



# **РДРЗ-2026**

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

**с международным участием**

**«IX РОССИЙСКИЙ ДЕНЬ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ»**

**Сборник тезисов**

Нижний Новгород, 11–13 марта 2026

Тезисы Всероссийской конференции «IX Российский день редких земель»

Нижний Новгород: ИМХ РАН, 2026, 97 с.

Традиционно «Российский день редких земель» собирает ведущих ученых в области редкоземельных металлов со всей России. Ранее встречи проходили в Нижнем Новгороде (ИМХ РАН, 2015, 2016, 2019 и 2024 гг.), Новосибирске (ИНХ СО РАН, 2017 и 2020 г.), Москве (ИНЭОС РАН, 2018 г.), Казани (ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН, 2022 г.). Идея проведения данной конференции принадлежит одному из основоположников элементоорганической химии РЗМ в России – профессору, д.х.н. М.Н. Бочкареву, приоритетом которого на протяжении всей творческой научной жизни была и остается химия РЗМ.

Научная программа конференции охватывает все важнейшие аспекты и общемировые тенденции в химии редкоземельных металлов (РЗМ), включая органические, неорганические, координационные и гибридные производные, а также неорганические материалы на основе РЗМ.

## **ОРГАНИЗАТОРЫ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российская академия наук

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

### **ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ**

Федюшкин И.Л., академик РАН (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

### **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:**

Еременко И.Л., академик РАН (ИОНХ РАН, Москва)

Трифонов А.А., член-корр. РАН (ИНЭОС РАН, Москва)

Горбунова Ю.Г., академик РАН (ИОНХ РАН, Москва)

Бочкарев М.Н., д.х.н., проф. (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

Конченко С.Н., д.х.н., проф. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Мустафина А.Р., д.х.н. (ИОФХ РАН, Казань)

Любов Д.М., к.х.н. (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

Балашова Т.В., к.х.н. (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

## **ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ**

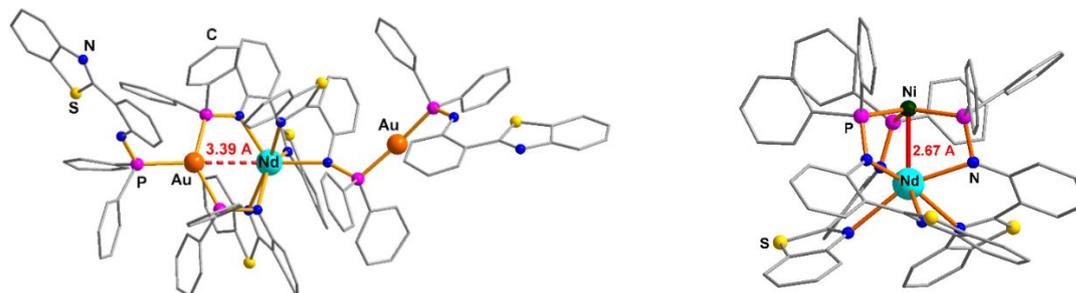
## Синтез гетеро-f/d-металлических комплексов с P,N-донорными лигандами

С.Н. Конченко, Е.К. Пылова

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

Одной из плодотворных концепций синтеза гетерометаллических соединений, сочетающих ранние и поздние переходные металлы, является «сборка» их с помощью лигандов, имеющих донорные атомы разной жёсткости – фосфор (мягкое основание) и азот (жёсткое основание). Простейшие из таких лигандов – фосфамиды  $Ar_2P-NHAr$  – успешно использовались для создания биметаллических комплексов с сочетанием металлов M/Co (M = Ti, Zr, Hf, Nb Ta), Zr/Pt, V/Fe, U/Co и др. В этих комплексах реализуются связи металл-металл разной кратности, они демонстрируют интересные химические свойства и каталитическую активность [1-3].

Логичным развитием концепции «ранние-поздние» стала серия работ, в которых в качестве ранних переходных металлов берутся металлы 3 группы. Первыми были получены комплексы  $Y/M^{late}$  и  $Lu/M^{late}$  ( $M^{late} = Pd, Pt$ ) без связи металл-металл [4, 5], однако дизайн новых лигандных систем и подбор благоприятных сочетаний металлов привели к серии соединений, в которых присутствует дативное взаимодействие  $M^{late} \rightarrow Ln$  [6, 7], а в случае актиноидов – кратные связи  $M^{late}-An$  ( $An = U, Th$ ) [8, 9].



**Рис. 1.** Структура комплексов  $[NdAu_2(PhPN^{pbt})_5]$  (слева) и  $[NdNi(PhPN^{pbt})_3]$  (справа).

В докладе будет дан обзор свежих работ по химии металл-металл связанных соединений типа  $M^{late}-M^{early}$  ( $M^{early} = Ln, An$ ) и представлены наши первые результаты в этом направлении (см. примеры на Рис. 1).

- [1] P. Buchwalter, J. Rosé and P. Braunstein, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 28.
- [2] P.C. Abhyankar, C.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202416100.
- [3] B.G. Cooper, J.W. Napoline, C.M. Thomas, *Catal. Rev.*, **2012**, 54, 1, 2012.
- [4] F. Völcker, F.M. Mück, K.D. Vogiatzis, et al., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11761.
- [5] F. Völcker, P.W. Roesky, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 9429.
- [6] Xiuyan He, Xiaowei Pan, Chunyan Xiong, et al., *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 8155.
- [7] Xiuyan He, Changjiang Wu, Dongjing Hong, et al., *Chem. Commun.*, **2026**, 62, 3807.
- [8] Kang Liu, Yan Guo, Jing Zhao, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, e202516858.
- [9] Weiming Sheng, T. Rajeshkumar, Yue Zhao, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 18, 12790.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 25-13-00199).  
e-mail: [konch@niic.nsc.ru](mailto:konch@niic.nsc.ru)

## На грани возможного: трис(полифенилциклопентадиенильные) комплексы лантанидов

Ройтерштейн Д.М.<sup>а,б</sup>, Бардонов Д.А.<sup>а,б</sup>, Дегтярева С.С.<sup>а,б</sup>

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

б) *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»*

Циклопентадиенильные лиганды – наиболее распространённые в химии лантанидорганических соединений (ЛОС) с момента открытия трис(циклопентадиенильных) комплексов  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  более семидесяти лет назад. Значительный интерес представляют ЛОС, содержащие полиарилзамещённые циклопентадиенильные лиганды, в частности ди-, три-, тетра- и пентафенилциклопентадиенильные. Введение фенильных заместителей приводит к формированию объёмных лигандов с уникальными электронными свойствами: фенильный заместитель выступает скорее акцептором электронной плотности, чем донором, что особенно значимо в условиях существенно ионного характера связи Ln - Cp. Кроме того, арилзамещённые циклопентадиенильные лиганды способны обеспечивать выдающиеся фотофизические характеристики ЛОС, играя роль лиганда-антенны.

