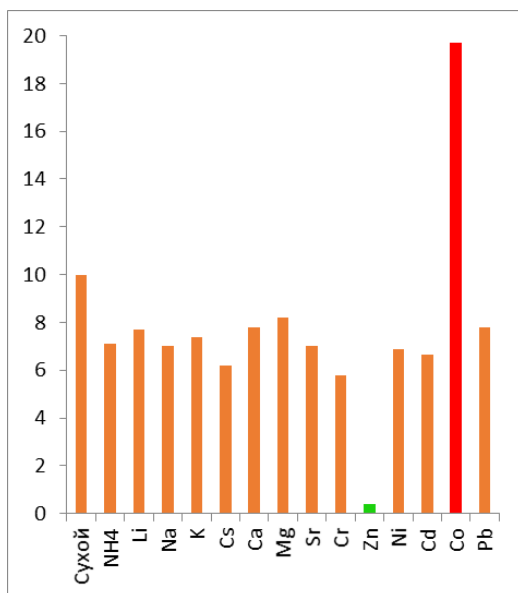


Рисунок 2

Соединения отличаются высокой термической стабильностью: температура разложения превышает 350°C. Кроме того, они совершенно нерастворимы в органических средах, включая кипящие ксилол, ацетонитрил, DMSO и DMF. Определенное по спектрам флуоресценции гадолиниевого производного **2** положение триплетного уровня практически не изменилось в сравнении с ранее изученным нами $[Gd(TDA)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ и составляет $\sim 21000 \text{ см}^{-1}$. Комплексы европия (1) и тербия (3) интенсивно люминесцируют благодаря эффекту антенны. Заметим, что для тербия в данном случае эмпирическое правило Латва существенно нарушается.

В условиях аналогичной синтеза 1-3 синтезирован смешаннометаллический материал $(NMe_2H_2)[Tb_{0.9}Eu_{0.1}(TDA)(HCOO)]$ (**4**). В спектре люминесценции этого соединения присутствуют полосы как тербия, так и европия, благодаря чему возможно использование соотношения интегральных интенсивностей $S = I_{Eu}/I_{Tb}$ при 545 нм (переход тербия $^5D_4-^7F_5$) и 618 нм (переход Eu $^5D_0-^7F_2$) в качестве сенсорного отклика.

Сенсор протестирован по отношению к различным катионам. Показано, что ионы щелочных и щелочноземельных металлов не приводят к существенному снижению интенсивности и изменению сенсорного

сигнала; некоторые ионы d-элементов вызывают полное тушение люминесценции. Наиболее интересные результаты найдены для Zn^{2+} и Co^{2+} : в то время, как первый ион уменьшает S на 95%, второй приводит к росту S на 100% (рис. 3).

В дальнейшем планируется подробное изучение механизма появления сенсорного отклика на катионы, а также исследование изменения люминесцентных характеристик сенсорного материала для различных растворителей и малых молекул.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00263

E-mail: lunev94@yandex.ru

¹ Гончаренко В.Е., Лунёв А.М., Андреев М.Н., Белоусов Ю.А. Люминесцентный сенсор для определения примеси H₂O в D₂O и апротонных органических растворителях // Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель", Москва, 15-16 февраля 2018 г.

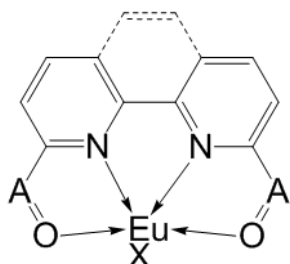
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА, N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА И ЗАМЕСТИТЕЛЯ

А.В. Харчева,^{а,б} Н.Е. Борисова,^б А.В. Иванов,^б С.В. Пацаева^а

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

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

Исследование оптических свойств новых ярко люминесцирующих соединений с улучшенными характеристиками является важной задачей современной оптики и спектроскопии. Важным классом веществ для их потенциального применения в областях оптоэлектроники и биофотоники, в целях молекулярного зондирования и биовизуализации являются координационные соединения редкоземельных элементов из-за высокой яркости и большой длительности их свечения. В комплексах редкоземельных элементов люминесценция происходит за счет поглощения света органической частью (лиганда) и излучается в виде спектральной линии иона редкоземельного элемента, они обладают высокой стабильностью, хорошей растворимостью, интенсивным свечением с высоким квантовым выходом и большой длительностью люминесценции в миллисекундном диапазоне. Целью данной работы было исследование фотофизических свойств комплексов европия с N-гетероциклическими органическими лигандами.



A=CONR₂, POR₂

R=Ph, 2MePh, 3MePh, 4MePh, 2,4diMePh,
3,4diMePh, 2,5diMePh, 3,5diMePh,
2,4,5triMePh, 4EtPh, 4PrPh, 4BuPh, 4HexPh

X=CF₃CO₂, NO₃, Cl

Спектры поглощения растворов комплексов в ацетонитриле регистрировали на спектрофотометре HitachiU-1900 при 300 К, спектры испускания и возбуждения люминесценции регистрировали на люминесцентном спектрометре HitachiF-7000 в виде порошков при 77 и 300 К, растворов в ацетонитриле при 300 К.

Установлено, что форма спектра поглощения и положение синглетного уровня лиганда комплексов европия зависит от N-гетероциклического фрагмента лиганда и практически не зависит от типов противоиона и заместителей. По спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния определены положения триплетных уровней лигандов. Установлено, что заменой заместителя и его положения можно варьировать энергию триплетного уровня лиганда. Определена шарковская структура энергетических уровней иона европия для органорастворимых комплексов европия с лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов с различными заместителями. Время жизни возбужденного состояния ⁵D₀ иона европия зависит от

типа противоиона. Время жизни люминесценции зависит от типа и/или положения заместителя только в том случае, если он входит в первую координационную сферу иона европия. Время жизни люминесценции не зависит от длины липофильной цепочки заместителя. Внешний квантовый выход люминесценции максимален, если заместитель расположен в *meta*-положении, минимален – если в *ortho*-положении.

Полученные в данной работе результаты обеспечивают хорошие перспективы использования комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами для разработки оптоэлектронных устройств, в биотехнологии и медицине. Установленные закономерности в изменении люминесцентных характеристик и морфологии пленок комплексов европия при изменении структуры лиганда, противоиона, типа, положения и количества заместителей могут быть использованы для создания новых типов комплексов редкоземельных элементов с улучшенными люминесцентными характеристиками.

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

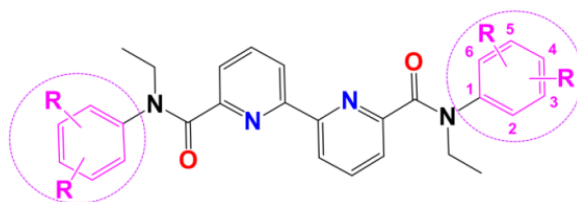
e-mail: harcheva.anastasiya@physics.msu.ru

ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ОТ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА И ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА

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

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

Тетрадентатные лиганды, содержащие одновременно жесткие и мягкие донорные центры, представляют особый интерес для экстракционного разделения радиоактивных отходов. Исследование влияния заместителей в различных положениях лиганда на свойства комплексов является важной задачей для рационального дизайна потенциальных экстрагентов. Целью работы было определение влияния природы и положения заместителей в структуре N,N'-диарил-N,N'-диэтиламидов 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты на устойчивость их комплексов с трехвалентными ионами лантаноидов в ацетонитриле.



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

Нами были изучены комплексы с серией лигандов, содержащих две метильные группы, а также атом фтора, в разных положениях анилидного фрагмента, и определены их константы устойчивости. Рентгеноструктурным анализом установили структуру индивидуальных комплексов для всех исследуемых типов лигандов. Методами факторного анализа и изомольярных серий показано, что в растворе при концентрациях реагентов менее $1 \cdot 10^{-4}$ М образуется одно устойчивое комплексное соединение с соотношением металл-лиганд 1:1.

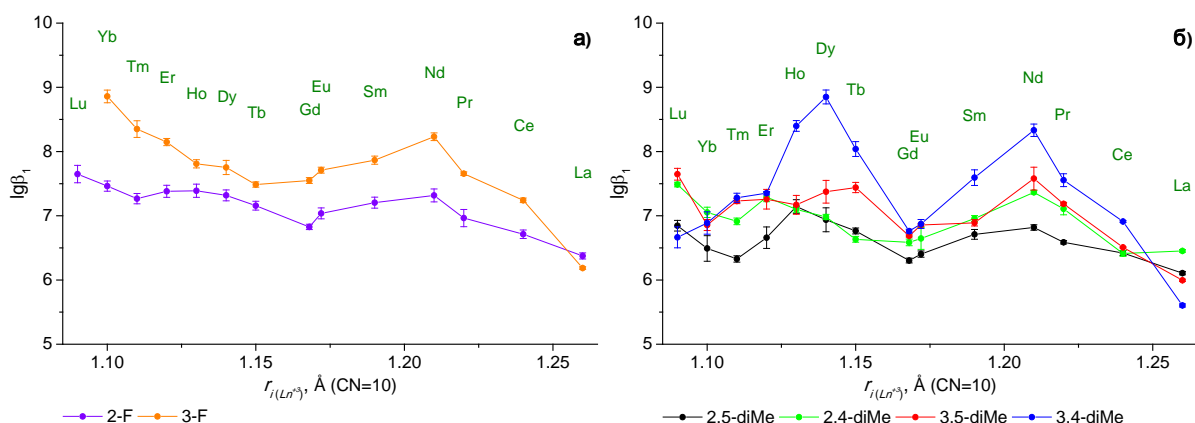


Рисунок. Зависимость логарифма констант устойчивости комплексов лантаноидов от ионного радиуса: а) фтор-замещенные диамиды и б) диметил-замещенные диамиды.

Все металлы образуют комплексы с высокой устойчивостью ($\lg\beta_1 > 5.5$) со всеми исследованными типами лигандов. Как представлено на рисунке, введение фторидных

(1-2) или двух метильных (3-6) заместителей в структуру незамещенного лиганда (7) наблюдалось разделение лантаноидов на «цериевую» и «иттриевую» группы.

При введении электроноакцепторного заместителя в лиганд наблюдался максимум в цериевой группе на неодиме, а в иттриевой группе наблюдалось повышение устойчивости при уменьшении ионного радиуса, вне зависимости от положения заместителя. Для всех ионов металлов, кроме лантана, устойчивости комплексов с 3-фтор-замещенным диамидам **2** выше, чем для изомерного диамида **1**.

При введении двух электродонорных заместителей в молекулу диамида (3-6) для каждого реагента наблюдались максимумы для цериевой группы на неодиме, а для иттриевой группы – на диспрозии. Присутствие заместителя в *орто*-положении приводит к снижению устойчивости комплексов по сравнению с другими позициями заместителей, вероятно из-за стерических препятствий комплексообразованию. Для ионов цериевой группы высокая устойчивость комплексов наблюдалась для 2,4-diMe и 3,4-diMe, а низкая – для 2,5-diMe лиганда. Возможно, связано с большим вкладом электронных факторов, поскольку *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца более чувствительные к +I эффектам заместителей. Ионы иттриевой группы показали меньшее влияние стерического затруднения при комплексообразовании с *орто*-замещенными диамидами, устойчивость комплексов для 2,4-diMe выше, чем для 3,4-diMe.

При увеличении содержания воды в растворителе от «сухого» (содержащего 40±10 ppm воды) к «влажному» (400±50 ppm воды) приводит к понижению устойчивости комплексов в ряду лантаноидов, а также к выравниванию устойчивости комплексов с незначительным падением устойчивости от лантана к лютецию, что можно объяснить вкладом энергии гидратации металлов.

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

e-mail: ts.sumyanova90@gmail.com

ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

Новый подход к созданию OLED на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия

А.Н. Асландуков,^а Д.О. Горячий,^б А.А. Ващенко,^б В.В. Уточникова^а

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

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

В настоящее время 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. 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 [1, 2]. **Целью данной работы** является разработка этого нового подхода к выбору материала матрицы для создания эффективных OLED на основе КС тербия и европия.

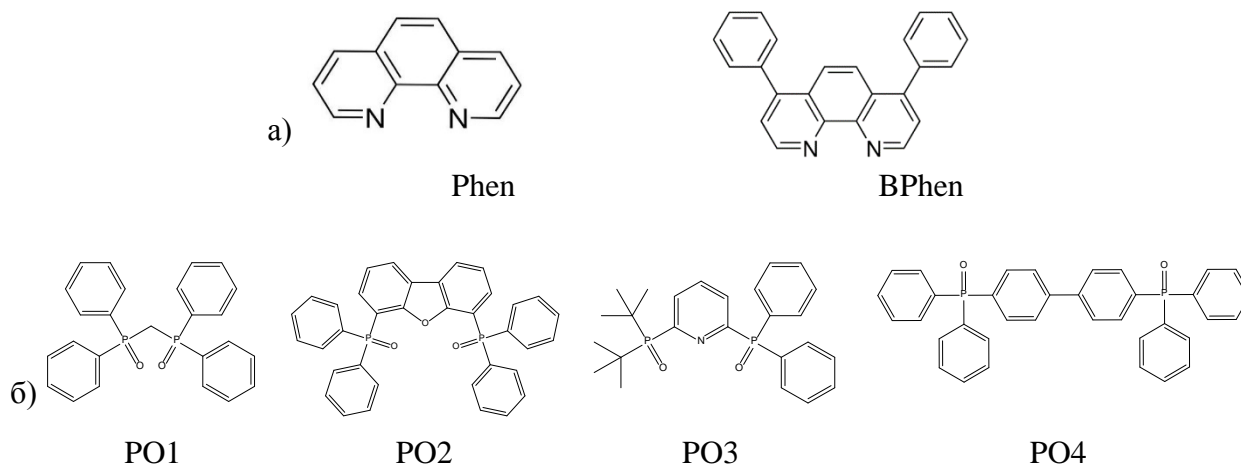


Рис.1 Молекулы материалов матриц для а) КС европия и б) КС тербия

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, $\text{Q}=\text{Phen}$, VPhen), $\text{TbCl}_3(\text{PO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{PO})\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (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 $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ ($\text{Q}=\text{Phen}$, VPhen) 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 ИТО/PEDOT:PSS/PVK/EML/ETL/Al, где EML – эмиссионный слой, ETL – электрон-транспортный слой (TAZ, TPBi или VPhen). 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 Eu^{3+} и Tb^{3+} , соответственно. Оптимизация гетероструктуры OLED позволяет достичь яркости 75 Кд/м^2 при 14В, что является рекордным значением для OLED на основе КС тербия, нанесенных из растворными методами.

- [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.
 [2] Aslandukov A. N. et al. The development of a new approach toward lanthanide-based OLED fabrication: new host materials for Tb-based emitters //Dalton Transactions. – 2018. – Т. 47. – №. 45. – С. 16350-16357.

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

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА СКАНДИЯ С ФТОРИРОВАННЫМИ БЕНЗОТИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Т.В. Балашова,^а С.К. Полякова,^б Р.В. Румянцев,^а Г.К. Фукин,^а А.А. Старикова,^в М.Н. Бочкарев^{а,б}

а) *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород*

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

в) *НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,*

г. Ростов-на-Дону

Комплексы скандия с N,O-хелатными лигандами зарекомендовали себя как хорошие фото- и электролюминофоры [1]. Известно, что замена в лигандах высокоэнергетических C-H связей на C-F приводит к улучшению люминесцентных свойств комплексов. Следуя этой стратегии, был синтезирован 2-(3,4,5,6-тетрафтор-2-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрафторбензотиазол (H(SON^F)) и комплекс скандия на его основе по реакции силиламида скандия Sc[N(Me₃Si)₂]₃ с (H(SON^F)) в среде диметоксиэтана.

Как показал PCA, в молекулу продукта два лиганда SON^F связаны с атомом Sc монодентатно через атом кислорода, а атомы серы бензотиазольных фрагментов направлены к атому металла. В свою очередь, третий SON^F-лиганд координируется с атомом Sc бидентатно через атомы кислорода и азота, как и наблюдалось ранее для нефторированных аналогов.