Проведено систематическое изучение трис(дифенилциклопентадиенильных) комплексов лантанидов на примере синтезированных ат-комплексов  $[\text{Cp}^{\text{Ph}_2}_3\text{LnCl}]^- [\text{Li}(\text{THF})_n]^+$  Ln = La, n=3; Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, n=4, (**Ln1**) а также нейтральных комплексов типа  $[\text{Cp}^{\text{Ph}_2}_3\text{Ln}]$  Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb (**Ln2**), будут обсуждены их строение и фотофизические свойства.

Впервые осуществлён синтез трис(трифенилциклопентадиенильных) комплексов лантанидов, демонстрирующий принципиальную возможность одновременной координации трёх чрезвычайно объёмных циклопентадиенильных лигандов с катионом лантанида (схема 1). Ранее предполагалось, что присутствие трёх фенильных групп делает лиганд  $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}$  слишком громоздким для размещения трёх таких лигандов в координационной сфере иона лантанида. [1]

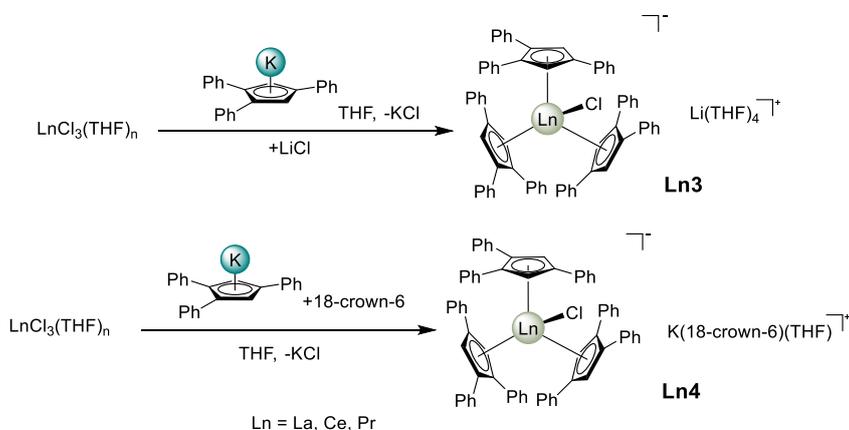


Схема 1.

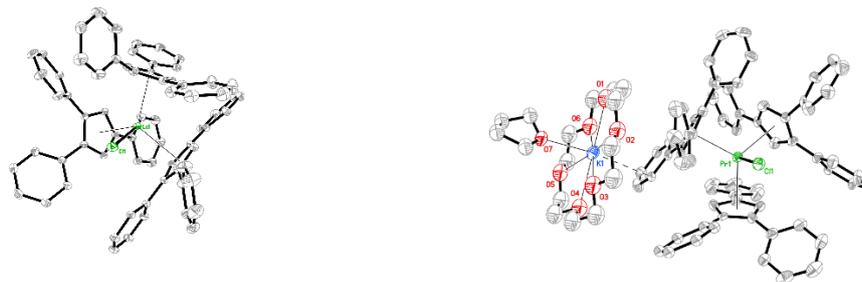


Рисунок 1. Структура комплексного аниона в **La3** (слева) и общий вид **Pr4** (справа).

Сильное кристаллическое поле, создаваемое тремя трифенилциклопентадиенильными лигандами, и возможность контролируемого удлинения связей Ln–C за счёт введения арильных заместителей позволяют целенаправленно влиять на положение 4f–5d-конфигураций иона лантанида

В докладе будут обсуждены синтез, исследование строения и фотофизических свойств трис(трифенилциклопентадиенильных) комплексов лантана, церия и празеодима.

Полученные результаты открывают новые перспективы в дизайне люминесцентных материалов на основе комплексов лантанидов с полиарилциклопентадиенильными лигандами и демонстрируют возможность тонкой настройки оптических свойств таких комплексов варьированием числа арильных заместителей в циклопентадиенильном лиганде и типа противоиона в *ate*- комплексах.

1. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov, A.A., Lyssenko K.A., Minyaev M.E., Dobrokhodov M.D., Taidakov, I.V., Varaksina, E.A., Churakov, A.V., Nifant'ev, I.E. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10199–10213.
2. Puntus L.N., Bardonov D.A., Varaksina E.A., Taydakov, I.V., Roitershtein D.M., Nifant'ev I.E., Lyssenko K.A., *Mend. Comm.*, **2024**, 34, 325–328.
3. Puntus L.N., Varaksina E. A., Bardonov D.A., Minyaev M. E., Lyssenko K.A., Chernenkiy T.A., Taydakov I.V., Nifant'ev I.E., Roitershtein D.M. *Optical Materials*, **2025**, 160, 116734.
4. Bardonov D.A., Degtyareva S.S., Lyssenko K.A., Nifant'ev I.E., Minyaev M.E., Roitershtein D.M., *Inorg. Chim. Acta*, **2026**, 590, 122962

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00312-П.

**e-mail:** roiter@yandex.ru

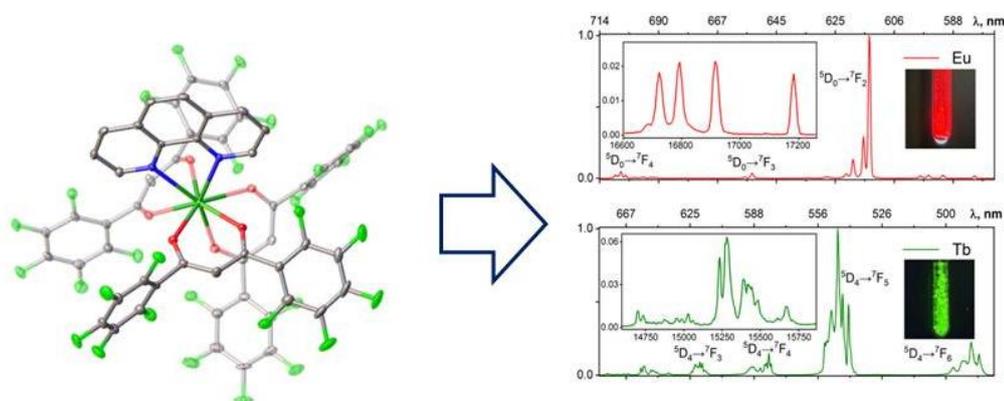
## Фторированные люминесцентные комплексы лантаноидов: всегда ли чем больше атомов фтора, тем лучше?

И.В. Тайдаков,<sup>a</sup> В.М. Коршунов,<sup>a</sup> А.В. Цориева,<sup>a</sup> Т.С. Станкевич,<sup>a,б</sup> А.И. Ферулёв,<sup>a</sup>  
В.Е. Гончаренко<sup>a,в</sup>

а) Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 119331, Москва, Ленинский проспект, 53

б) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119331, Москва, Ленинский проспект, 47

в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, 101000, Москва, Мясницкая улица, 20.



Дикетоны, содержащие фторированные заместители, являются весьма популярными лигандами в синтезе люминесцентных координационных соединений лантаноидов. Такие комплексы, как правило, обладают рядом практически значимых свойств, таких, как хорошая растворимость, относительно высокая летучесть в вакууме, термостабильность, высокие квантовые выходы люминесценции. В литературе существует устойчивое мнение, что введение большого количества атомов фтора в молекулу комплекса всегда должно положительно влиять на его люминесцентные характеристики, в основном, за счет подавления процессов безызлучательной релаксации.

В докладе будет подробно рассмотрен синтез, структура и фотофизические свойства ряда координационных соединений лантаноидов с ранее неизвестными высокофторированными дикетонами ароматического ряда, и представлены результаты систематического исследования их люминесцентных свойств, выявившие новые закономерности влияния степени фторирования лигандов на эффективность процессов передачи энергии в таких системах.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 25-13-00399

**e-mail:** taidakov@gmail.com

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ДИЗАЙНУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Любов Д.М.,<sup>1,2</sup> Закария Х.,<sup>2</sup> Ермолин И.Д.,<sup>2</sup> Селихов А.Н.,<sup>1,2</sup> Вологжанина А.В.,<sup>1</sup>  
Трифонов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
 г. Москва, Россия*

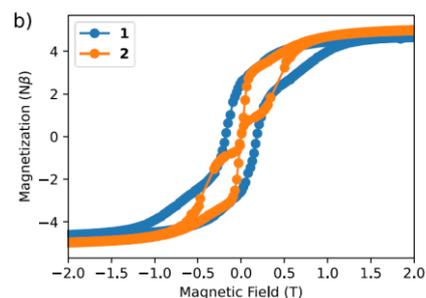
<sup>2</sup> *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
 г. Нижний Новгород, Россия*

[trif@iomc.ras.ru](mailto:trif@iomc.ras.ru)

Предложены подходы к дизайну и синтезированы новые классы соединений Ln<sup>3+</sup>, демонстрирующих поведение истинных молекулярных магнитов (SMM).

По реакциям Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> с 3,6-ди-трет-бутил-1,8-бис(фенилэтинил)-9Н-карбазолом получены первые биядерные комплексы [(μ<sup>2</sup>-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>;κ<sup>2</sup>-N,C-Pn)Ln<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>] (Ln = Y, Dy, Er), в которых два катиона Ln<sup>3+</sup> связаны с гексаанионным бис(карбазолил)добензопенталеновым фрагментом. Последний является результатом серии внутримолекулярных активаций *орто*-СН связей обоих фенильных колец этинильных фрагментов и межмолекулярной димеризации бис(арил)-карбазолидных соединений путём внедрения связи Ln–C<sub>Ar</sub> по тройной связи С≡С. Комплексы Dy<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в нулевом поле. Для комплекса Dy<sup>3+</sup> величина эффективного энергетического барьера составила ΔU = 689±13 см<sup>-1</sup>.

Синтезированы комплексы Dy<sup>3+</sup> с триподальным трис(арил)алкоксидным лигандом (Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>. Моноядерный комплекс [κ<sup>3</sup>-O,N,N-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CO]DyCl<sub>2</sub>(THF) (**1**) имеет искаженную октаэдрическую геометрию, тогда как его реакция с дикалийдикарболлидом K<sub>2</sub>[7,8-Me<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>] дает гетеробиметаллический координационный полимер {[K(μ-Cl)Dy(κ<sup>3</sup>-O,N,N-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CO)(μ-2,3-Me<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)]·0,5THF}<sub>n</sub> (**2**·0,5THF), отличающийся слоистой структурой. Оба соединения проявляют свойства истинных мономолекулярных магнитов (SMM) с эффективными барьерами 1142 К для **1** и 133 К для **2**. Расчеты *ab initio* показывают, что **1** релаксирует через третий возбужденный дублет Крамерса (КД), тогда как **2**, вероятно, релаксирует через второй КД.



Синтезированы смешанно-лигандные сэндвичевые комплексы TPPLnCr\* (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er), координированные 5,10,15,20-тетрафенилпорфирилатным (TPP) и пентаметилциклопентадиенильным (Cr\*) лигандами. Соединения имеют линейную структуру с углами Cr\*<sub>Centr</sub>-Ln-TPP<sub>Centr</sub>, близкими к 180°. TPPLnCr\* устойчивы в аэробных условиях и сублимируются в вакууме без разложения (>290°C, ~5·10<sup>-2</sup> Торр). Соединения Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> проявляют свойства индуцированных полем мономолекулярных магнитов (SMM).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00275.

## Рентгенолюминесценция координационных соединений европия

Имин Инь,<sup>а</sup> Иван Ф.Ханбеков,<sup>б</sup> Валентина В. Уточникова<sup>в</sup>

а) Факультет наук о материалах, МГУ-ППИ

б) ООО Химмед

в) Центр передовых исследований НИУ ВШЭ

Координационные соединения европия с карбоксилатными лигандами представляют собой перспективный класс материалов для создания новых сцинтилляционных детекторов. Проблема разработки эффективных сцинтилляторов, способных преобразовывать ионизирующее излучение в видимый свет, остается фундаментальной задачей современного материаловедения. Традиционное разделение материалов на высокоэффективные, но сложные в производстве неорганические кристаллы и технологичные, но малоэффективные органические соединения создает концептуальный разрыв, который призваны преодолеть металл-органические координационные полимеры на основе лантанидов. Высокий атомный номер ионов  $\text{Eu}^{3+}$  обеспечивает эффективное поглощение рентгеновского излучения, а вариабельность органических линкеров открывает возможности для управления переносом энергии.

В настоящей работе проведено систематическое исследование комплексов европия(III) с три- и тетракарбоксибензойными кислотами в присутствии 1,10-фенантролина и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина. Все соединения проявляют интенсивную красную фотолюминесценцию, соответствующую переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ), что свидетельствует об эффективном переносе энергии от лигандов к иону.

Изучение катодо- и рентгенолюминесценции показало различие поведения материалов под воздействием этих видов высокоэнергетического излучения. Катодолюминесценция характеризуется низкой интенсивностью и выраженной нестабильностью во времени: под действием электронного пучка наблюдается быстрая радиационная и термическая деградация. При рентгеновском возбуждении все соединения демонстрируют интенсивную люминесценцию с ярко выраженной линейной зависимостью интенсивности как от напряжения на рентгеновской трубке, так и от анодного тока, что делает их перспективными в дозиметрических приложениях и системах радиационного мониторинга. Принципиально важным результатом является обнаруженная высокая радиационная устойчивость. Комплексы сохраняют до 97% интенсивности люминесценции при импульсном облучении и до 99.6% – при непрерывном. Мы объясняем наблюдаемую стабильность формированием жесткой координационной сетки с эффективным рассеянием энергии возбуждения.