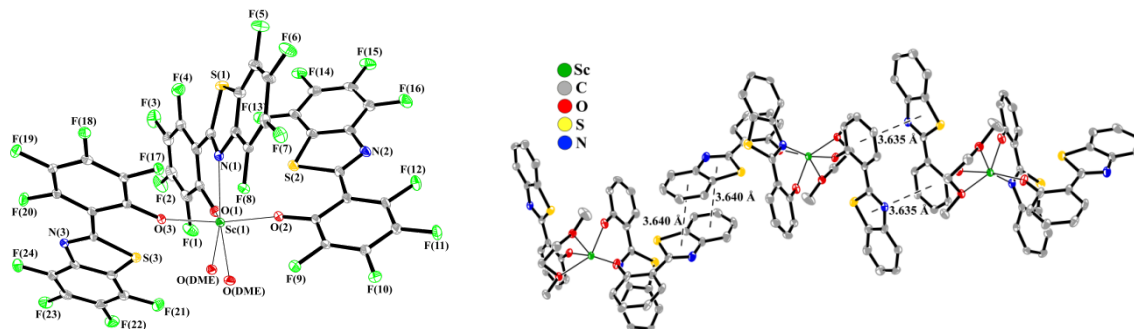


Рис.1. Молекулярная структура и фрагмент кристаллической упаковки Sc(SON^F)₃(DME).

Анализ координационной сферы атома Sc показал существование внутримолекулярного взаимодействия Sc(1)...F(8), которое составляет 2,782 Å и лежит в области сильных взаимодействий Ln...F. Таким образом, атом Sc имеет искаженную пятиугольную бипирамидальную координацию. Два монодентатно связанных SON^F-лиганда в комплексе практически плоские. Плоскости этих лигандов соседних молекул параллельны друг другу, и между ними в кристалле реализуются π...π-взаимодействия.

Спектры поглощения комплексов скандия в растворе ТГФ при комнатной температуре содержат интенсивные полосы в ближней УФ области при 290–293 нм и

340–370 нм, которые можно отнести к внутрелигандным $\pi - \pi^*$ переходам. Комплекс скандия показал лиганд-центрированную фотолюминесценцию, интенсивность которой превышает интенсивность эмиссии нефторированного аналога. Положение максимумов волн эмиссии у полученного комплекса и ранее синтезированного нефторированного аналога практически совпадают.

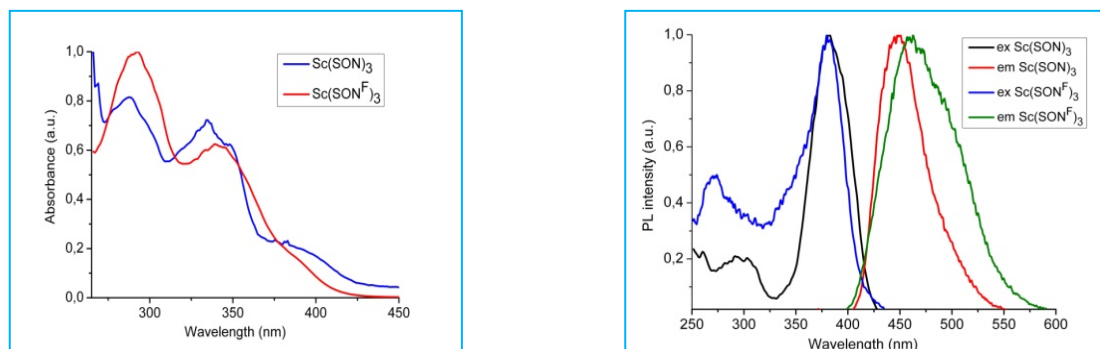


Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения, возбуждения и ФЛ нефторированных и фторированных комплексов скандия в растворе ТГФ ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ нм).

По данным квантово-химических расчетов в комплексе скандия НОМО орбиталь расположена на двух лигандах, координированных монодентатно с центральным ионом, в то время как LUMO орбиталь представляет собой практически чистую орбиталь третьего лиганда (бидентатно связанного) с небольшим вкладом атома скандия. Таким образом, можно заключить, что первый электронный переход соответствует переносу заряда с двух монодентатно связанных лигандов на третий (LLCT). Внутримолекулярное взаимодействие F...С в комплексе обуславливает его низкую термическую устойчивость, что препятствует вакуумному нанесению вещества на подложку для приготовления OLED-устройства и изучению электролюминесцентных свойств. С целью повышения термостойкости комплекса планируется введение нейтральных координирующих лигандов, экранирующих металл и препятствующих F-C взаимодействию. Ранее предложенный метод [2] позволил синтезировать термостойкие возгоняющиеся комплексы лантаноидов с лигандами C_6F_5 .

[1] M. A. Katkova, T. V. Balashova, V. A. Plichev, A. N. Konev, N. A. Isachenkov, G. K. Fukin, S. Yu. Ketkov, M. N. Bochkarev. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5094–5100.

[2] A. A. Maleev, A. y A. Fagin, V. A. Plichev, M. I A. Lopatin, A. N. Konev, M. A. Samsonov, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, *J. Organomet. Chem.*, 747 (2013) 126.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-33-00066).

e-mail: petrovsk@iomc.ras.ru

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ln^{3+} ПО КАТИОННЫМ И АНИОННЫМ ПОЗИЦИЯМ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ln/Ni КОМПЛЕКСАХ С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

А.А. Билялова,^{a,б} В.Д. Долженко^a

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

б) ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова

Смешанные 4f-4f лантанидные комплексы могут проявлять интересные магнитные и люминесцентным свойства, однако получение такого рода соединений является сложной химической задачей, так как Ln^{3+} проявляют близкие химические свойства и образуемые ими соединения представляют собой статистические смеси. Существующие на данный момент подходы к решению этой проблемы предполагают использование сложных и дорогостоящих органических лигандов, а получаемые целевые соединения обладают низкой устойчивостью. Целью настоящей работы является разработка подходов к направленному синтезу комплексов с селективным распределением ионов РЗЭ по неэквивалентным позициям. Проведенный нами анализ данных литературы позволил выявить класс соединений, в который возможно распределение ионов $\text{Ln}(\text{III})$ по размеру – гетерометаллические 3d-4f комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей d-металлов с аминокислотами.

Ранее в нашей лаборатории на примере комплекса $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (ala = L-аланин) показана возможность полного разделения РЗЭ по катионным и анионным позициям в рамках одного соединения, причем это разделение сохраняется и в растворе, и в твердой фазе. Поэтому далее комплексы с различными РЗЭ в анионе $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$) были синтезированы и изучены с помощью РФА, РСА, и ICP MS, также для них были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости. Согласно ICP-MS, мольное соотношение La/Ln' равно 1/1 и сохраняется в пределах погрешности до эрбия, а для Tm, Yb и Lu доля лантана растет, т.е. La входит не только в состав катиона, но и в состав аниона. Мы связываем это с тем, что элементы конца ряда (Tm, Yb, Lu) образуют комплексы с аланином, и это приводит к вхождению La в состав аниона. Таким образом, катион-анионные комплексы $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}-\text{Er}$) являются первыми соединениями с селективным распределением ионов лантанидов между независимыми кристаллографическими позициями в полиядерных комплексах с аминокислотами.

Также нами установлена граница устойчивости комплексного катиона $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ в ряду РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$). Замена в исследуемых нами комплексах L-аланина на L-пролин приводит к тому, что устойчивые кластерные катионы могут быть получены для ионов вплоть до Gd^{3+} . Исходя из этого нами выдвинута гипотеза о том, что для смещения границы устойчивости исследуемых комплексных катионов по

ряду РЗЭ, необходимо варьировать размер полости жесткого фрагмента $\{M'(aa)_2\}_6$ (aa=amino acid) путем замены аминокислоты или изменения природы 3d-металла. В свою очередь, этот факт позволит получать комплексные катионы только с конкретными ионами лантанидов. Реализация данной стратегии дает возможность применения рассматриваемых систем для разделения РЗЭ.

Кроме того, как показывает сравнение структурных данных комплексов с глицином, L-аланином и L-пролином, при осаждении из раствора катион-анионных соединений, в случае глицина и L-пролина они образуются с анионом $[Ln(NO_3)_3(OH)_3]^{3-}$, а для L-аланина с $[Ln(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]^{3-}$. Для задач разделения РЗЭ металлосодержащий противоион скорее недостаток, нежели преимущество. Значительно более удобно с помощью жесткого супрамолекулярного каркаса $\{Ni(aa)_2\}_6$ селективно извлекать из смеси отдельные Ln(III) с последующим осаждением катион-анионных соединений «инертным» анионом – не содержащим лантанидов и чей состав и структура известны и неизменны.

Изучение кристаллической структуры комплексов с L-серином показало, что стабилизация кристаллической упаковки за счет дополнительных водородных связей приводит к осаждению соединений, где противоионами будут служить нитрат, хлорид и перхлорат - анионы. На примере комплексов с L-серином, нами была показана возможность селективного извлечения определенных РЗЭ из раствора. В частности, в смеси, содержащей ионы La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, согласно данным ICP MS при образовании катион-анионных комплексов в твердой фазе оказались ионы La, Ce, Pr, Nd (рис.1, синяя линия), а в растворе остались ионы Eu и Tb (рис.1, красная линия), зеленая линия - это соотношение между РЗЭ до образования и выделения в твердую фазу комплекса.

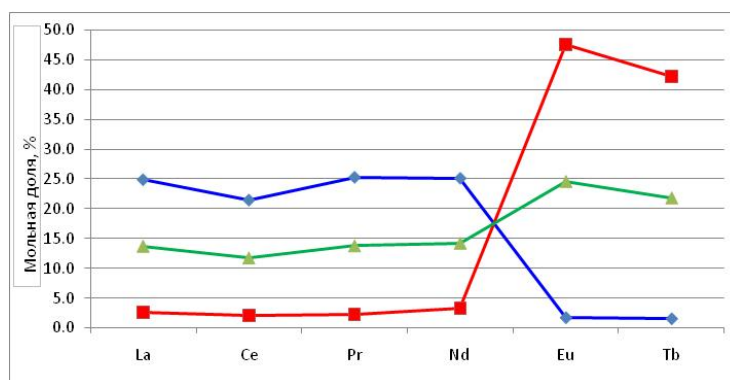


Рис.1 Распределение ионов La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb в осадке и в растворе

e-mail: bilyalova555@yandex.ru

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ С ЛИГАНДАМИ НА БАЗЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

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

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

Нижний Новгород, Россия

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

Москва, Россия

Высокая реакционная способность алкильных производных редкоземельных элементов открывает большой потенциал для разработки различных каталитических систем. Соединения, содержащие связь Ln-C, нашли широкое применение в качестве прекатализаторов таких процессов, как полимеризация алкенов и диенов, гидрофункционализация ненасыщенных субстратов.

Одним из важнейших факторов, определяющих селективность металл-прототируемых реакций, является геометрия координационного окружения центрального атома металла в комплексе. При этом использование различных типов лигандных систем позволяет конструировать координационное окружение атома металла в комплексе, и тем самым управляя его реакционной способностью.

В нашем исследовании для синтеза алкильных производных редкоземельных металлов впервые были использованы тридентатные основания Шиффа RNCH(2,4-*t*Bu₂C₆H₂OH), где R = C₉H₆N (**A**) или 2-MeO-5-Me-C₆H₃ (**B**). Установлено, что реакции трисалкильного комплекса скандия Sc(CH₂SiMe₃)₃THF₂ с прото-формами лигандов **A** и **B** сопровождаются протолизом обной связи Sc-C за счет гидроксильной группы лиганда и последующей миграцией второй алкильной группы к иминному атому углерода. Продуктами реакций являются моноалкильные производных скандия **1–2**, стабилизированных новыми дианионными лигандами, которые согласно PCA являются димерами.

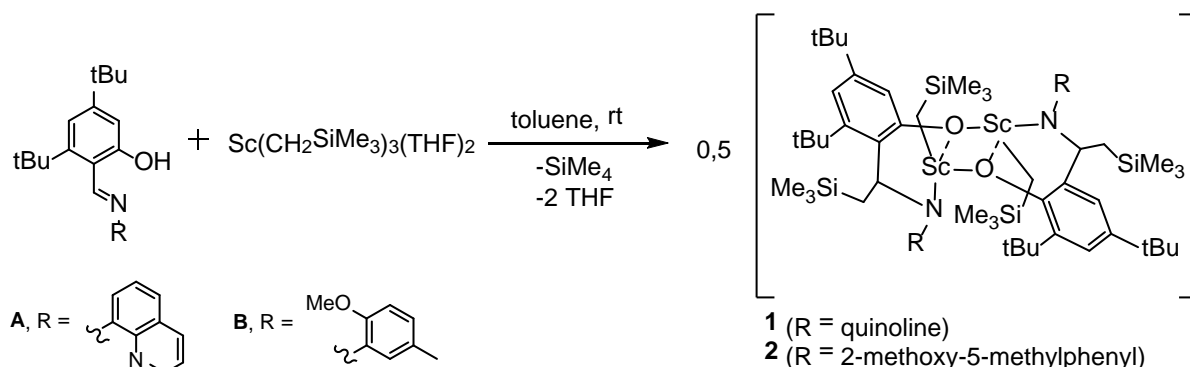


Схема 1. Синтез алкильных комплексов **1–2**

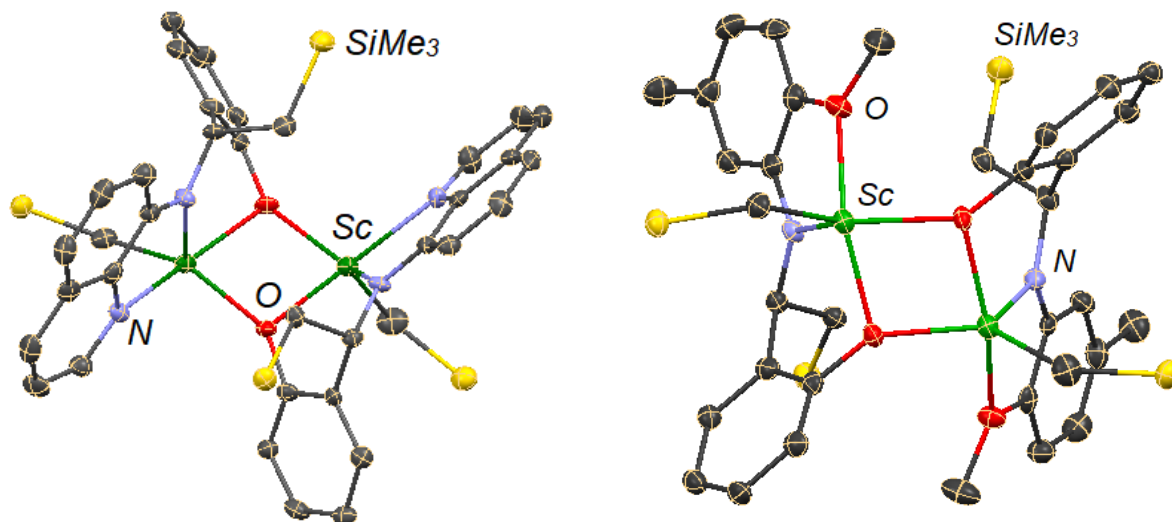


Рисунок 1. Молекулярные структуры алкильных комплексов **1–2**

Соединения **1–2** проявили выдающиеся свойства в катализе превращений непредельных субстратов. Трехкомпонентные системы на основе полученных комплексов $[Sc]/([Ph_3C][B(C_6F_5)_4])/AlBu^i_3$ продемонстрировали высокую активность в полимеризации изопрена. Количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигается за период времени, который составляет менее 30 минут.

Амидофенолятные производные скандия **1–2** были исследованы в качестве прекатализаторов гидрофосфинирования алкенов и алкинов фенил- и дифенилфосфином. Каталитические тесты проводили при мольном соотношении субстратов 1:1 в C_6D_6 при 70 °С в присутствии 2 мол. % комплексов **1–2**. В случае стирола реакция с дифенилфосфином протекает с количественным выходом за 48 часов с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова. Реакция фенилфосфина с фенилацетиленом при мольном соотношении 1:2 протекает с образованием продуктов как однократного, так и двукратного присоединения.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РНФ (грант № 17-73-20262)

e-mail: live_love_peace@mail.ru

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛЯТНЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ

В.А. Ильичев,^а Л.И. Силантьева,^а А.Ф. Рогожин,^б М.Н. Бочкарев^а

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

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

Специфика электронного строения соединений Ce(III) Eu(II) Yb(II) и Sm(II) заключается в наличии 5d состояний, которые могут легко возбуждаться при поглощении излучения оптического диапазона посредством разрешенных 4f-5d переходов. Люминесцентные молекулярные комплексы этих ионов, в частности Ce(III) и Eu(II), находят применение не только в качестве люминофоров, но и проявляют также фоторедокс каталитическую активность. В отличие от 4f-4f переходов, характерных для большинства ионов Ln(III), энергия 4f-5d переходов зависит от химического окружения ионов. Необходимо отметить, что информация о 4f-5d-люминесцентных комплексах лантаноидов с органическими лигандами крайне ограничена, в особенности по сравнению с 4f-4f-люминесцентными комплексами.