Совокупность полученных данных позволяет рассматривать исследованные комплексы европия как материалы, сочетающие высокую эффективность, радиационную стабильность и относительную простоту синтеза.

**e-mail:** Valentina@Utochnikova.ru

## Редкоземельные элементы как модификаторы свойств тетрапирролов для фотодинамической терапии и диагностики

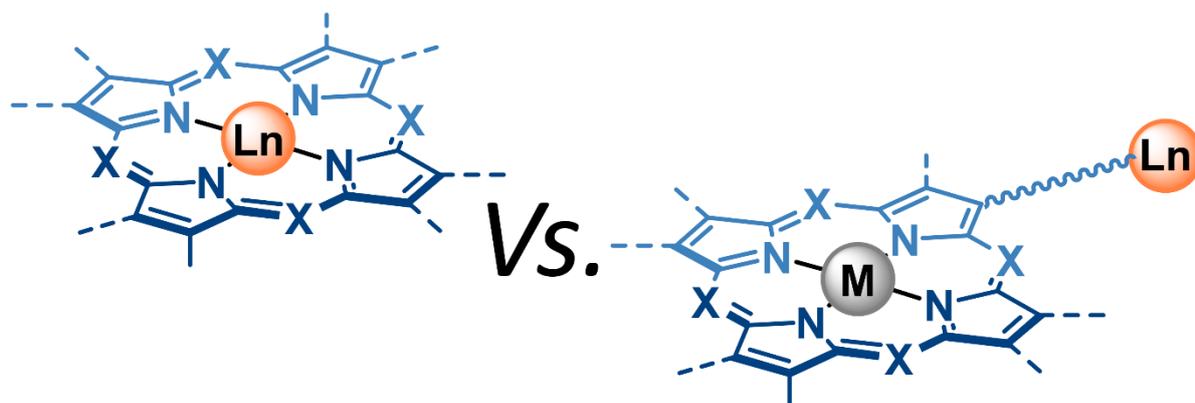
Ю.Г. Горбунова<sup>а,б</sup>

а) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация*

б) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация*

Фотодинамическая терапия с применением тетрапиррольных фотосенсибилизаторов – перспективный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на избирательном накоплении тетрапирролов в опухолевых тканях и их способности под действием света генерировать синглетный кислород и прочие цитотоксичные активные формы кислорода (АФК).

В данном докладе будут рассмотрены современные стратегии управления фото-биологическими свойствами тетрапирролов, включающие супрамолекулярную сборку фотосенсибилизаторов, оказывающую критическое влияние на механизмы релаксации их возбужденных состояний и способность к генерации различных типов АФК для реализации различных маршрутов фотодинамической терапии [1,2]. Также будут рассмотрены подходы к созданию мультимодальных агентов для терапии и магнитной или флуоресцентной диагностики, заключающиеся в использовании макрогетероциклических комплексов с лантанидами, а также тетрапиррольных фотосенсибилизаторов, конъюгированных с координационными соединениями лантанидов и ур-конверсионными наночастицами.



**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00479.

**e-mail:** yulia@igic.ras.ru

Литература:

- 1 D. A. Bunin, R. A. Akasov, A. G. Martynov, M. P. Stepanova, S. V Monich, A. Y. Tsivadze and Y. G. Gorbunova, *J. Med. Chem.*, **2025**, 68, 658–673.
- 2 D. A. Bunin, A. G. Martynov, E. K. Urodkova, A. Y. Tsivadze and Y. G. Gorbunova, *Opt. Mater.*, **2026**, 172, 117831.

## Комплексы тербия и европия на основе биспидина: интеграция гомогенного катализа, люминесцентной термометрии и функции «супрамолекулярного журналиста» в единой молекулярной системе

А.В. Орлова,<sup>a</sup> В.Ю. Кожевникова,<sup>a</sup> А.И. Далингер,<sup>b</sup> Л.О. Целых,<sup>a</sup> С.З. Вацадзе,<sup>\*,b</sup>  
В.В. Уточникова.<sup>a</sup>

*a) МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

*б) ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*Операндо-исследования механизмов органических и элементоорганических реакций являются актуальным современным трендом в молекулярном катализе. Оснатив органокатализатор функциональным фрагментом, способным проявлять свойство «репортёра» – то есть, менять регистрируемое значение спектрального отклика в зависимости от протекания реакции – можно ожидать выхода на новый уровень изучения химических процессов.*

Редкоземельные комплексы широко применяются как в люминесцентной термометрии, так и в катализе, однако их интеграция в единую функциональную систему остаётся серьёзной научной задачей. Традиционно люминесцентные термометры и катализаторы реализуются как отдельные компоненты в композитных материалах, что приводит к ограничениям: низкому пространственному разрешению, замедленной диффузии и медленному отклику в рабочих условиях. Гомогенный катализ обладает рядом преимуществ — высокой селективностью, равномерным распределением активных центров и возможностью молекулярного контроля механизма реакции. Однако интеграция люминесцентной термометрии в гомогенные каталитические системы практически не исследована, особенно для соединений лантанидов, что связано со сложностью проектирования координационных соединений, сохраняющих одновременно каталитическую активность и интенсивную люминесценцию в условиях реакции.

В предлагаемой к обсуждению новой работе [1] мы сделали гибрид из катализатора и новой репортёрной группы – на этот раз использовали люминесцентные комплексы РЗЭ. Синтезированы и всесторонне изучены люминесцентные комплексы тербия(III) и европия(III) с модифицированным биспидиновым лигандом, конъюгированным с бензойной кислотой через 1,2,3-триазольный линкер. Полученные соединения демонстрируют уникальную *тройную функциональность*: они выступают в роли гомогенных катализаторов реакции Михаэля, осуществляют функцию «репортёра» и служат ратиометрическими люминесцентными термометрами в рабочей среде.

Комплексы лантанидов ( $\text{Ln1} = \text{Ln}(\text{L})(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) получены взаимодействием водных растворов лиганда с гидроксидами лантанидов. Оптимизация соотношения европия/тербий (10:90) позволила достичь сбалансированной эмиссии обоих ионов при сохранении высокого квантового выхода (37%). Для доказательства каталитической активности выбрана модельная реакция Михаэля между диэтилмалонатом (5 экв.) и  $\beta$ -нитростиролом (1 экв.) в этаноле при комнатной температуре. В присутствии 20 мол.%

катализатора TbEu1 за 24 ч достигнута конверсия  $\beta$ -нитростирола >95% с выходом целевого продукта 63% (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР). Критически важно, что ни свободный лиганд HL, ни неорганические соли лантанидов по отдельности не катализируют реакцию, что подтверждает синергетический характер каталитического центра.

Смешаннометаллический комплекс  $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})(\text{L})(\text{TFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  проявляет яркую характерную эмиссию с квантовым выходом 37% при возбуждении через «антенну» лиганда ( $\lambda_{\text{ex}} = 280$  нм). В присутствии реагентов как абсолютная, так и относительная (LIR) интенсивность ионов Tb и Eu значительно меняются:  $\beta$ -нитростирол поглощает в области 280–350 нм, вызывая тушение, в то время как диэтилмалонат несколько повышает интенсивность (Рис.1).

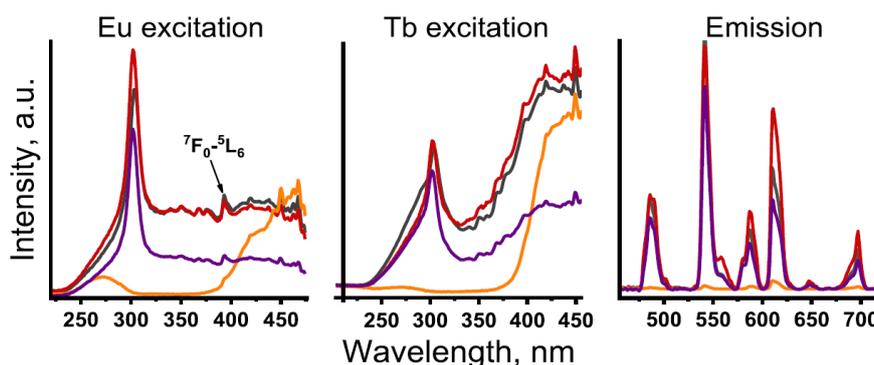


Рис. 1. Спектры люминесценции TbEu1 (чёрный), и его смесей с ДЭМ (красный), нитростиролом (оранжевый), продуктом (фиолетовый).

В то же время, время жизни ионов европия ( $\tau_{\text{Eu}}$ ) остаётся стабильным в различных химических средах (чистый раствор, в присутствии реагентов и продукта), что делает его оптимальным параметром для термометрии. Зависимость  $\tau_{\text{Eu}}$  от температуры в диапазоне 25–60 °C позволила рассчитать относительную чувствительность  $S_T = 1,7\%/^{\circ}\text{C}$  и температурное разрешение  $\delta T < 0,7$  °C. После 24-часовой каталитической реакции комплекс сохраняет структурную целостность (подтверждено ИК-спектроскопией) и люминесцентные свойства, позволяя в реальном времени контролировать температуру реакционной смеси без её остановки.

Полученные результаты представляют собой принципиально новый подход к разработке «умных» каталитических систем с возможностью неинвазивного мониторинга температурных условий и спектрального мониторинга состава реакционной смеси непосредственно в ходе химических превращений и самодиагностики рабочих параметров, что особенно перспективно для микрореакторов, фармацевтического синтеза и процессов с жёсткими требованиями к температурному контролю.

1. Orlova A.V., Kozhevnikova V.Yu., Dalinger A.I., Tcelykh L.O., Guo Zh., Zhu Ya., Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V. *Molecular Catalysis*, **2026**, 591, 115660.

**Благодарности:** авторы благодарят РФФ (грант № 23-73-00122).

**e-mail:** [vatsadze@ioc.ac.ru](mailto:vatsadze@ioc.ac.ru)

## **ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ**

## Особенности структурной химии селенитов редкоземельных элементов

С.М. Аксенов,<sup>а</sup> Д.О. Чаркин<sup>а,б</sup>

а) ФИЦ Кольский научный центр РАН

б) Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова

Селениты ( $\text{SeO}_3$ )<sup>2-</sup> и гидроселениты ( $\text{HSeO}_3$ )<sup>-</sup> представляют собой важный класс неорганических соединений, характеризующийся значительным структурным разнообразием и широким спектром функциональных свойств, включая нелинейно-оптические, люминесцентные и магнитные [1–5]. Структурная сложность данных соединений обусловлена уникальным строением тригональных  $\text{SeO}_3E$ -пирамид ( $E$  – неподеленная электронная пара), которые могут образовывать различные связи с катионами металлов, разнообразные водородные связи и другие структурные полиатомные фрагменты и крупные кластеры. Кроме того, стереохимическая активность неподеленной электронной пары играет ключевую роль в определении геометрии этих соединений, приводя к нецентросимметричным структурам, которые часто необходимы для проявления нелинейно-оптических свойств. Такая структурная гибкость делает селениты и гидроселениты химически и кристаллографически сходными с сульфитами ( $\text{SO}_3$ )<sup>2-</sup> и в меньшей степени с теллуритами ( $\text{TeO}_3$ )<sup>2-</sup>, хотя последние часто проявляют более сильные эффекты неподеленной пары из-за большего размера и высокой поляризуемости  $\text{Te}^{4+}$  [6]. Структурные различия между селенитами и теллуритами связаны, во-первых, с более высокой степенью полимеризации теллуритов за счет проявления более высоких координационных чисел, во-вторых, с практическим отсутствием у теллуритов протонированных форм анионов (теллуристая кислота существенно слабее селенистой), в-третьих, с возможностью сочетания  $\text{Te}^{4+}$  со способными окисляться анионами, редокс-несовместимыми с  $\text{Se}^{4+}$ .

Селениты редкоземельных элементов (лантанидов, а также иттрия и скандия), привлекают интерес благодаря своим уникальным оптическим и магнитным свойствам, которые связаны с особенностями координации катионов  $\text{Ln}^{3+}$  (с высокими координационными числами) и структурного многообразия селенит-анионов и их частично протонированных форм [1–3]. Кроме того, благодаря «разрыхляющей» роли стереохимически активной неподеленной пары электронов  $\text{Se}^{4+}$ , кристаллические структуры селенитов редкоземельных элементов часто содержат каналы или полости. Внедрение в них дополнительных катионов (щелочных, щелочноземельных или переходных металлов), анионов (гидроксила, галогенидов, сульфатов или селенатов) или молекул воды еще более разнообразит структурную химию этих соединений, приводя к образованию сложных модулярных структур и различных политипов [7,8].

Следует отметить, что очень плавное изменение как размера, так и характера связей  $\text{Ln}^{3+}$  катионов с координирующими лигандами при переходе от  $\text{La}^{3+}$  к  $\text{Lu}^{3+}$  позволяет очень точно определять «кристаллохимические границы» различных структурных типов, полиморфных переходов и других структурно связанных кристаллохимических аспектов [1–3]. Дентатность селенит-анионов ( $\text{SeO}_3$ )<sup>2-</sup> играет ключевую роль в

определении структурного разнообразия и функциональных свойств селенитов [3,9]. В отличие от простых монодентатных или бидентатных лигандов, селенит-анионы проявляют разнообразие координационного окружения в зависимости от стерических и электронных ограничений, налагаемых катионами металлов и водородными связями.