Для синтеза новых комплексов Eu(II) с 2-меркаптобензотиазольными лигандами были проведены реакции в соответствии со схемой 1.

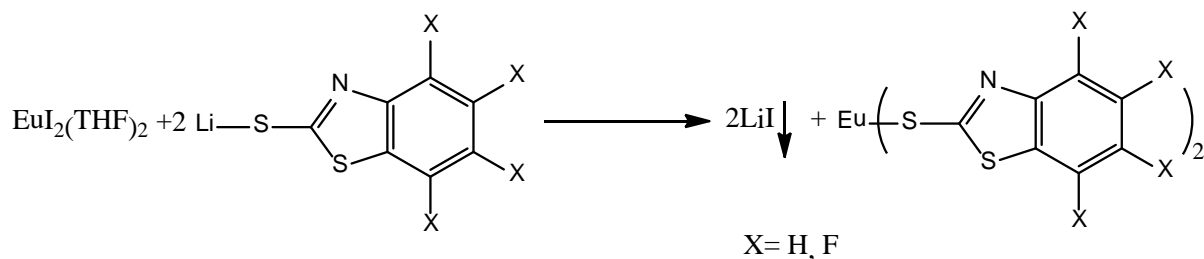


Схема 1.

При проведении реакций в растворе диметоксиэтана ожидаемого выпадения осадка йодида лития не происходит. Вместо этого в растворе образуются соединения, спектр фотолюминесценции которых идентичен низкотемпературным спектрам фосфоресценции гадолиниевых комплексов с 2-меркаптобензотиазолом и перфтор2-меркаптобензотиазолом, показывающих свечение лигандов. Но, в отличие от гадолиниевых производных, соединения Eu(II) как в растворе, так и в твердом состоянии обнаруживают фосфоресценцию при комнатной температуре. Полученные соединения являются первым примером комплексов двухвалентных лантаноидов, проявляющих лиганд-центрированную фотолюминесценцию из триплетного состояния.

В случае перфторированного 2-меркаптобензотиазола целевой комплекс двухвалентного европия, не содержащий ионов галогена, был выделен после замены растворителя на толуол. Продукт был охарактеризован рентгеноструктурно (рис. 1). Однако данное соединение не проявляет никакой люминесценции.

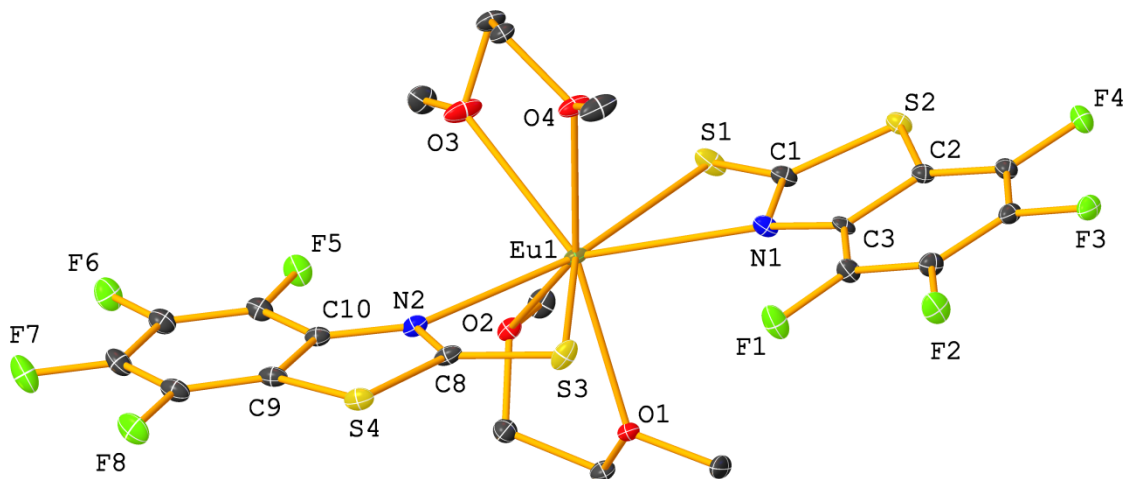


Рисунок 1. Молекулярная структура $\text{Eu}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-20103.

e-mail: ilichev@iomc.ras.ru

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

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

*а) Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет
Наук о Материалах, Москва, Россия*

*б) Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический
Факультет, Москва, Россия*

Разработка люминесцентных нанотермометров является важной задачей в развитии биомедицинских исследований, поскольку дает возможность бесконтактного высокоточного измерения температуры внутри тканей живых организмов. Немаловажное значение люминесцентная биовизуализация и термометрия имеют в развитии методов диагностики и терапии раковых заболеваний, 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 длительными 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 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 $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$ ($x=0.001\dots 0.01$), которые уже

зареккомендовали себя как эффективные нетоксичные биометки [1] и координационные соединения тербия и европия $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x=0.01 \dots 0.1$). В качестве лигандов (L) были выбраны бензоат- (bz^-), феноксибензоат- (pobz^-) и терефталат-анионы ($1/2\text{tph}^{2-}$).

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 ($\text{L} \rightarrow \text{Tb}$, $\text{L} \rightarrow \text{Eu}$, $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$) приводит к температурной зависимости соотношения интенсивностей люминесценции ионов тербия и европия.

В поверхностно модифицированных фторидах $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ органический лиганд увеличивает интенсивность люминесценции и тербия, и европия за счет увеличения поглощения. В диапазоне 77-293 К решающую роль в температурной чувствительности играет расстояние металл-металл $d(\text{Tb}-\text{Eu})$ и, как следствие, эффективность передачи энергии $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$. При повышении же температуры от 298 до 373 К наличие температурной чувствительности в соединениях $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ 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 $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ за счет оптимальной разницы между энергией триплетного состояния лиганда и резонансным уровнем тербия становится возможным термически активированная передача энергии $\text{Tb} \rightarrow \text{L}$ (рис. 1). Это позволяет увеличить температурную чувствительность до $50\%/\text{C}^{-1}$ для $\text{Tb}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ в физиологическом диапазоне температур 35-42°C, что многократно превышает максимальное значение в $16\% \text{C}^{-1}$, 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 модельного объекта были выбраны терефталаты самария-диспрозия, которые обладают люминесценцией как в видимом, так и в ИК диапазоне. Кроме того, для данных соединений возможность реализации температурной зависимости обусловлена близостью энергетического зазора между резонансными уровнями выбранных ионов ($17\,700 \text{ см}^{-1}$ для Sm^{3+} и $20\,800 \text{ см}^{-1}$ для Dy^{3+}) с таковым для тербия и европия. Выбор терефталат-аниона в качестве лиганда-антенны обусловлен его склонностью к мультифотонной релаксации. В работе было установлено, что для таких соединений наблюдается температурная зависимость соотношения $I(\text{Dy})/I(\text{Sm})$ как в видимом, так и в ИК диапазоне.

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

e-mail: vladislava.kh@list.ru

АДДУКТЫ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ РЗЭ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ: КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПОТЕНЦИАЛАМИ ИОНИЗАЦИИ ДОНОРОВ И СТЕПЕНЬЮ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

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

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

Молекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) известны давно [1, 2]. Подобные соединения образуются из двух электронейтральных молекул, одна из которых (донор) имеет избыточную электронную плотность по сравнению с другой, акцептором. Перенос электрона в КПЗ может варьироваться от незначительного до практически полного, в последнем случае комплексы проявляют ярко выраженный парамагнетизм.

Типичные КПЗ построены из двух сравнительно простых органических молекул. Недавно нами были получены и исследованы КПЗ, построенные из биядерных 3,5-динитробензоатов лантаноидов и *N,N*-диметиланилина [3] $[\text{Ln}_2(\text{DNB})_6(\text{DMSO})_4] \cdot x\text{DMA}$ ($\text{DMA} = \text{Me}_2\text{NPh}$; $x = 3, 4$, или 5 ; $\text{DNB} = 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2^-$), а также *N,N,N',N'*-тетраметилфенилендиамина [4] $[\text{Ln}_2(\text{DNB})_6(\text{DMSO})_4] \cdot x\text{TMPD} \cdot y\text{MeCN}$ ($\text{TMPD} = 1,4\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $x = 1$ или 3 ; $y = 1$ или 0). Трехмерные структуры этих гибридных соединений сформированы за счет стекинг-взаимодействий между донорными молекулами ароматического амина и акцепторными 3,5-динитробензоатными фрагментами, участвующими во взаимодействии с переносом заряда. С использованием *n*-диаминотетраметилбензола (диаминодурола, DAD), была получена новая серия изоструктурных КПЗ, $[\text{Ln}_2(\text{DNB})_6(\text{DMSO})_4] \cdot 4\text{DAD}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}(1), \text{Gd}(2), \text{Tb}(3), \text{Dy}(4), \text{Ho}(5), \text{Er}(6), \text{Y}(7)$; $\text{DAD} = 1,4\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{Me}_4$; рис. 1, слева), также представляющих собой 3D-супрамолекулярные структуры. ПЗ вызывает появление у соединения Y(7) парамагнитных свойств, которые были охарактеризованы методом ЭПР и магнитными измерениями; таким образом, был найден новый способ магнитной активации диамагнитных лигандов («спинового балласта») в комплексах РЗЭ. С использованием 1,2-фенилендиамина (PDA), был получен комплекс $[\text{Gd}_2(\text{DNB})_6(\text{DMSO})_2(\text{PDA})_2]$ (8), в котором PDA образует КПЗ с лигандом DNB и в тоже время координирует ион Gd^{3+} через группу NH_2 , а также комплексы $[\text{Ln}_2(\text{DNB})_6(\text{DMSO})_4] \cdot \text{PDA} \cdot 4\text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}(9), \text{Tb}(10), \text{Dy}(11), \text{Ho}(12), \text{Er}(13)$; $\text{PDA} = 1,2\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4$), представляющие собой супрамолекулярные полимеры, в которых биядерные фрагменты соединены друг с другом в 1D-цепь благодаря стекингу между фрагментами DNB и молекулами PDA (рис. 1, справа).

Основной экспериментально определяемой характеристикой КПЗ является полоса переноса заряда в спектре, соответствующая электронному переходу между основным и возбужденным состоянием комплекса. Более сильный перенос заряда соответствует меньшему энергетическому разрыву между основным (молекулярным) и возбужденным (ионным) состоянием комплекса, и, следовательно, меньшей энергии перехода между ними и большей длине волны полосы ПЗ. Для характеристики исследованных комплексов использовались спектры отражения твердых образцов,

поскольку при растворении, как и в предыдущих случаях [3, 4], происходит диссоциация этих КПЗ. Для четырех исследованных серий комплексов обнаружена линейная корреляция между максимумами полосы ПЗ (соответствующими минимумам в спектрах отражения) и потенциалами ионизации донорных молекул ($h\nu = 0.668IP - 2.04$; $R^2 = 0.968$, где $h\nu$ – максимум полосы поглощения, эВ, IP – потенциал ионизации донорной молекулы, эВ, R – коэффициент корреляции; рис. 2).

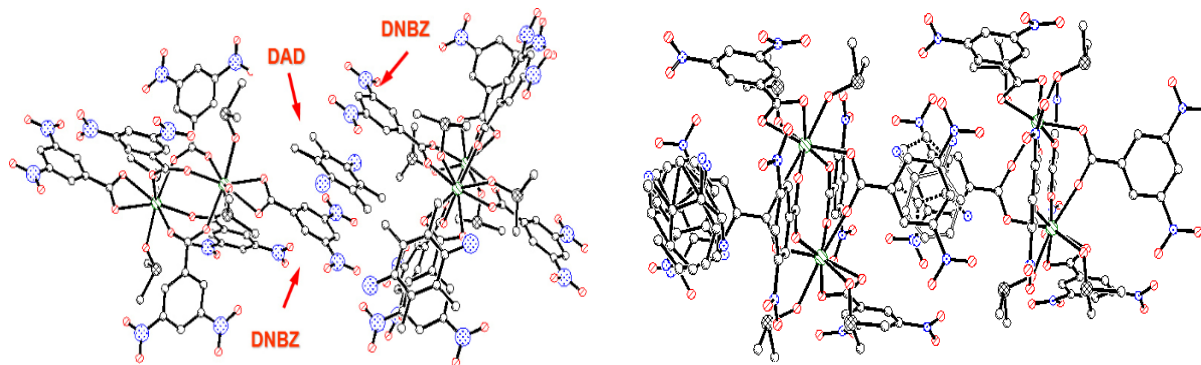


Рис. 1. Фрагмент супрамолекулярных структур соединений 1-7 (слева) и 9-13 (справа).

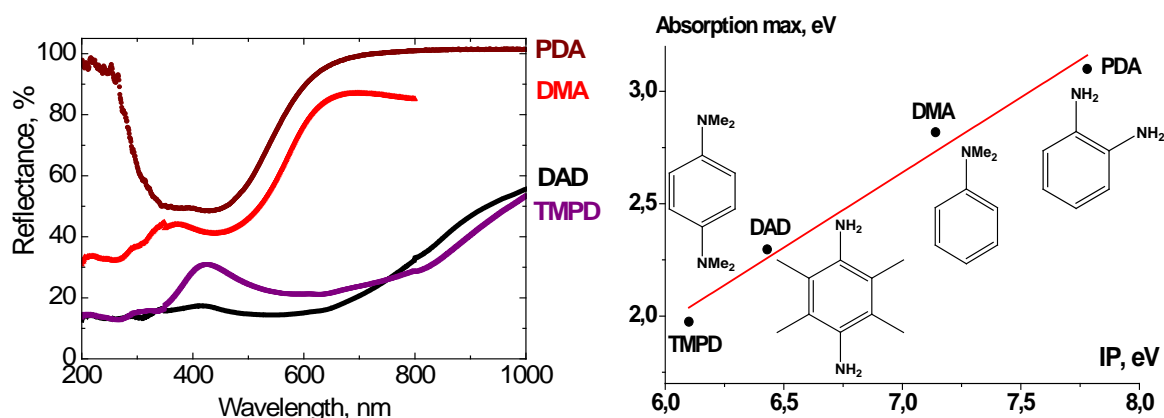


Рис. 2. Спектры отражения КПЗ 3,5-динитробензоатов РЗЭ с различными ароматическими аминами в качестве доноров (слева) и корреляция между потенциалами ионизации (IP) донорных молекул и максимумами полос ПЗ в спектрах отражения комплексов (справа).

[1] V. P. Parini, *Russ. Chem. Rev.*, 1962, **31** (7), 408-417.

[2] R.S. Mulliken, W.B. Person, *Molecular Complexes*. N.Y. & London: Wiley, 1969.

[2] P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, V.V. Minin, A.V. Tyurin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev, *Polyhedron*, 2015, **89**, 238-249.

[3] P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, Zh.V. Dobrokhotova, V.V. Minin, V.M. Novotortsev, *Inorg. Chim. Acta*, 2016, **442**, 86-96.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 16-13-10407).

e-mail: pskoroteev@list.ru

ДИЗАЙН НОВЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ ДЛЯ OLED

Д.С. Кошелев,^а Т.Ю. Чикинева,^а А.В. Медведько,^б Д.М. Цымбаренко,^б
В.В. Уточникова^б

а) Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

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

Координационные соединения (КС) лантанидов, благодаря узким эмиссионным полосам люминесценции и участию в возбуждении люминесцентного центра триплетных экситонов, являются перспективным классом соединений для эмиссионного слоя (EML) OLED-устройств (Organic Light-Emitting Diode).

Наиболее распространённым способом получения тонких пленок эмиссионного слоя является метод вакуумного напыления из газовой фазы. Однако для этого требуется высокий вакуум, что повышает материальные и временные затраты на получение устройств. Альтернативным является метод нанесения тонких пленок из раствора, что, с одной стороны, значительно дешевле, но — с другой, предъявляет требования к растворимости материала эмиссионного слоя.