Моно-, би- и полидентатные лиганды обычно наблюдаются в структурах с высокими координационными числами металл-кислород (особенно в соединениях с катионами  $Ln^{3+}$ ). В частности, в кристаллической структуре  $Er(SeO_3)Cl$  [10], а также в родственных соединениях, катион  $Er^{3+}$  координирован двумя анионами  $Cl^-$ , тремя монодентатными ( $\kappa^1-O$ ) селенитными лигандами (где только один атом кислорода  $SeO_3^{2-}$  группы связан с ионом металла) и одним бидентатным хелатным ( $\kappa^2-O,O'$ ) селенитным лигандом (где два атома кислорода одной и той же  $SeO_3^{2-}$  группы связаны с одним центральным атомом металла). Бидентатное мостиковое связывание ( $\mu_2-\kappa^1:\kappa^1-O,O'$ ), когда два атома кислорода одной  $SeO_3^{2-}$  группы связываются с двумя различными атомами металлов, образуя мостики, наблюдается в кристаллических структурах  $Ln(SeO_3)(HSeO_3)\cdot 2H_2O$  [3,7] и  $Nd_2(^{51}V_2O_4)(SeO_3)_4\cdot H_2O$  [11].

Таким образом, координационное окружение  $Ln^{3+}$  катионов и дентатность селенитных лигандов вместе определяют структурную химию селенитов редкоземельных элементов, влияя на их размерность (цепи, слои, каркасы) и функциональные свойства. Следует отметить, что данные особенности справедливы и для селенитов  $5f$ -элементов, которые также обладают широким разнообразием структурных мотивов, во многом определяемых координационным окружением  $5f$ -элементов [9]. Очевидно, наибольшие аналогии наблюдаются между соединениями РЗЭ и тех актинидов, для которых степени окисления +3 и +4, наиболее характерные для лантанидов, редокс-совместимы с селенит- и теллуриг-анионами.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках темы Госзадания № 122011300125-2.

**e-mail:** aks.crys@gmail.com

**Литература:**

1. S.M. Aksenov, *Struct. Chem.* **2026**, 37, 47.
2. M.S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2005, 35, 45.
3. T. Schleid, J. Wontcheu, *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, 45.
4. Z. Bai, K.M. Ok, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 490, 215212.
5. P.-F. Li, C.-L. Hu, J.-G. Mao, F. Kong, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 517, 216000.
6. A.G. Christy, S.J. Mills, A.R. Kampf, *Mineral. Mag.* **2016**, 80, 415.
7. A.F. Murtazoev, P.S. Berdonosov, S.M. Aksenov et al., *Acta Crystallogr. B.* **2023**, 79, 176.
8. S.M. Aksenov, D.O. Charkin, A.M. Banaru et al., *J. Struct. Chem.* **2023**, 64, 1797.
9. S.V. Krivovichev, *Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts*, Oxford University Press, 2009.
10. M.S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B.* **2002**, 57, 1414.
11. P.-X. Li, S.Y. Zhang, J.-G. Mao, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11560.

## Двухфотонная апконверсия лантаноидных металл-органических координационных полимеров с конформационно подвижным тетракарбоксилатным лигандом

А.С. Потапов,<sup>a</sup> С. Юй,<sup>b</sup> В.А. Миличко,<sup>b</sup> В.П. Федин<sup>a</sup>

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

б) *Даляньский политехнический университет, г. Далянь, Китай*

в) *Новый университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан*

Синтезирована серия би- и триметаллических слоистых металл-органических координационных полимеров (МОКП)  $[\text{Yb}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , где  $\text{H}_4\text{L}$  – 5,5'-(2,6-пиридиндиилбис(окси))диизофталева кислота (рис. 1а). Изоструктурность моно- и смешаннометаллических фаз подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции, а равномерное распределение ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в структуре МОКП – методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным картированием. МОКП демонстрируют очень высокую термическую стабильность (до 460 °С), а также фото-стабильность и гидролитическую устойчивость.

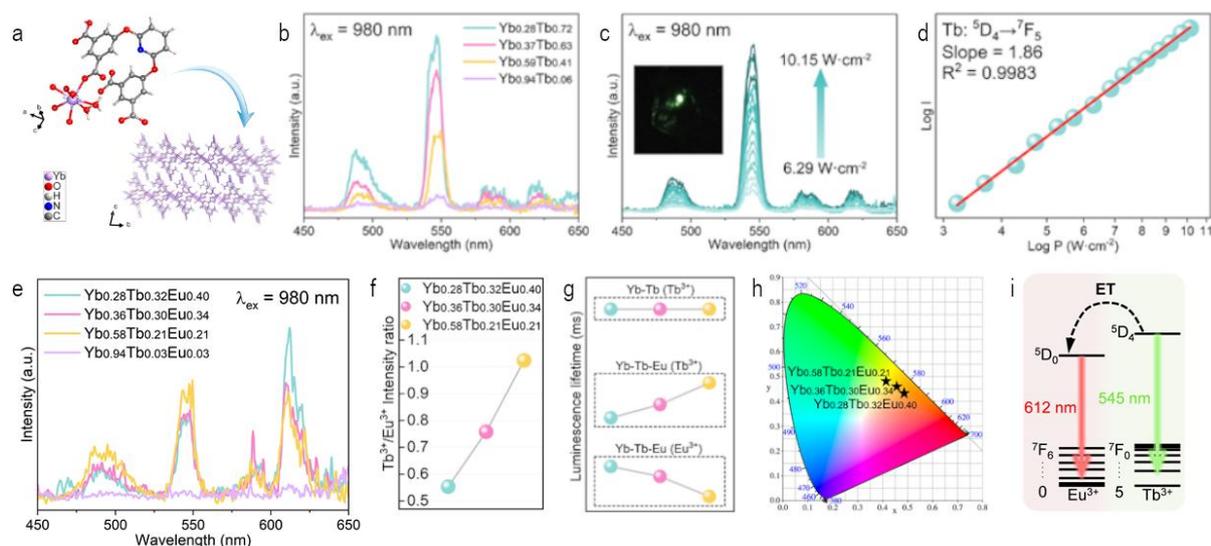


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры и упаковка слоев  $[\text{Ln}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  (a); спектры люминесценции  $[\text{Yb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} 980 \text{ nm}$  (b); зависимость спектров люминесценции от интенсивности накачки (c); зависимость интенсивности полосы  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  от интенсивности накачки (d); спектры люминесценции  $[\text{Yb}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} 980 \text{ nm}$  (e); отношение интенсивностей полос  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в зависимости от состава триметаллического МОКП (f); зависимость времени жизни люминесценции  $[\text{Yb}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  от состава МОКП (h); диаграмма переноса энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  (i).