Обобщение результатов предыдущих работ нашей научной группы позволило проследить зависимости некоторых характеристик КС лантанидов от строения лиганда. Так, увеличение степени сопряжения или общей длины сопряженных связей приводит к увеличению поглощения, одновременно понижая энергию триплетного состояния лиганда и увеличивая подвижность носителей зарядов. Введение гетероатома в ароматическую систему позволяет несколько повысить энергию триплетного состояния, а введение в α -положение позволяет увеличить и растворимость КС за счет более сильной N,O-координации лиганда к лантаниду по сравнению со связыванием только через карбокси-группу. В данной работе был осуществлен дизайн гетероароматических карбоновых кислот, использование которых в качестве лигандов позволит получить хорошо растворимых КС лантанидов. В качестве таких кислот были выбраны бензоксазол-2-карбоновая (H(boz)) и бензотиазол-2-карбоновая (H(btz)) кислоты (Рис. 1).

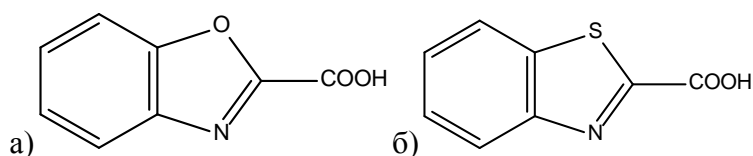
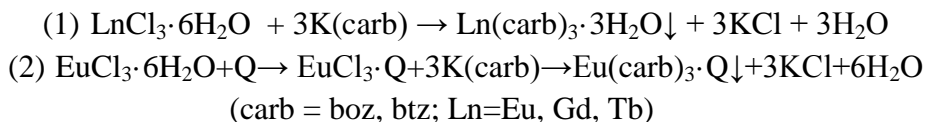


Рисунок 4. Структурные формулы: а) бензоксазол-2-карбоновой (H(boz)), б) бензотиазол-2-карбоновой (H(btz)) кислот.

Гетероароматические карбоновые кислоты были синтезированы по модифицированным литературным методикам. Для облегчения введения в реакцию комплексообразования выбранные карбоновые кислоты выделялись в виде калиевых солей. КС лантанидов были получены по обменной методике путем взаимодействия насыщенных растворов калиевой соли гетероароматической кислоты и соли лантанида (1); целевой продукт выпадал в осадок.



Полученные соединения демонстрируют достаточно высокую растворимость: до 2.5 г/л в воде и до 15 г/л в хлороформе. Изучение фотофизических свойств показало, что, несмотря на в целом низкие квантовые выходы (до 7%), яркость люминесценции полученных соединений европия, определенная по формуле (3), достигает $4300 (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$ и обеспечивается именно высоким коэффициентом молярной экстинкции лиганда ($13500 (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$).

$$(3) \text{Яркость} = \varepsilon \times \text{PLQY}$$

(ε -коэффициент молярной экстинкции, PLQY-квантовый выход люминесценции).

Ионная люминесценция тербия обладает значительно меньшей интенсивностью. Тестирование образцов в качестве эмиссионного слоя в OLED показало, что ионную люминесценцию европия на спектре электролюминесценции демонстрируют только устройства с EML = $\text{Eu}(\text{btz})_3$, причем на спектре также наблюдается эмиссия дыркотранспортного слоя (HTL), что свидетельствует о рекомбинации носителей заряда на границе раздела между эмиссионным и дыркотранспортным слоем.

Для улучшения эффективности люминесценции и подвижности носителей зарядов были получены разнолигандные (РЛ) КС с фенантролином (Phen) и батофенантролином (BPhen). РЛ КС были также получены по обменной методике (2) и охарактеризованы совокупностью методов. Изучение фотофизических свойств показало незначительное увеличение эффективности люминесценции до 12%, однако за счет увеличения коэффициента молярной экстинкции РЛ КС яркость соединения достигла $9700 (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$. Полученные OLED устройства с EML = $\text{Eu}(\text{btz})_3 \cdot \text{BPhen}$ продемонстрировали почти в два раза более интенсивную ионную люминесценцию европия по сравнению с EML = $\text{Eu}(\text{btz})_3$, а кроме того отсутствие полосы HTL на спектре электролюминесценции. Проведенные квантовохимические расчеты позволили определить положения НОМО и LUMO однороднолигандных КС и показали, что гетероароматические соединения обладают очень низким значением НОМО, что приводит к блокированию электронов EML. Введение же нейтрального лиганда, создает дополнительные уровни НОМО, которые и приводят к транспорту носителей зарядов в EML, что выражается в исчезновении полосы электролюминесценции HTL.

Благодарности: Эта работа поддерживается грантами РФФИ №№ 18-33-00250, 16-53-76018. Исследование проводится с использованием оборудования общих исследовательских мощностей вычислительных ресурсов высокопроизводительных вычислений МГУ им. М.В. Ломоносова.

e-mail: dan_kosh@mail.ru

РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Кукинов,^а М.Н. Ивин,^б А.Н. Труфанов,^б М.Н. Бочкарев^а

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

б) *Филиал РФЯЦ-ВНИИЭФ «НИИИС им. Ю.Е. Седякова»*

Поглощение ионизирующего излучения и последующее превращение его в видимый свет являются важными свойствами материалов, которые могут найти широкое применение. Одним из таких направлений является использование детекторов на основе сцинтилляторов - веществ преобразующих ионизирующее излучение в видимый свет. Такие детекторы часто применяются в медицинских устройствах, радиографии, биохимическом анализе, астрофизике. На настоящее время известно большое количество сцинтилляторов на основе неорганических материалов, содержащих лантаноид. В отличие от них комплексы лантаноидов с органическими лигандами как радиолюминесцентные материалы практически не изучались.

В качестве объектов исследования нами выбраны комплексы редкоземельных металлов с фенолятными лигандами, содержащими бензимидазольные заместители $[\text{Ln}(\text{NON})_3]_2$, где $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tm}$, а также ацетилацетонат тербия ($\text{Tb}(\text{acac})_3$), теноилтрифторацетонат европия ($\text{Eu}(\text{TТА})_3$) и йодид двухвалентного европия (EuI_2). Выбор обусловлен высокими фотолюминесцентными свойствами этих соединений (рис. 1).

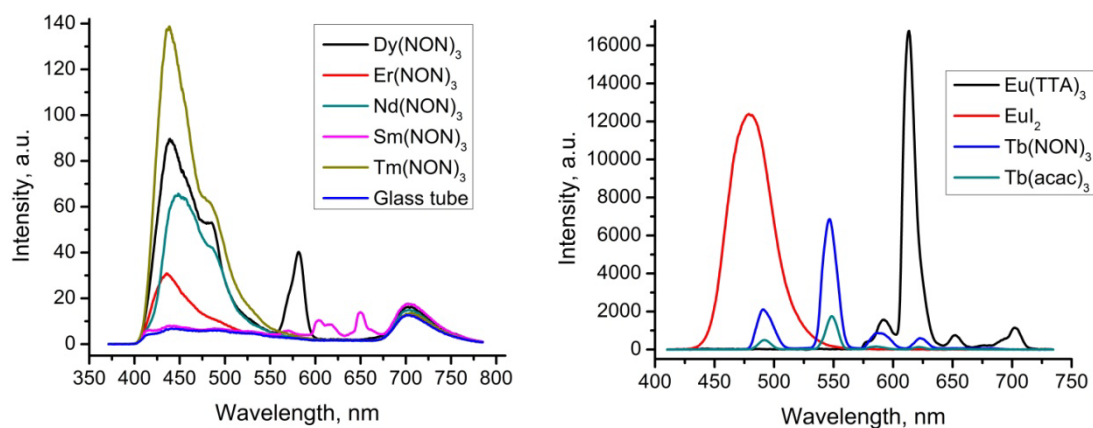


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции металлоорганических комплексов лантаноидов с различными лигандами, $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

Твердые образцы комплексов подвергались непрерывному рентгеновскому излучению при комнатной температуре. Анодное напряжение на трубке составляло 45 кВ, а сила тока 150 мкА. В ходе эксперимента была зафиксирована металл-центрированная эмиссия комплексов европия, тербия и диспрозия (рис. 2). Слабую люминесценцию показал комплекс диспрозия.

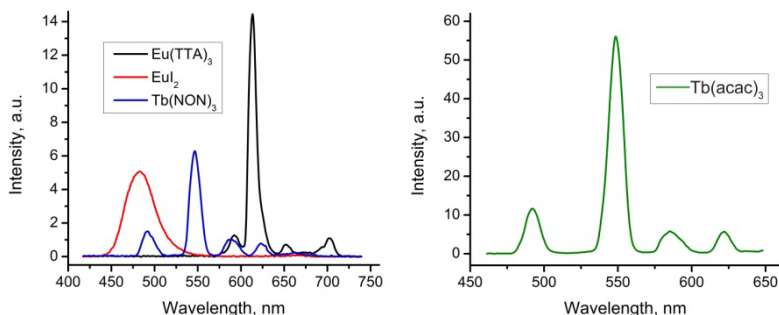
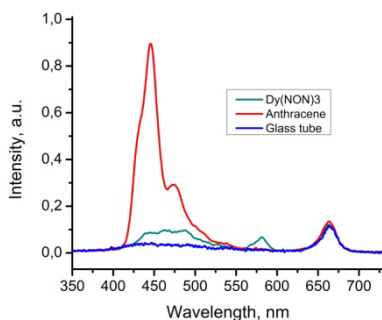


Рисунок 2. Спектры радиолюминесценции металлоорганических комплексов лантаноидов и антрацена, $U_a=45$ кВ, $I=150$ мкА.



Для сопоставления интенсивности свечения приведен спектр рентгенолюминесценции антрацена. Сравнение интенсивности радиолюминесценции и фотолюминесценции показало превышение последней в ~ 300 раз. При одновременном возбуждении рентгеном и УФ светом наблюдается суммарная интенсивность, что свидетельствует о подобии механизмов обоих видов возбуждения.

Обнаруженная высокая эффективность радиолюминесценции комплексов Eu и Tb показывает принципиальную возможность использования этих соединения в качестве функциональных материалов при конструировании детекторов радиации.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 18-33-00241).

e-mail: kukinov@iomc.ras.ru

БИС(ТЕТРАМЕТИЛАЛЮМИНАТНЫЕ) И БИС(N, N-ДИМЕТИЛ-*o*-ТОЛУИДИНОВЫЕ) КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ АМИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ.

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

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

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

Объектами исследования настоящей работы являются бис(тетраметилалюминатные) производные лантаноидов. Комплексы 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{tBu})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Ln}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2)$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (1), La (2)) были синтезированы с высокими выходами по реакции между трис(тетраметилалюминатными) производными лантаноидов $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, La) и бидентатным амидинатным лигандом 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHC}(\text{tBu})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (Схема 1).

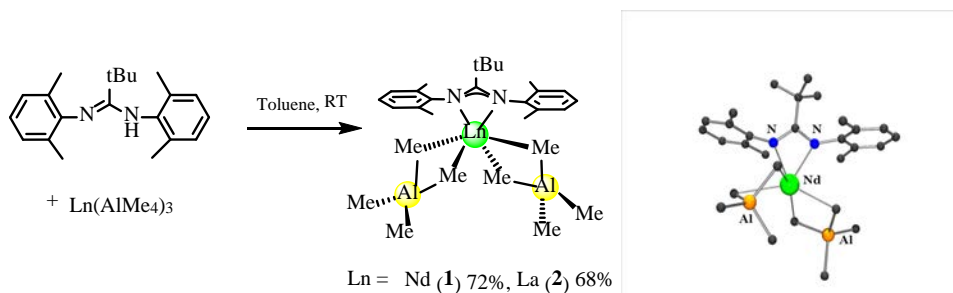


Схема 1

Серия новых бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов, содержащих объемные тридентатные амидинатные лиганды с донорными группами в боковой цепи 2-(P(X)Ph₂)PhNC(tBu)(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)Ln[($\mu\text{-Me}$)₂AlMe₂]₂ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (3), Nd (4), La (5), X=O; $\text{Ln} = \text{Nd}$ (6), La (7), X = S), 2-(MeO)PhNC(tBu)(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)Ln[($\mu\text{-Me}$)₂AlMe₂]₂ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (8), La (9)) была получена по реакции $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Nd , La) с эквимольными количествами тридентатных амидинов 2-(P(X)Ph₂)PhNHC(tBu)(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (X= O, S) и 2-(MeO)PhNHC(tBu)(2,6-ⁱPr₂C₆H₃) (Схема 2).

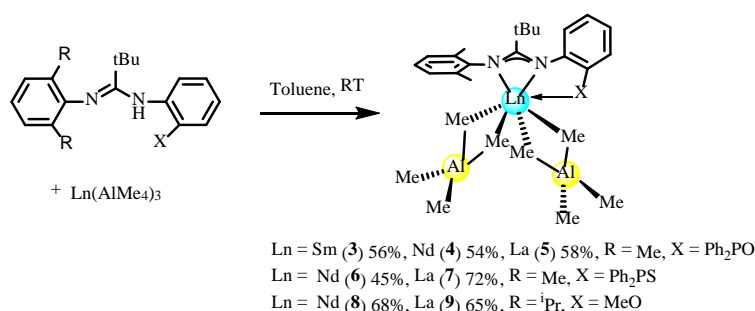
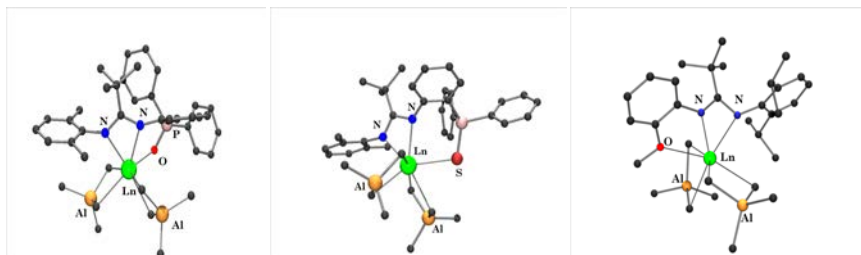


Схема 2



Установлено что двух- и трехкомпонентные каталитические системы, состоящие из бис(тетрамethylалюминатных) комплексов лантаноидов **1-9**, алюминийорганического сокатализатора ($\text{Al}i\text{Bu}_3$, $\text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$, AlMe_3) и боратов ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) проявляют чрезвычайно высокую каталитическую активность (количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигается всего за 5 минут) и превосходную селективность (до 96% содержание *цис*-1,4 звеньев) в полимеризации изопрена. Полученные образцы полиизопрена обладают высокой молекулярной массой и низким индексом полидисперсности 1,09.

Кроме того была исследована зависимость типа алкильной группы в амидинатных комплексах лантаноидов на их активность и селективность в полимеризации изопрена. Были проведены реакции эквимольных количеств амидина $2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(t\text{Bu})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ и $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHC}(t\text{Bu})=\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ с трис(толуидиновыми) производными иттрия и неодима $\text{Ln}(o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Nd) (Схема 3).

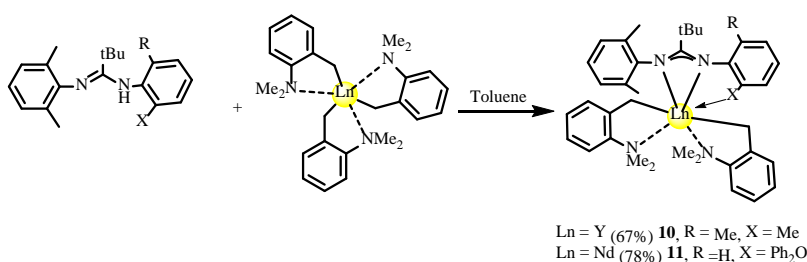


Схема 3

Бис(толуидиновые) комплексы Y (**10**) и Nd (**11**) были выделены в кристаллическом виде с высокими выходами и охарактеризованы методом РСА. Комплексы **10-11** также оказались эффективными катализаторами полимеризации изопрена. Конверсия равная 100% достигается на комплексе иттрия за 10 минут, а на комплексе неодима за 30 минут. Показано, что в присутствии комплекса неодима с тридентатным лигандом образуются полимеры с высоким содержанием *цис* 1,4-звеньев (до 91%).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (18-43-520036).

e-mail: lesek93@mail.ru

КОМПЛЕКСЫ ИТТЕРБИЯ И САМАРИЯ С ПОЛИАНИОННЫМ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

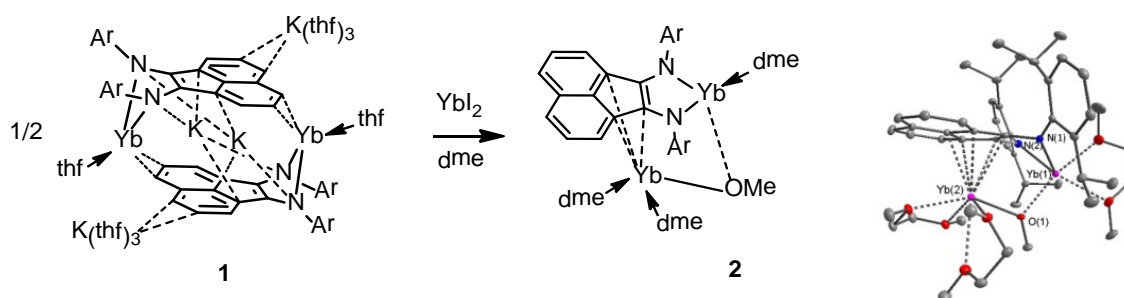
Д.А. Лукина, А.А. Скатова, И.Л. Федюшкин.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

Среди органических молекул, несущих большой отрицательный заряд, известны три-, тетра- и гексаанионы сопряженных ароматических систем, таких как рубрен, декациклен, коранулен, инденокоранулен, производные радиалена и фуллерены [1], а также три- и тетраанион дииминопиридина [2]. Недавно, прямым восстановлением дианионных комплексов иттербия, лантана и тулия щелочными металлами была получена серия гетерометаллических комплексов редкоземельных элементов, в которых атом лантаноида связан с три- или тетраанионным органическим лигандом dpp-bian [3, 4].

В настоящей работе мы сообщаем о получении комплексов иттербия и самария с три- и тетраанионным dpp-bian. Так, обменной реакцией тетраанионного гетерометаллического комплекса иттербия **1** с диодидом иттербия получен гомометаллический биядерный комплекс **2**, содержащий трианион dpp-bian:



Восстановление смеси [(dpp-bian)Sm(dme)₃] и SmI₂ избытком металлического калия в ДМЭ привело к комплексу самария **3** с тетраанионом dpp-bian. Соединения **2** и **3** охарактеризованы спектрально и структурно. Полученные соединения являются уникальными примерами комплексов РЗЭ с полианионным органическим лигандом.

1. Y. Sun, C. A Reed, *Chem. Commun.*, **1997**, 8, 747-748.
2. D. Enright, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3873-3876.
3. I. L. Fedushkin, D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, A.V. Cherkasov, *Chem. Comm.*, **2018**, 54, 12950-12953.
4. I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, E. V. Baranov. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 4301-4309.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 19-03-00740.

e-mail: darja.lukina2016@yandex.ru

АЛКИЛЬНЫЕ И АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ И КАЛЬЦИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТРИДЕНТАТНЫМ АМИДИНАТНЫМ ЛИГАНДОМ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ДОНОРНОЙ ГРУППОЙ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *rac*-ЛАКТИДА, *ε*-КАПРОЛАКТОНА И ИЗОПРЕНА

Н.Ю. Радькова,^а А.А. Трифонов^{а,б}

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

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

Моноанионные бидентатные амидинатные лиганды $[RC(NR')_2]^-$ являются одними из наиболее интересных азотсодержащих лигандных систем для использования в химии переходных и непереходных металлов, благодаря многообразию своих координационных свойств. Введение заместителей с донорными группами в амидинатные лиганды позволяет повысить кинетическую стабильность комплекса за счет внутримолекулярной координации донорной группы на металлоцентр. Высоко реакционноспособные алкильные и амидные комплексы редкоземельных элементов продемонстрировали способность катализировать ряд превращений ненасыщенных субстратов, таких как полимеризация олефинов и диенов.

Ранее в нашей лаборатории были получены бис(алкильные) комплексы иттрия и лютеция $[2-MeOC_6H_4NC(tBu)N(2,6-Me_2C_6H_3)]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$, которые являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена. С целью изучения влияния природы алкильных групп на каталитическую активность металлокомплекса, нами был проведен синтез нового алкильного комплекса иттрия *o*-MeOC₆H₄NC(t-Bu)N(2,6-Me₂C₆H₃)Y(CH₂C₆H₄NMe₂)₂ (**2**), содержащего *N,N*-диметиламинобензильные группы. Синтез комплекса **2** проводили по реакции лиганда *o*-MeOC₆H₄NC(t-Bu)NH(2,6-Me₂C₆H₃) (**1**) с одним эквивалентом Y(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₃ в толуоле при комнатной температуре (Схема 1).

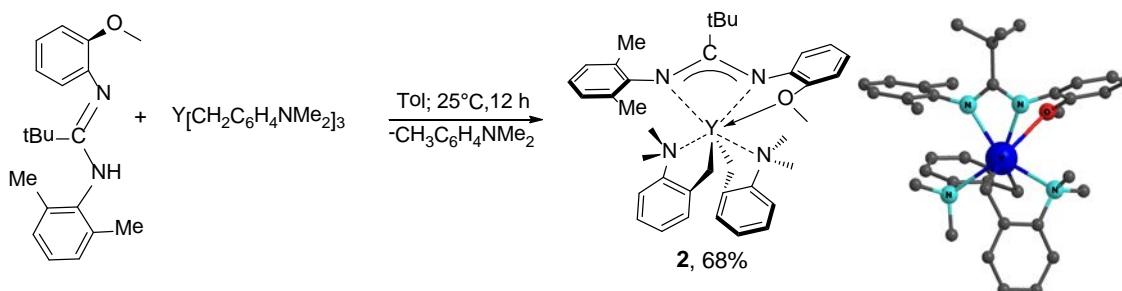


Схема 1. Синтез нового комплекса **2** содержащего *N,N*-диметиламинобензильные группы.

После удаления летучих продуктов реакции в вакууме и последующей перекристаллизации твердого остатка из смеси Tol/Hex бис(алкильный) комплекс иттрия **2** был получен с выходом 68%. Было установлено, что трехкомпонентные каталитические системы **2**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/ Al*i*Bu₃ и **2**/[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]/Al*i*Bu₃ продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации изопрена,

обеспечивая при комнатной температуре 90–96% конверсию 5000 эквивалентов изопрена за 1 час. Все полученные образцы полимеров являются преимущественно продуктами 3,4-присоединения и характеризуются узким молекулярно-массовым распределением (1.9–4.0).

Амидные комплексы кальция *o*-MeOC₆H₄NC(t-Bu)N(2,6-Me₂C₆H₃)CaN(SiMe₃)₂ (**3**) и иттрия [o-MeOC₆H₄NC(t-Bu)N(2,6-Me₂C₆H₃)₂YN(SiMe₃)₂] (**4**), содержащие амидинатный лиганд [o-MeOC₆H₄NC(t-Bu)N(2,6-Me₂C₆H₃)]⁻, были синтезированы по реакции **1** с Ca[N(SiMe₃)₂]₂THF₂ и Y[N(SiMe₃)₂]₃ в толуоле при комнатной температуре (Схема 2).

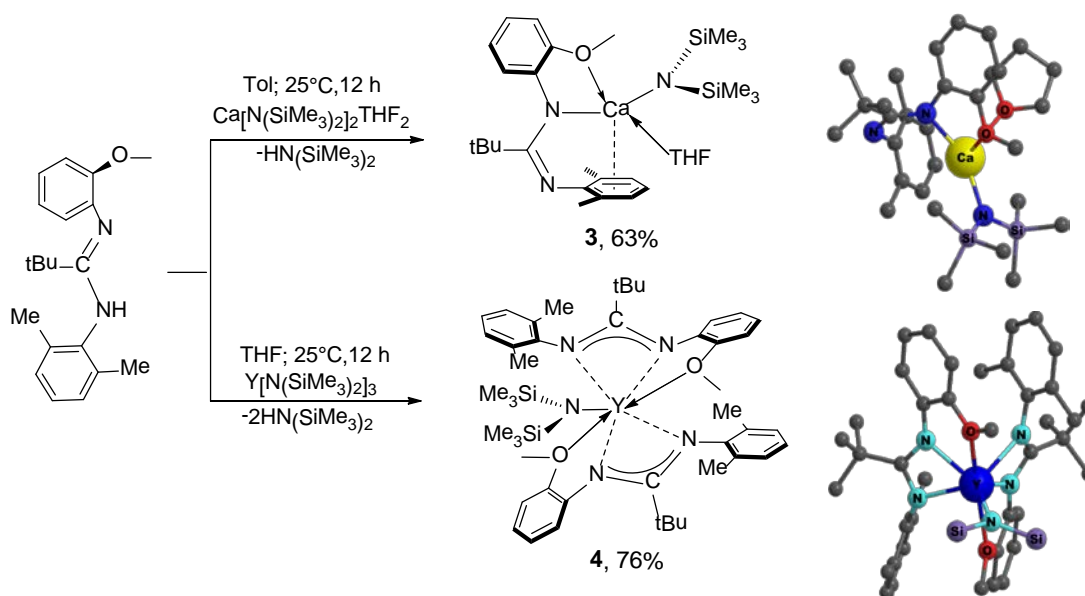


Схема 2. Синтез амидных комплексов кальция **3** и иттрия **4**.

Бесцветные кристаллы комплексов **3** и **4**, подходящие для ПСА, были получены при медленном охлаждении концентрированных растворов соединений в смеси Tol/Hex до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Была исследована каталитическая активность полученных амидных комплексов **3** и **4** в полимеризации *rac*-лактида и ϵ -капролактона. Реакцию полимеризации лактида проводили в растворе толуола при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера, достигается за 4 ч. При этом образуются полимеры, характеризующиеся мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.4\text{--}2.2$). Комплексы **3** и **4** продемонстрировали высокую каталитическую активность в полимеризации ϵ -капролактона. Количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера, достигается за 30 мин при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом образуются полимеры, характеризующиеся мономодальным, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.7\text{--}2.8$).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00253).

e-mail: udilova.n@mail.ru

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЙ N,N,N- ЛИГАНД, В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И КАТАЛИЗЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СУБСТРАТОВ

Н.Ю. Радькова,^a К.А. Лысенко,^b А.А. Трифонов^{a,b}.

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

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

К настоящему времени изучен ряд азотсодержащих лигандов, таких как амидинатные, гуанидинатные, β-дикетиминатные, триспиразоллибонатные и другие. Однако 1,3,5-триазапентадиенильные лиганды, которые очень напоминают β-дикетиминаты, сравнительно менее изучены. Преимуществом 1,3,5-триазапентадиенильных лигандов являются широкие возможности дизайна их геометрии и модификации электронных и стерических свойств, путем варьирования заместителей при атомах азота и углерода NCNCN фрагмента. К настоящему времени неизвестно ни одного примера использования 1,3,5-триазапентадиенильного лиганда (C₅H₄NCH₂)₂NCH₂(3,5-tBu₂C₆H₂OH) (**1**) в синтезе комплексов редкоземельных металлов.

Нами был синтезирован полидентатный N,N,N-лиганд (C₅H₄NCH₂)₂NCH₂(3,5-tBu₂C₆H₂OH) (**1**) и исследованы возможные типы координации его аниона на катионы РЗМ. С целью получения бис(алкильных) комплексов РЗМ содержащих полидентатный N,N,N-лиганд, нами были исследованы реакции **1** с трисалкильными производными иттрия и лютеция Ln(CH₂SiMe₃)₃THF₃.

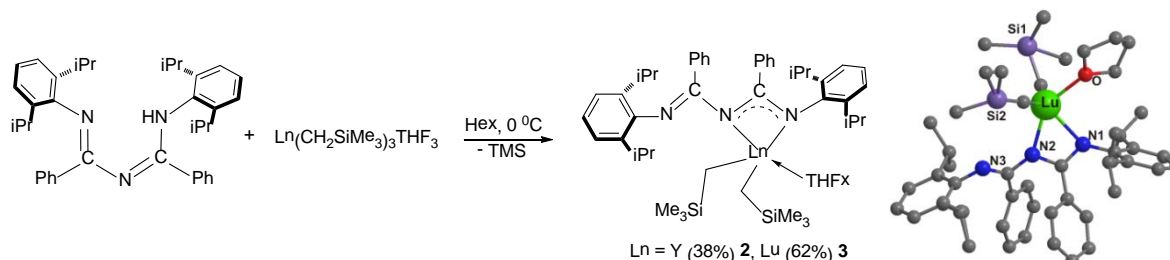


Схема 1. Синтез новых бис(алкильных) комплексов **2** и **3** содержащих N,N,N- лиганд **1**.

В отличие от 1,3,5-триазапентадиенильных комплексов d-переходных металлов, в которых лиганд координируется на центр металла ненасыщенным NCNCN фрагментом, в комплексах с РЗМ реализуется не характерная для 1,3,5-триазапентадиенильного лиганда κ²-NN-координация на ион металла. Исследование термической стабильности алкильных комплексов **2** и **3** проводилось в растворе C₆D₆ под контролем ¹H ЯМР спектроскопии. Установлено, что диалкильный комплекс иттрия **2** является термически неустойчивым и имеет период полураспада 48 ч при 25 °С. В инертной атмосфере комплекс **3** устойчив и не показывают признаков распада в кристаллическом состоянии в течение нескольких месяцев 25 °С.

С целью получения диалкильного комплекса скандия была проведена реакция 1,3,5-триазапентадиена **1** с Sc(CH₂SiMe₃)₃THF₂. Реакция проводили в толуоле при 0 °С

в течение 2 ч. Светло-желтые кристаллы комплекса **4**, подходящие для РСА, были получены при медленном концентрировании раствора в толуоле при комнатной температуре. Было установлено, что в результате реакции получается димерный моноалкильный комплекс скандия **4**.

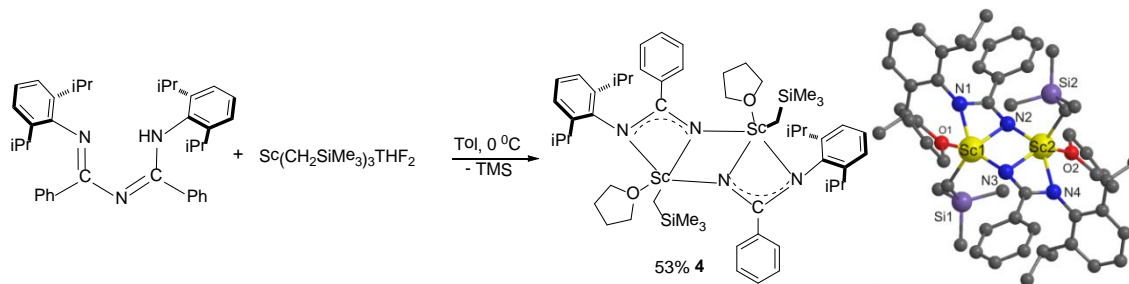


Схема 2. Синтез нового алкильного комплекса **4**.

Полученные алкильные комплексы **2–4** были использованы в качестве компонентов каталитических систем полимеризации изопрена. Все полученные образцы полимеров являются преимущественно продуктами цис–1,4-присоединения (61.7 – 98.3 %).

Известно, что алкильные комплексы РЗМ показывают высокую активность и селективность в реакциях гидросилилирования. Мы исследовали активность комплексов **2–4** в качестве катализаторов гидросилилирования ненасыщенных субстратов с PhSiH_3 . Каталитические тесты проводили при мольном соотношении 1:1 в C_6D_6 при 20 °С в присутствии 2 мол. % алкильных комплексов **2–4**. Комплексы **2–4** активны в реакции гидросилилирования PhSiH_3 с 1-ноненом, 1,5-гексадиеном, 1-гептином. Реакции протекают с количественным выходом за 1 час при комнатной температуре с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова. Реакции PhSiH_3 с 2-метилстиролом, стиролом, дивинилбензолом, циклогексеном, в присутствии 2 мол.% комплексов **2** и **3** протекают с количественным выходом за 48 ч при комнатной температуре с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова. Моноалкильный комплекс скандия **4** более активен в реакции гидросилилирования PhSiH_3 с 2-метилстиролом, стиролом, дивинилбензолом, циклогексеном в сравнении с диалкильными комплексами **2** и **3**. В присутствии 2 мол.% комплекса **4** реакции протекают с количественным выходом за 24 ч при 20 °С.