При возбуждении лазером с длиной волны 980 нм биметаллические МОКП  $[\text{Yb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  демонстрируют апконверсионную люминесценцию зеленого цвета ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ,  $\lambda_{\text{max}} \sim 547$  нм, рис. 1b). Квадратичная зависимость интенсивности от мощности накачки ( $n = 1.86$ , рис. 1c,d) подтверждает двухфотонный механизм с кооперативным переносом энергии от двух ионов  $\text{Yb}^{3+}$  к одному иону  $\text{Tb}^{3+}$ . В трехкомпонентных системах  $[\text{Yb}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  впервые для МОКП реализована управляемая апконверсионная эмиссия с перестройкой цвета от красного до желто-зеленого (рис. 1e-h). Ионы  $\text{Tb}^{3+}$  выступают не только эмиттерами, но и эффективными сенситизаторами для  $\text{Eu}^{3+}$ , обеспечивая каскад  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  (рис. 1i). Спектральные и кинетические исследования (времена жизни люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  растут с увеличением доли  $\text{Yb}^{3+}$ , времена жизни люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  – падают) подтверждают этот механизм (рис. 1f,g).

Таким образом, разработанные смешанно-лантанидные МОКП, объединяющие структурную определенность, фотостабильность и гидролитическую устойчивость, демонстрируют потенциал МОКП как многофотонных апконверсионных эмиттеров для задач биовизуализации и создания электронно-оптических устройств.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-13-00395, <https://rscf.ru/project/25-13-00395/>.

**e-mail:** potapov@niic.nsc.ru

## 4f металлы в дизайне каркасных сесквиоксанов

А.Н. Биляченко,<sup>аb</sup> М.Р. Комаровских,<sup>аb</sup> Е.С. Шубина<sup>а</sup>

а) ИИЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН

б) РУДН

Каркасные металлосил- [1-2] и гермесквиоксаны [2] – интенсивно исследуемые классы полиядерных комплексов на основе матричных сесквиоксановых (и дополнительных органических) лигандов. В последние годы значительный интерес исследовательских групп вызывает изучение широкого функционала лантанидсодержащих сесквиоксановых каркасов, демонстрирующих высокую каталитическую активность, а также необычное магнитное и фотофизическое поведение [3].

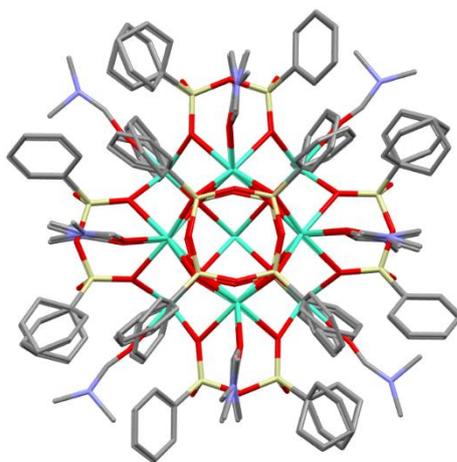


Рис. 1. Молекулярная структура  $Gd_{13}$ -силсесквиоксанового комплекса

В докладе будут представлены работы нашей группы по синтезу, исследованию структуры и функциональных свойств лантанид-сесквиоксанов, в том числе содержащих дополнительные металлоцентры (ионы щелочных и переходных металлов), а также вспомогательные O,O-, N,N- и N,N,N-лиганды.

1. Bilyachenko A.N., Reis Conceição N., Guedes da Silva M.F.C., Mahmudov K.T., Shul'pin G.B., Pombeiro A.J.L. *Synthesis and Applications in Chemistry and Materials*, 2024, 11, 245-279.
2. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shubina E.S. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 386, 209-239
3. Bilyachenko A.N., Félix G., Sene S., Guari Y., Larionova J. *Science for Sustainability*, DOI: 10.1142/14600

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00250

**e-mail:** bilyachenko@ineos.ac.ru

## Дизайн функциональных 0D-3D комплексов лантанидов на основе производных (тиа)каликс[4]аренов и салициловых кислот

Овсянников А.С.,<sup>а</sup> Стрельникова Ю.В.,<sup>а,б</sup> Исламов Д.Р.,<sup>в</sup> Самигуллина А.И.,<sup>г</sup>  
Дороватовский П.В.,<sup>д</sup> Губайдуллин А.Т.,<sup>а</sup> Литвинов И.А.,<sup>а</sup> Батулин Р.Г.,<sup>б</sup>  
Соловьева С.Е.,<sup>а,б</sup> Антипин И.С.<sup>б</sup>

а) *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,  
г. Казань, Россия*

б) *Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия*

в) *Лаборатория структурного анализа биомакромолекул, ФИЦ КазНЦ РАН,  
г. Казань, Россия*

г) *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия*

д) *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
г. Москва, Россия*

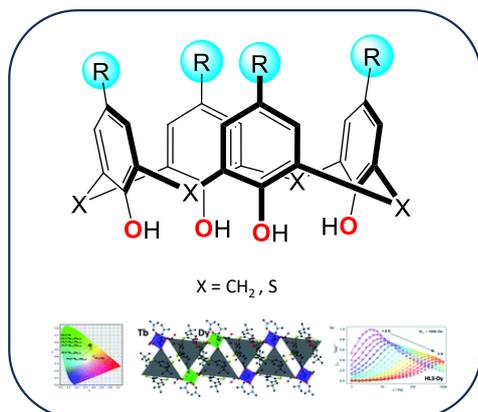
0D-3D Металл-органические соединения на основе ионов лантанидов (III) в последнее время привлекают большой интерес в качестве полифункциональных материалов, благодаря уникальной способности *4f*-катионов одновременно проявлять как люминесцентные, так и магнитные свойства, в частности, выступать в роли молекулярных магнетиков [1, 2]. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых полидентатных лигандов, способных создавать необходимое координационное окружение для достижения контроля над свойствами ионов металла.

Производные каликс[4]арена, также как и его серосодержащего аналога - тиакаликс[4]арена, являются широко используемыми лигандами, применяемыми в координационной химии для получения как дискретных комплексов, так и координационных полимеров на основе катионов *3d*, а также *4f*-элементов [3]. Благодаря неограниченной возможности функционализации верхнего и нижнего обода макроцикла, а также фиксации макроциклической платформы в пространственной конфигурации *конус* или *1,3-альтернат*, (тиа)каликс[4]арены представляют собой привлекательные лиганды для получения 0D-3D комплексов, обладающих настраиваемыми функциональными свойствами (адсорбция, люминесценция, магнетизм и т.д.), на основе ионов лантанидов.