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

e-mail: udilova.n@mail.ru

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ФЕНИЛАЛАНИНГИДРОКСИМАТ Cu(II)-La(III). СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ГАЛОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА.

В.А. Рябина, Г.С. Забродина, Г.Ю. Жигулин, М.А. Каткова

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Водорастворимые Cu(II)-Ln(III) 15-МС-5 металлкрауны (МС) на основе R-замещенных аминокислотных кислот представляют собой класс полиядерных металлмакроциклических соединений с уникальными структурными и спектральными свойствами. Структурно эти комплексы напоминают краун-эфир. Фенилаланингидроксиматный комплекс $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4[15\text{-МС}_{\text{Cu(II)Phalaha-5}}](\text{Cl})_3$ синтезировали на воздухе при комнатной температуре из фенилаланингидроксиматной кислоты, ацетата меди(II) и хлорида La(III). Особенность строения комплекса определяется наличием плоского металлмакроцикла, состоящего из пяти ионов Cu^{2+} , пяти фенилаланингидроксиматных лигандов и центрального иона La^{3+} , координационно связанного с пятью атомами кислорода металлмакроцикла (рис. 1). Такая металлмакроциклическая структура медного “крауна” формирует характерный спектр поглощения с полосой при 575 нм ($\epsilon = 406 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), соответствующей $d-d$ -переходам Cu(II). Методом электронной спектроскопии показано, что видимый спектр поглощения полиядерного металлмакроциклического Cu(II)-La(III) комплекса чувствителен к pH. Так, интенсивность пика поглощения при 575 нм падает в 5 раз при уменьшении pH от 6.8 до 3.1, а затем возвращается к исходному уровню при увеличении pH вплоть до 9.2. На основе DFT расчетов на уровне $\tau\text{-HCTHhyb}/x2\text{c-TZVPall}$ (PCM) и анализа топологии электронной плотности предложено объяснение изменений спектра в результате протонирования иминового атома азота лиганда.

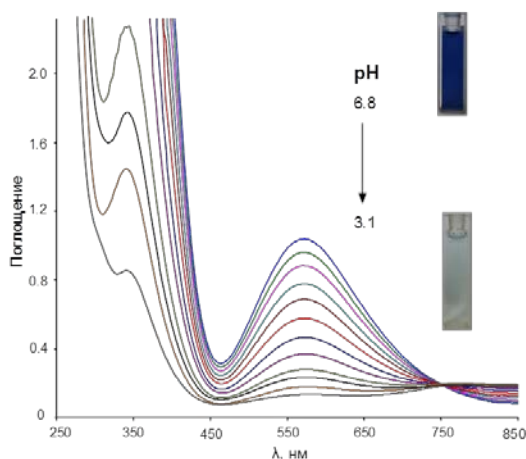
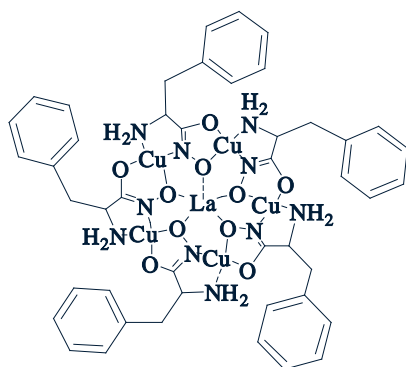


Рис. 1. pH-индуцированное изменение спектра поглощения Cu(II)-La(III) МС.

Благодарности: DFT расчеты и анализ электронной плотности выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-01252 мол_а).

e-mail: marina@iomc.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛЯТНЫМИ И ТРИС-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ФОСФИНОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Л.И. Силантьева,^a А.Ф. Рогожин,^b В.А. Ильичев,^a М.Н. Бочкарев,^{a,b}

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

b) *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

ИК-люминесцентные эмиттеры востребованы во многих современных технологиях, таких как лазерные и интернет технологии, оптическая передача данных, биомедицина и многих других. Наибольший интерес при создании эффективных ИК-эмиттеров представляют соединения лантаноидов, поскольку обладают характеристичным узкополосным излучением и длительными временами жизни возбужденных состояний. Ранее нами были изучены комплексы лантаноидов с перфторированными 2-меркаптобензотиазольными лигандами. Такие комплексы продемонстрировали значительное усиление ИК-люминесценции по сравнению с их нефторированными аналогами.

С целью увеличения длительности и эффективности ИК-люминесценции, нами были впервые синтезированы органолантаноидные комплексы содержащие анионные перфторированные 2-меркаптобензотиазольные лиганды и нейтральный координационно связанный трис-(пентафторфенил)фосфиноксид. Встраивание этих лигандов в структуру комплекса позволяет полностью исключить C-H и C=O тушители, что отразилось на интенсивности и длительности ИК-люминесценции синтезированных комплексов.

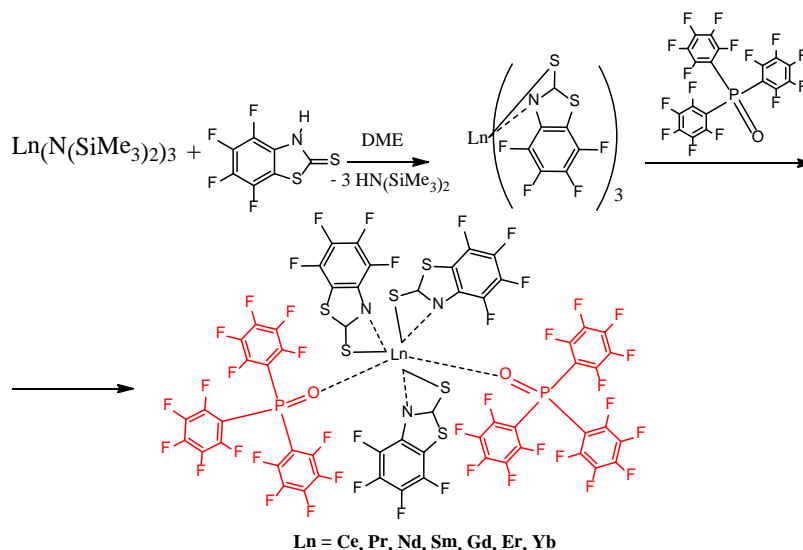


Схема 1. Синтез комплексов лантаноидов с перфторированными 2-меркаптобензотиазольными и трис-(пентафторфенил)-фосфиноксидными лигандами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-00219

e-mail: blinova.li@iomc.ras.ru

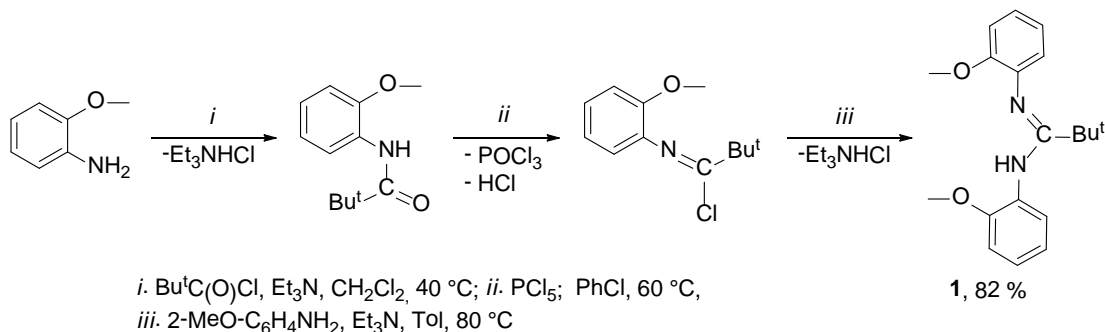
КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ АМИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Г.Г. Скворцов,^a Т.А. Ковылина,^a Р.В. Румянцев,^a А.В. Черкасов,^a А.А. Трифионов^{a,б}

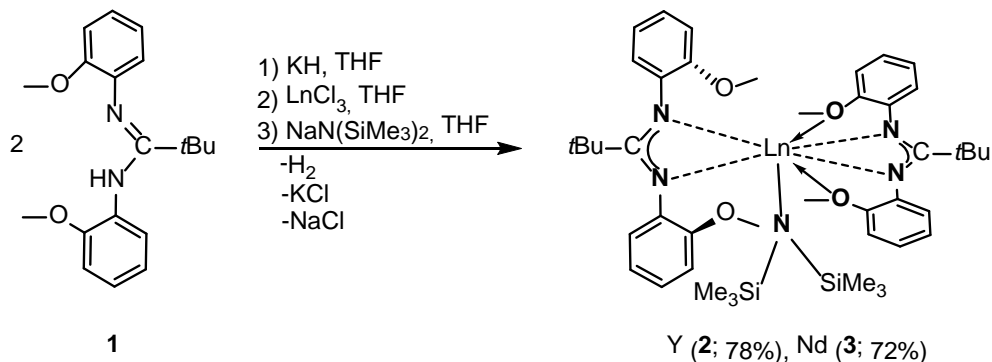
a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

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

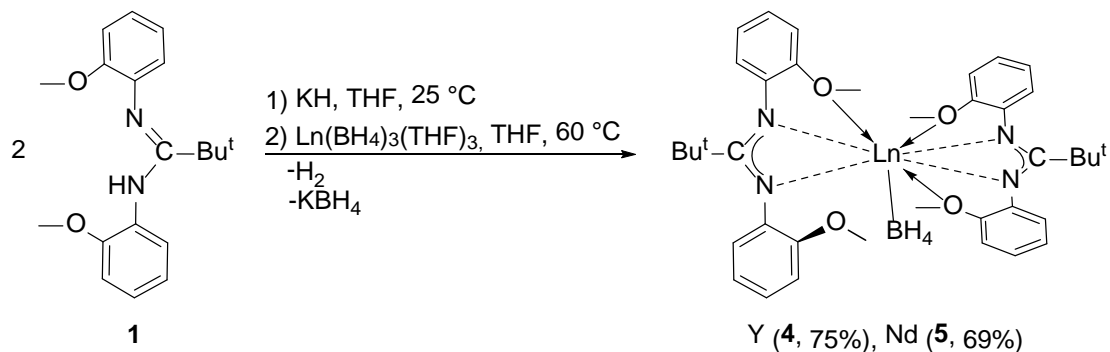
Синтез нового амидина **1**, содержащего в заместителях при атомах азота NCN фрагмента группы, являющиеся основаниями Льюиса и способные к координации на ионы металлов, был осуществлен по известному методу сборки амидинов, заключающемся в реакции имидоил хлоридов с анилинами, в данном случае, с *o*-анизидином. В результате перекристаллизации из гексана амидин (2-ОМе-С₆Н₄Н)C(Bu^t)(2-ОМе-С₆Н₄Н) (**1**) был выделен в виде светло-жёлтых кристаллов с выходом 82%.



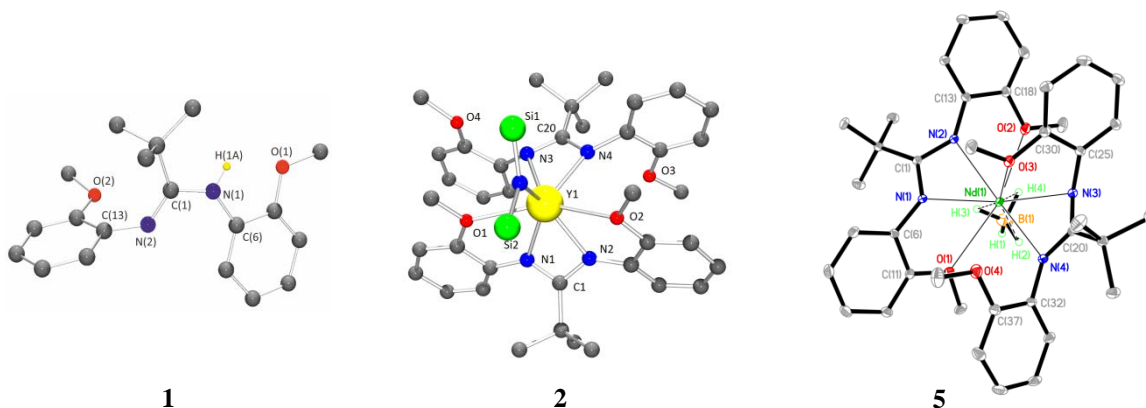
Бис(амидинат)амидные комплексы [(2-ОМе-С₆Н₄Н)₂C(Bu^t)₂LnN(SiMe₃)₂ (Ln = Y (**2**), Nd (**3**)) были получены в результате последовательных реакций LnCl₃ (Ln = Y, Nd) с полученным *in situ* из **1** и КН амидинатом калия и NaN(SiMe₃)₂ (мольное соотношение 1:2:1, ТГФ). После перекристаллизации продуктов реакции из смеси ТГФ/гексан амидные комплексы **2**, **3** были выделены в виде светло-жёлтых и зелёных кристаллов с выходами 78 и 72%. Соединение **2** является мономерным нейтральным амидным комплексом иттрия, в котором амидинатные лиганды не эквивалентны и координированы на ион редкоземельного металла по κ²-NN- и κ⁴-NNOO-типу.



Реакции $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) и полученного *in situ* амидината калия в мольном соотношении 1:2 в ТГФ позволили получить бис(амидинат)боргидридные комплексы $[(2\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{Bu}^t)]_2\text{LnBH}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**4**), Nd (**5**)) с высокими выходами.



Все полученные соединения были протестированы в качестве инициаторов (или компонентов иницирующих систем $\text{X}+\text{ROH}$) полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона в растворах как координирующих, так и некоординирующих растворителей.



При иницировании полимеризации *рац*-лактида комплексами **2–5** полная конверсия 500 эквивалентов мономера достигается за 4.5 ч при 25 °С. При этом образуются полимеры с высокой молекулярной массой $M_n=31350\text{--}75990$ и молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n=1.4\text{--}2.1$. В серии полученных комплексов, соединения неодима более активны, чем иттриевые аналоги, причем в ряду соединений одного металла в зависимости от группы, иницирующей полимеризацию, каталитическая активность увеличивается в ряду $\text{L}_2\text{Ln}\text{--NR}_2 < \text{L}_2\text{Ln}\text{--OPr}^i < \text{L}_2\text{Ln}\text{--BH}_4$. Комплексы неодима **3, 5** значительно активнее в полимеризации ϵ -капролактона в сравнении с иттриевыми аналогами и позволяют получать за несколько секунд образцы полимеров, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n=1.3\text{--}1.8$) и высокими молекулярными массами ($M_n=32868\text{--}261791$).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00253)

e-mail: mailskvg@yandex.ru

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИ-ГИДРОКСИ-3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ПАРА-ХИНОНА И ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА.

О.Ю. Трофимова, А.В. Пискунов

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс кристаллических координационных соединений, строящихся на основе ионов металлов или кластеров, связанных между собой органическими линкерами с формированием цепочечных, плоских или 3D структур. Использование редокс-активных лигандов в качестве связующих органических фрагментов приводит к образованию редокс-активных координационных полимеров, которые выделены в особый класс, благодаря целому набору свойств, актуальных для их потенциального применения. Отличительной способностью такого типа МОКП является возможность управления их физико-химическими свойствами путем варьирования окислительно-восстановительного состояния редокс-активных мостиковых лигандов.

Методом сольватотермального синтеза из солей лантаноидов (La, Pr и Nd) и 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-хинона в среде N,N'-диметилформамида (или N,N'-диметилацетамида) получен ряд 2D сетчатых металл-органических координационных полимеров (Схема 1, Рис. 1).

Схема 1.

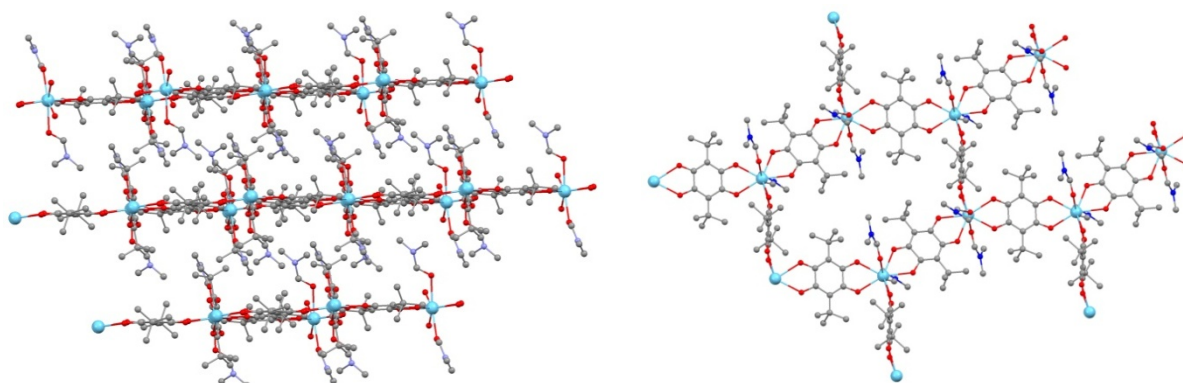
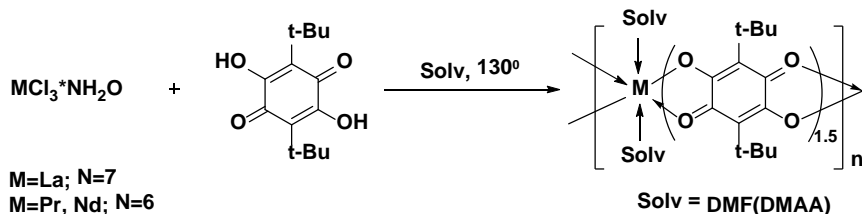


Рис. 1. Молекулярная структура 2D сетчатого МОКП $[La_2(Q)_3 \cdot 4DMF]_n$ (Q-дианион депротонированного 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-хинона).

Узлы решетки 2D-МОКП сформированы из фрагментов, содержащих два катиона лантаноида, три дианиона 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-хинона (Q)

и четыре молекулы N,N'-диметилформамида (Рис. 2). Каждый из атомов лантаноидов координирует три органических лиганда (Q) и две молекулы N,N'-диметилформамида по вершинам сильно искаженного куба Томсона.

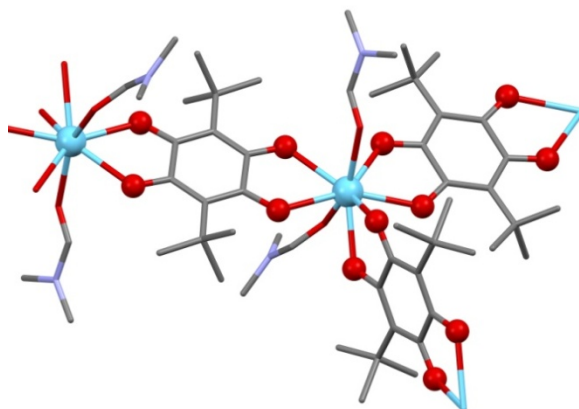


Рис. 2. Молекулярная структура координационного звена $[La_2(Q)_3 \cdot 4DMF]_n$. Q-дианион депротонированного 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-хинона.

Полученные координационные полимеры охарактеризованы различными физико-химическими методами исследования (элементный анализ, ИК- спектроскопия, магнетометрия, РСА, ДСК и ТГА).

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-04041_мк

e-mail: Olesya@iomc.ras.ru

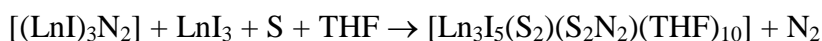
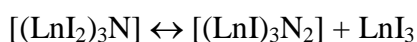
НЕОДИМ-ДИСПРОЗИЕВЫЙ НИТРИД-СУЛЬФИДНЫЙ КЛАСТЕР СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ.

А.А. Фагин,^a Е.В. Баранов,^a Е.В. Багров,^b М.Н. Бочкарев^{a,b}

a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

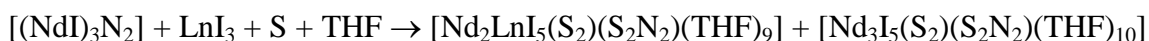
b) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Детальное изучение недавно открытого синтеза трехъядерных йодид-нитрид-сульфидных кластеров Nd (**1**) и Dy (**2**) [1] по реакциям йодид-нитридов $[(LnI_2)_3N]$ с серой показало, что этот сложный процесс состоит из нескольких стадий, включая обратное диспропорционирование указанных нитридов на LnI_3 и $[(LnI)_3N_2]$, где $Ln = Nd, Dy$.



Это дало основание использовать обратное диспропорционирование для получения гетеролантаноидных кластеров с той же структурой, что и гомометаллические аналоги, которые привлекательны в качестве перспективных оптоэлектронных материалов.

Было обнаружено, что применение LnI_3 вместо NdI_3 на обратной стадии диспропорционирования $[(NdI_2)_3N]$, как и ожидалось, дает новые трехъядерные комплексы $[Nd_2LnI_5(S_2)(S_2N_2)(THF)_9]$, содержащий два иона Nd^{3+} и один ион Ln^{3+} ($Ln = Tb$ (**3**), Tm (**4**)). Применение DyI_3 вместо NdI_3 дает аналогичный трехъядерный комплекс $[Nd_2DyI_5(S_2)(S_2N_2)(THF)_9]$ **5**, с двумя ионами Nd^{3+} и одним ионом Dy^{3+} (рис. 1). Попытки получить эти соединения другими методами не приводят к успеху.



$Ln = Tb$ (**3**), Tm (**4**), Dy (**5**)

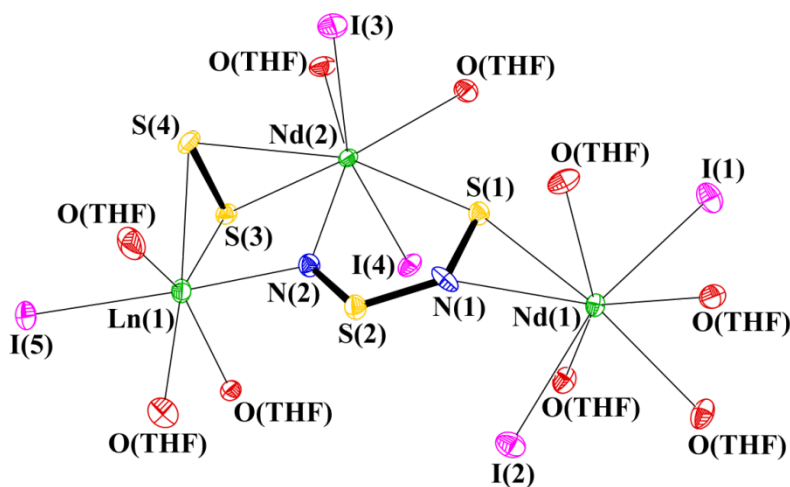


Рис. 1 Молекулярная структура комплекса $[Nd_2LnI_5(S_2)(S_2N_2)(THF)_9]$ ($Ln = Tb$ (**3**), Tm (**4**), Dy (**5**)). ТГФ лиганды представлены для ясности только атомами кислорода.

Комплекс **1** был выделен в виде растворимых в ТГФ оранжевых кристаллов, разлагающихся при 120 °С, не устойчивых в изопропиламинe и ацетонитриле. ИК-спектр **1** аналогичен спектрам других подобных соединений Nd-Tb **3** и Nd-Tm **4**.

В отличие от гомометаллического комплекса Dy **2**, кластер **1** не обнаружил фотолюминесценцию, характерную для ионов Dy³⁺.

Величина магнитного момента Nd-Dy комплекса **5** 5.8 μ_B , определенного методом Фарадея при 294 К и результаты низкотемпературных магнитных измерений комплекса Dy **2** (проведены Ефимовым Н.Н., ИОНХ РАН), свидетельствуют об отсутствии электронных обменных взаимодействий между ионами лантаноидов в этих соединениях.

Проведенные исследования показывают, что метод обратного диспропорционирования LnI₃ является удобным методом для получения гетерометаллических трехядерных нитрид-сульфидных кластеров лантаноидов.

[1] A.A. Fagin, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, A.F. Shestakov, A.P. Pushkarev, T.V. Balashova, A.A. Maleev and M.N. Bochkarev, *Dalt. Trans.*, **2016**, 45, 4558-4563.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00241).

e-mail: fagin@iomc.ras.ru

ПИНЦЕРНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛМЕТАНОВ $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-tBu-2-R}]_2$ ($\text{R} = \text{-PPh}_2, \text{-P(O)Ph}_2, \text{-P(S)Ph}_2$): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К АЛКИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

А. Fayoumi,^a Д.М. Любов,^a А.А. Трифионов^{a,б}

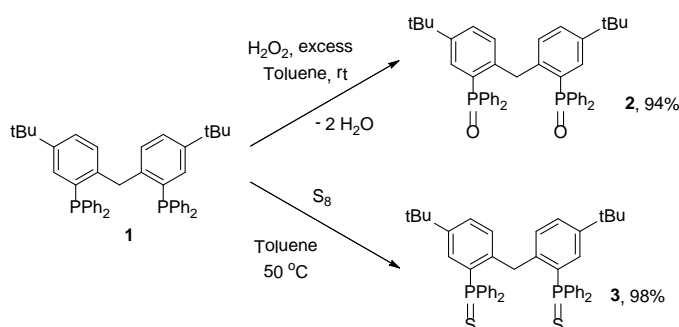
а) *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*

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

Дифенилметаны $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-R}'\text{-2-PR}_2]_2$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{tBu}$), содержащие в орто-положениях фенильных колец фосфиновые группы -PR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{iPr}, \text{Ph}$), были успешно использованы в качестве нейтральных, моноанионных $[(4\text{-R}'\text{-2-PR}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{CH}]^-$ (алкильных) и дианионных $[(4\text{-R}'\text{-2-PR}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{C}]^{2-}$ (метиленовых) лигандов в синтезе комплексов d-переходных металлов VIII группы, однако они не использовались для синтеза металлорганических и координационных соединений ранних переходных и непереходных металлов.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе новых пинцерных лигандов, содержащих в орто-положениях фенильных колец дифенилфосфиноксидные -P(O)Ph_2 и дифенилфосфинсульфидные -P(S)Ph_2 донорные группы, а также об их реакционной способности по отношению к алкильным производным щелочных металлов.

С целью синтеза дифенилметанов, содержащих в орто-положениях фенильных колец дифенилфосфиноксидные -P(O)Ph_2 и дифенилфосфинсульфидные -P(S)Ph_2 группы, способные к координации на ионы как «жестких», так и «мягких» переходных металлов было проведено окисление бис(4-(трет-бутил)-2-(дифенилфосфино)фенил)метана $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-tBu-2-PPh}_2)_2$ (**1**) пероксидом водорода (H_2O_2 , 3% водный раствор), либо элементарной серой S_8 . Установлено, что данные реакции легко проходят в толуоле и приводят к образованию соединений пятивалентного фосфора $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-tBu-2-P(X)Ph}_2]_2$ ($\text{X} = \text{O}$ (**2**), S (**3**); Схема 1).



Установлено, что дифенилметан **1** инертен по отношению к алкиллитиевым реагентам ($n\text{-BuLi}$, MeLi , $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$), однако легко металлируется под действием супер-основания Лохмана-Шлоссера ($n\text{-BuLi/t-BuOK}$) с образованием соответствующего дифенилметанидного производного $\text{K}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-tBu-2-PPh}_2)_2]$ (**4**, Схема 2). Обнаружено, что комплекс **4** неустойчив в растворах эфирных растворителей

(Et₂O, THF). Нагревание **4** в растворе Et₂O при 35 °С в течение 24 часов сопровождается миграцией одной из фенильных групп от атома фосфора PPh₂-группы к центральному метанидному атому углерода. Продуктом миграции является фосфино-фосфидный комплекс калия {[PhCH(C₆H₃-4-tBu-2-PPh₂)(C₆H₃-4-tBu-2-PPh)]K(OEt₂)}₂ (**5**, Схема 2).

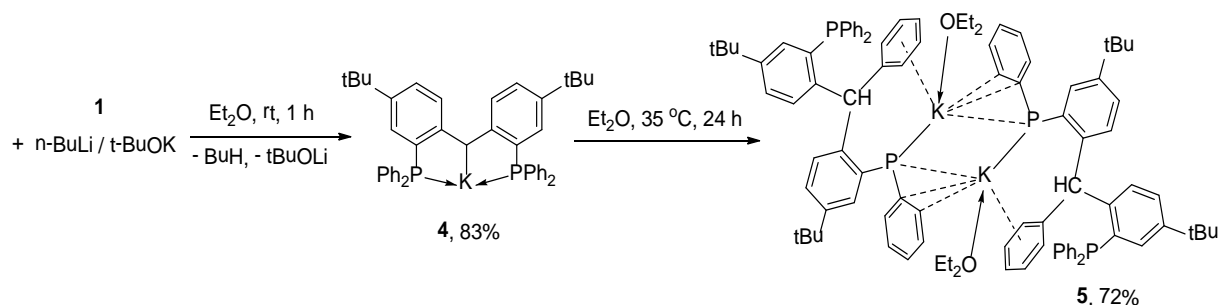


Схема 2.

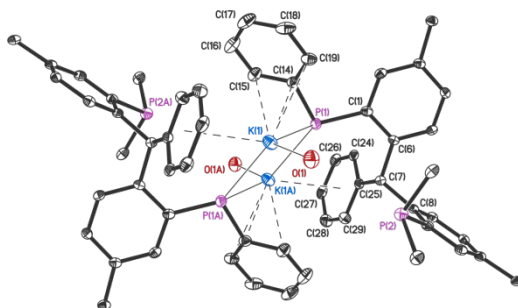


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **5**

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (грант РФФ № 17-73-20262).

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

УНИКАЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 1 РОДА БИАДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

И.Г. Фомина,^a А.Б. Илюхин,^a Е.В. Редкоп,^b Ж.В. Доброхотова,^a К.А. Лысенко,^b
И.Л. Еременко^a

a) ИОНХ РАН

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

в) ИНЭОС РАН

Методами растворной химии получены биядерные комплексы лантаноидов $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot x\text{Solv}$ (triclinic, *P-1*, Monoclinic, *P2₁/c*, Monoclinic, *C2/c*, Monoclinic, *I2/a*), где $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ [1], Eu^{3+} [2], Gd^{3+} , piv - $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, bath - 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, Solv = H_2O или EtOH, $x = 0-2$, в виде однофазных монокристаллов. Однофазные монокристаллы соответствующих изоструктурных комплексов самария, европия и гадолиния охарактеризованы данными монокристалльного РСА, РФА. Полиморфы **1a**, **1b** и **1c** состава $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6$, полученные десольватацией соответствующих сольватов комплексов лантаноидов, в инертной атмосфере ниже температуры разложения демонстрируют уникальные температурно-индуцированные фазовые переходы 1 рода (схема 1). Для известных карбоксилатов d- и f-металлов факт 0D-0D структурных переходов в монокристалле, за исключением единичных примеров, и плавление до разложения ранее установлены не были.

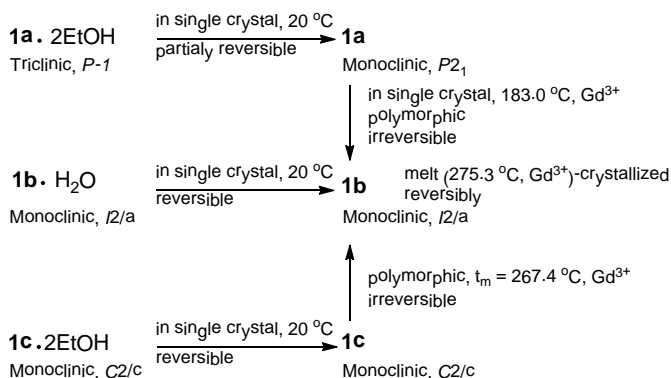


Схема 1. Структурные переходы $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot x\text{Solv}$, $x = 0-2$ в инертной атмосфере ниже температуры разложения.

1. I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotova, et al., Polyhedron, 65 (2013) 152.
2. I.G. Fomina, A.B. Plyukhin, et al., Polyhedron, 129 (2017) 105.

Благодарности: Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 19-03-00252) и Российской Академии Наук (проект «Арктика») за финансовую поддержку исследования.

e-mail: fomina@igic.ras.ru

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ ГРУППЫ

И.Г. Фомина,^а Е.Б. Юдина,^б А.В. Швидченко,^б Д.П. Данилович,^в А.Е. Алексенский,^б

А.Я. Вуль,^б И.Л. Еременко^а

а) ИОНХ РАН

б) ФТИ им. А.Ф. Иоффе

в) СПбГТИ(ТУ)

Для современных нанотехнологий, в которых все большее место занимает метод bottom-up (bottom-up fabrication method), определяющую роль играет возможность функционализации поверхности наночастиц. Известные работы в области модификации наноуглеродных материалов в основном касаются углеродных нанотрубок, фуллеренов, а также исследований в области химии графена. Алмазные наночастицы привлекают все большее внимание для нанотехнологий в качестве базового строительного блока, что определяется многообразием их возможных применений - от средств адресной доставки лекарственных препаратов до новых композиционных материалов с уникальными свойствами. Фундаментальные работы, посвященные химии наноалмазов, в особенности детонационных наноалмазов и, в частности, посвященные модификации поверхности наноалмазов ионами металлов или комплексными фрагментами, содержащими ионы металлов, встречаются крайне редко.

Методом кондуктометрического титрования в сочетании с одновременным измерением электрофоретической подвижности частиц наноалмаза показано, что при взаимодействии стабильного гидрозоля поверхностно карбоксилированных монокристаллов детонационных наноалмазов ДНА-СООН с размером 5 нм [1] и водных растворов $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$, происходит обменная реакция между протонами поверхностных карбоксилатных групп ДНА-СООН и ионами Ln^{3+} . Точка эквивалентности соответствует связыванию иона Ln^{3+} с тремя карбоксилатными анионами ДНА-СООН. Разработан оригинальный синтетический подход к формированию детонационных карбоксилированных наноалмазов поверхностно модифицированных ионами лантаноидов с контролируемым содержанием, ДНА-СОО- $\{\text{Ln}\}$, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$, выделенных в твердом виде. Гибридный материал ДНА-СОО- $\{\text{Eu}\}$ демонстрирует фотолюминесценцию, обусловленную $f-f$ переходами иона Eu^{3+} .

1. A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova et al., Carbon 122 (2017) 737.

Благодарности: Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 18-29-19038) за финансовую поддержку исследования.

e-mail: fomina@igic.ras.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЕВРОПИЯ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЯ

Д.М. Мухамедшина,^a А.Е. Кемелбекова^b

a) Физико-технический институт, г. Алматы, Казахстан

б) Казахский Национальный исследовательский технический университет им. Сатпаева

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре [1]. Благодаря своим оптоэлектронным свойствам, ZnO пленки и структуры на их основе широко исследуются для применения в различных областях опто- и микроэлектроники, таких как прозрачно-проводящие покрытия солнечных элементов, антиотражающие покрытия, фотопринимающие и фотоизлучающие устройства, газовые сенсоры, варисторы и др. [2].

В последнее время отмечено значительное увеличение интереса к исследованию структуры, оптических и электрических свойств пленок на основе легированных пленок ZnO. Легирование различными элементами приводит к варьированию функциональных оптических и электрических свойств исходных пленок [3]. В частности, трехвалентные ионы редкоземельных металлов лантанидов (от церия до лютеция), изменяют оптические свойства исходной пленки, обуславливают люминесценцию в видимом диапазоне благодаря оптическим переходам [4].

Оптические и электрические характеристики ZnO пленок существенно зависят от способа их получения и легирования. При синтезе пленок на основе оксида цинка золь-гель методом появляется возможность управления оптическими и электрофизическими свойствами наноструктурированных тонких пленок. Наночастицы ZnO, легированные Eu, были синтезированы методом золь-геля. Из основных растворов ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.1 М), приготовленных в 10 мл метанола при перемешивании. К этому раствору добавляли 0.005 г Eu_2O_3 , перемешивали. Нелегированные наночастицы ZnO также синтезировали аналогичным образом, как описано выше, но без добавления Eu_2O_3 . Готовые растворы наносили на заранее очищенные образцы, методом центрифугирования, при 1800 об/мин, в течении 3–5 секунд. После нанесения слоя, ставили под ИК лучи на 2 минуты. Затем, отжигали в муфельной печи при 300 °С, 15 минут. Данным методом были получены пленки из 7 слоев, двух видов для сравнения.

Проводимые исследования ориентированы на изучение энергетической структуры новых материалов, особенностей дефектообразования в них и эффективности процессов конверсии излучения УФ и ИК-диапазонов в видимый свет.

Эти работы станут основой для создания нового поколения функциональных устройств для нанофотоники, оптоэлектроники, альтернативной энергетики и, в частности, солнечной энергетики.

1. Wu M.-S., Shin W.-C., Tsai W.-H. // J. Phys. D, Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 943.
2. Ozgür U., Hofstetter D., // Proceedings of the IEEE 2010. V. 98. № 7. P. 1255.
3. Khomchenko V. S. // Superlattices and Microstructures. 2007. V. 42. P. 94.
4. Мездрогина М. М., Еременко М. В., Голубенко С. М. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1155.

Благодарности: Выражаю огромную благодарность научному руководителю, кандидат физ.-мат. наук Мухамедшиной Д.М.

e-mail: a.kemelbekova@mail.ru

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca В КАТАЛИЗЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

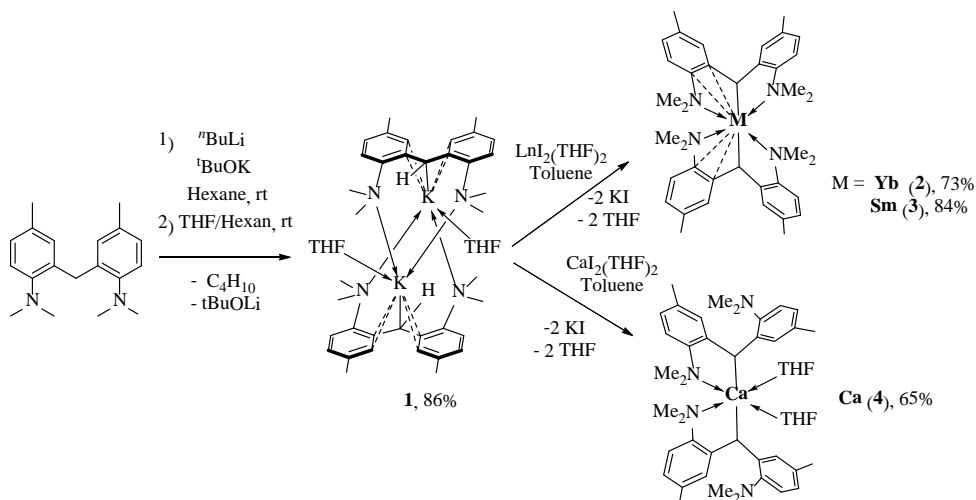
Д.О. Христоробов,^a Д.М. Любов,^a А.А. Трифионов^{a,б}

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

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

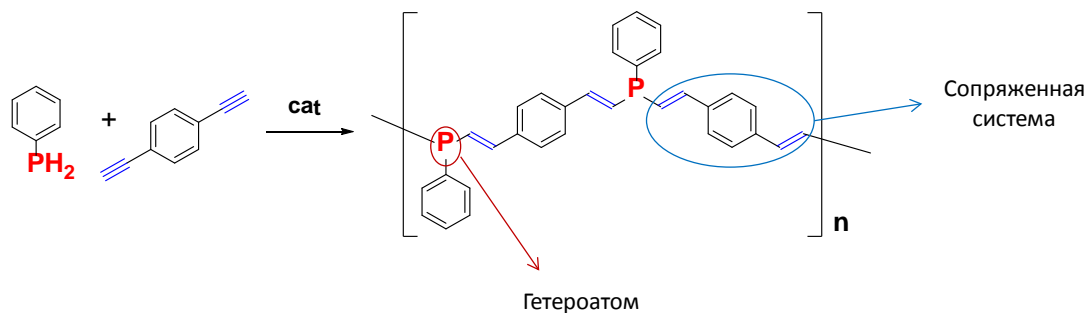
Интенсивные исследования химии алкильных производных редкоземельных металлов в степени окисления +3 последних двух десятилетий продемонстрировали высокий каталитический потенциал данных соединений в катализе широкого ряда превращений ненасыщенных субстратов: полимеризации олефинов и диенов, реакциях гидросилилирования, гидрофосфинирования и гидроаминирования алкенов. Однако их аналоги в степени окисления +2 до сих пор остаются малоизученными.

В нашем исследовании в качестве лиганда для синтеза бис(алкильных) производных двухвалентных Yb, Sm и Ca было предложено использовать бис(пара-толуидинил)метильный анион $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2-\text{CH}]^-\}$. Благодаря наличию в лигандной системе атомов азота аминогрупп, способных координироваться на атом металла, образуется координационно-жесткая “пинцетная” структура, позволяющая избегать перераспределения лигандов, образования мостиковых структур и повышает устойчивость образующихся металлокомплексов.



Полученные бис(алкильные) комплексы Yb(II), Sm(II) и Ca продемонстрировали высокую эффективность в ряде межмолекулярных реакций гидрофосфинирования, гидротииолирования, гидросилилирования, гидроаминирования алкенов и ацетиленов, позволяя получать продукты присоединения с высокой хемо- и регио-селективностью.

Полученные данные легли в основу нового синтетического метода синтеза функционализированных элементоорганических полимерных материалов, основанного на каталитических межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования диацетиленов первичным фосфином PhPH_2 , проходящих с образованием сопряженных фосфорсодержащих органических полимеров.



Продemonстрировано, что тонкие пленки фосфорсодержащих сопряженных полимеров демонстрируют фотолюминесцентные и полупроводниковые свойства.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 17-73-20262).

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

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ 3d, 4f КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Д.С. Ямбулатов,^a С.А. Николаевский,^a М.А. Кискин,^a И.В. Ананьев,^b Н.Н. Ефимов,^a
И.Л. Ерёменко^a

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

б) Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы, содержащие ионы 3d- и 4f-металлов в одном многоядерном остове, являются перспективными объектами для конструирования магнитных материалов. Выявление факторов, влияющих на физико-химические свойства соединений такого типа, является частью современной задачи координационной химии. В связи с этим свойства соединений с аналогичной структурой могут быть зависимы от изменения электронной структуры ионов 4f-металлов. Изучение рядов подобных соединений может позволить исследовать взаимосвязь «структура-свойство».

Был синтезирован и структурно охарактеризован в широком интервале температур (100–300 К) систематический ряд координационных соединений $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{R-Py})_2]$ (Piv = пивалатный анион; Py = пиридин; R = 2-фенил, 3-фенил, 4-фенил). Было показано, что полученные соединения проявляют свойства мономолекулярного магнита ниже 4 К при приложении внешнего магнитного поля постоянного тока. Для соединений $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-Ph-Py})_2]$ были оценены параметры τ_0 и $\Delta E_{\text{eff}} / k_B$, $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-8}$ с и $\Delta E_{\text{eff}} / k_B = 24$ К. Следует отметить, что изменение положения заместителя в цикле пиридина привело к заметному изменению нескольких геометрических параметров и, следовательно, оказало сильное влияние на результирующее магнитное поведение по причине сильной чувствительности магнитной анизотропии Co (II) к искажению его координационного многогранника.

e-mail: yambulatov@yandex.ru

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алексенский А.Е.	77	Далингер А.И.	2
Амброзевич С.А.	7	Даминова А.Г.	29
Ананьев И.В.	81	Данилович Д.П.	77
Аносов А.А.	18	Дацкевич Н.П.	7
Арсланов В.В.	23	Дёмкин А.Г.	19
Асландуков А.Н.	41	Доброходов М.Д.	5
Ахмадеев Б.С.	4	Доброхотова Ж.В.	53, 76
Бабешкин К.А.	15	Довженко А.П.	27
Багров Е.В.	72	Долженко В.Д.	45
Балашова Т.В.	43	Елистратова Ю.Г.	4
Баранов Е.В.	72	Еременко И.Л.	15, 76, 77, 81
Баширов Д.А.	19	Ефимов Н.Н.	15, 53, 81
Беззубов С.И.	11	Жигулин Г.Ю.	66
Белоусов Ю.А.	8, 11, 35	Забродина Г.С.	66
Билялова А.А.	45	Заиров Р.Р.	27
Борисова Н.Е.	37, 39	Иванов А.В.	37, 39
Бочкарев М.Н.	1, 43, 49, 57, 67, 72	Ивин М.Н.	57
Брылев К.А.	4	Ильичев В.А.	49, 67
Булгаков Р.Г.	13	Илюхин А.Б.	53, 76
Бурлов А.С.	9	Каткова М.А.	66
Бушмаринов И.С.	9	Кендин М.П.	18
Вараксина Е.Н.	5, 7	Кемелбекова А.Е.	78
Вацадзе С.З.	2	Киракосян А.Г.	21
Вашенко А.А.	41	Кисель А.А.	47
Виноградов А.А.	5	Кискин М.А.	8, 15, 81
Волошина А.Д.	29	Коваленко А.Д.	9
Вуль А.Я.	77	Ковылина Т.А.	68
Галимов Д.И.	13	Кожевникова В.Ю.	51
Гашигуллин Р.А.	18	Кольбалов Д.С.	19
Гильманова Д.Г.	29	Комаров П.Д.	5
Гитлина А.Ю.	31	Конченко С.Н.	19, 25
Гончаренко В.Е.	11, 35	Коротеев П.С.	53
Горбунова Ю.Г.	3, 21, 23	Коршунов В.А.	7
Горячий Д.О.	41	Кошелев Д.С.	55
Грачева Е.В.	31	Кудинова Д.С.	23
Гребнюк Д.И.	18	Кукинов А.А.	57
Губайдуллин А.Т.	4	Лапшин И.В.	33
Гурина Г.А.	47	Лебедев М.С.	16

Линникова О.А.	59	Силантьева Л.И.	49, 67
Лукина Д.А.	61	Синица Д.К.	25
Лунёв А.М.	35	Скатова А.А.	61
Луценко И.А.	15	Скворцов Г.Г.	68
Лысенко К.А.	5, 8, 64, 76	Соколов М.Н.	4
Любов Д.М.	47, 74, 79	Старикова А.А.	43
Максимовский Е.А.	16	Сумянова Ц.Б.	39
Мартынов А.Г.	21 , 23	Сухих Т.С.	19, 25
Мартынова И.А.	18	Тайдаков И.В.	5, 7, 8, 11, 35
Медведько А.В.	2, 55	Толпыгин А.О.	59
Минин В.В.	53	Трифонов А.А.	33, 37, 59, 62, 64, 68, 74, 79
Миняев М.Е.	5	Трофимова О.Ю.	70
Миронова О.А.	25	Труфанов А.Н.	57
Мустафина А.Р.	4 , 27, 29	Уточникова В.В.	2, 9 , 41, 51, 55
Мухамедшина Д.М.	78	Фагин А.А.	72
Мухаметшина А.Р.	29	Федоренко С.В.	29
Низамеев И.Р.	4, 29	Федюшкин И.Л.	61
Николаева А.А.	18	Фомина И.Г.	76 , 77
Николаевский С.А.	81	Фукин Г.К.	43
Нифантьев И.Э.	5	Харчева А.В.	37
Орлова А.В.	51	Хистяева В.В.	31
Павлов А.А.	9	Холин К.В.	29
Пацаева С.В.	37	Христолюбов Д.О.	79
Петров К.А.	29	Цельх Л.О.	51
Пискунов А.В.	70	Цивадзе А.Ю.	21
Подьячев С.Н.	27	Цымбаренко Д.М.	18 , 55
Половкова М.А.	21	Черкасов А.В.	68
Полякова С.К.	43	Чикинева Т.Ю.	55
Пунтус Л.Н.	5	Чураков А.В.	5
Пушкаревский Н.А.	25	Швидченко А.В.	77
Радькова Н.Ю.	62 , 64	Шевченко А.А.	18
Редкоп Е.В.	76	Шестопалов М.А.	29
Рогожин А.Ф.	49, 67	Шокуров А.В.	23
Ройтерштейн Д.М.	5	Юдина Е.Б.	77
Румянцев Р.В.	43, 68	Якупова С.М.	13
Рябинина В.А.	66	Ямбулатов Д.С.	81
Сапунова А.С.	29		
Селектор С.Л.	23		
Сидоров А.А.	15	Fayoumi A.	74
Сидорук А.В.	35	Murugesu M.	21