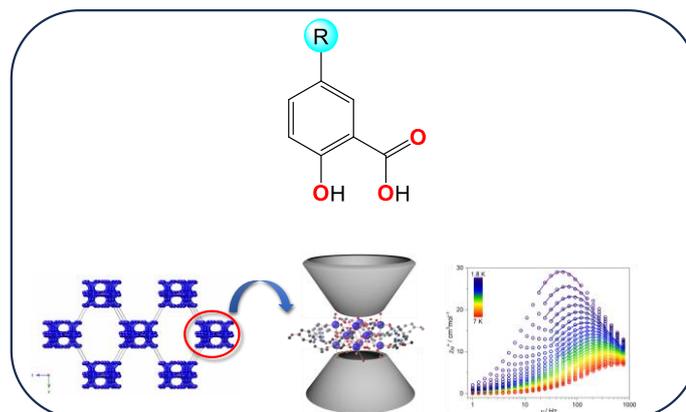
Производные салициловой кислоты за счёт близкорасположенных координирующих центров (ОН и СООН групп) также способны выступать в роли лигандов для связывания катионов лантанидов, что способно приводить к образованию высокоядерных металл-органических кластеров (до 18 атомов металла в кластерном ядре).

В данной работе представлен рациональный подход в дизайне лигандов на основе (тиа)каликс[4]аренов, а также салициловой кислоты с целью получения дискретных полиядерных металл-органических кластеров, а также протяжённых координационных полимеров в кристаллической фазе на основе ионов лантанидов Ln (III) (Ln=Dy, Tb, Er, Gd, Yb, Lu). Будет проведён анализ влияния различных факторов таких как размер и электронный эффект заместителей верхнего обода, конформационной гибкости заместителей нижнего обода (тиа)каликс[4]аренов, а также заместителей в структуре сали-

циловой кислоты на магнитные и люминесцентные свойства полученных нами за последние годы координационных соединений [4-6].



[Calix-Ln]<sub>∞</sub>, [Ln<sub>2</sub>], [Ln<sub>6</sub>] ...



[Ln<sub>12</sub>], [Ln<sub>18</sub>]

### Литература

- [1]. J.-H. Jia, Q.-W. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 378, 365–381
- [2]. J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 2431-2453
- [3]. A. S. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151–186.
- [4]. A. S. Ovsyannikov, I. V. Khariushin, S. E. Solovieva, I. S. Antipin et al., *RSC Adv.*, **2020**, 10, 11755
- [5]. S. M. Aldoshin, I. S. Antipin, M. V. Kniazeva, D. V. Korchagin, R. B. Morgunov, A. S. Ovsyannikov, A. V. Palii, N. A. Sanina, G. V. Shilov, S. E. Solovieva, *Isr. J. Chem.*, **2020**, 60, 600–606.
- [6]. I. V. Khariushin, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, A. I. Samigullina, S.E. Solovieva et al., *Inorg.Chem.*, **2023**, 62, 27, 10548-10558.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10139).

**e-mail:** osaalex2007@rambler.ru

## Новый эффективный способ очистки раствора иодида европия $\text{EuI}_2$ в ТГФ от примесей триодид-аниона $\text{I}_3^-$

С.М. Якупова,<sup>a</sup> К.С. Василюк,<sup>a</sup> О.В. Ермолаева,<sup>a</sup> Д.И. Галимов,<sup>a</sup> Р.Г. Булгаков,<sup>b</sup>

*а) Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН*

*б) Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН*

Иодиды лантаноидов находят широкое применение в качестве высокоселективных одноэлектронных восстановителей и катализаторов в реакциях органического синтеза, синтетических прекурсоров для получения люминесцентных материалов нового поколения с заданными люминесцентными характеристиками, температурных датчиков и др [1]. Несмотря на широкое практическое применение, фотофизические свойства иодидов лантаноидов в растворе остаются недостаточно изученными. Так, часто приводимые в работах разных авторов спектры поглощения растворов  $\text{EuI}_2$  в ТГФ, вместо полос  $\text{Eu}^{2+}$ , содержат полосы триодид-аниона  $\text{I}_3^-$ . При этом указанное несоответствие в этих работах не обсуждалось! Впервые на этот спектральный парадокс было обращено внимание в нашей работе, опубликованной всего два года назад [2]. Нами было установлено, что растворы  $\text{EuI}_2$  в ТГФ, как коммерческие, так и полученные в реакции металлического  $\text{Eu}^0$  с йодорганическими производными алканов, содержат кроме молекулярного йода  $\text{I}_2$  и иодид-аниона  $\text{I}^-$ , еще и триодид-анион  $\text{I}_3^-$ . Последний полностью маскирует полосы поглощения  $\text{Eu}^{2+}$  и тушит его фотолюминесценцию (ФЛ). Было также предложено для подавления эффектов маскирования спектров поглощения и тушения ФЛ иона  $\text{Eu}^{2+}$  введение в раствор сильных восстановителей: металлического европия  $\text{Eu}^0$  или диизобутилалюминий гидрида  $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ . В результате реакции  $\text{I}_3^-$  с этими реагентами исчезали полосы поглощения  $\text{I}_3^-$  и появлялась ФЛ иона  $\text{Eu}^{2+}$ .

В данном исследовании предложен новый способ очистки раствора  $\text{EuI}_2$  в ТГФ от примеси триодид-аниона  $\text{I}_3^-$  с применением металлического натрия. Этот способ обладает рядом преимуществ по сравнению с ранее использованными. Прежде всего, стоимость металлического натрия значительно дешевле, чем европия, а работа с ним, несравнимо безопаснее, чем с огневзрывоопасным  $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ .

Исходный  $10^{-3}$  М раствор  $\text{EuI}_2$  в ТГФ желтого цвета при облучении УФ-светом не проявляет ФЛ, а его спектр поглощения содержит полосы при 295 и 366 нм (рис. 1а), характерные для триодид-аниона  $\text{I}_3^-$  [3]. Добавление металлического натрия в виде стружки в этот раствор ( $\text{EuI}_2/\text{Na} = 1/1$ ) приводит к полному исчезновению иодной окраски в течение 2-3 минут (вставка на рисунке 1б). При этом в спектре поглощения раствора полностью исчезают полосы триодид-аниона  $\text{I}_3^-$  и появляется полоса при 234 нм, характерная для иодид-аниона  $\text{I}^-$  [3]. Одновременно при облучении светом реакционного раствора появляется яркая голубая ФЛ, спектр которой содержит диффузный максимумом при 438 нм (рис. 1б), обусловленный  $5d^1 - 4f^6$  переходом в ионе  $^*\text{Eu}^{2+}$ . Полученные результаты свидетельствуют о полном удалении примеси триодид-аниона из реакционного раствора.

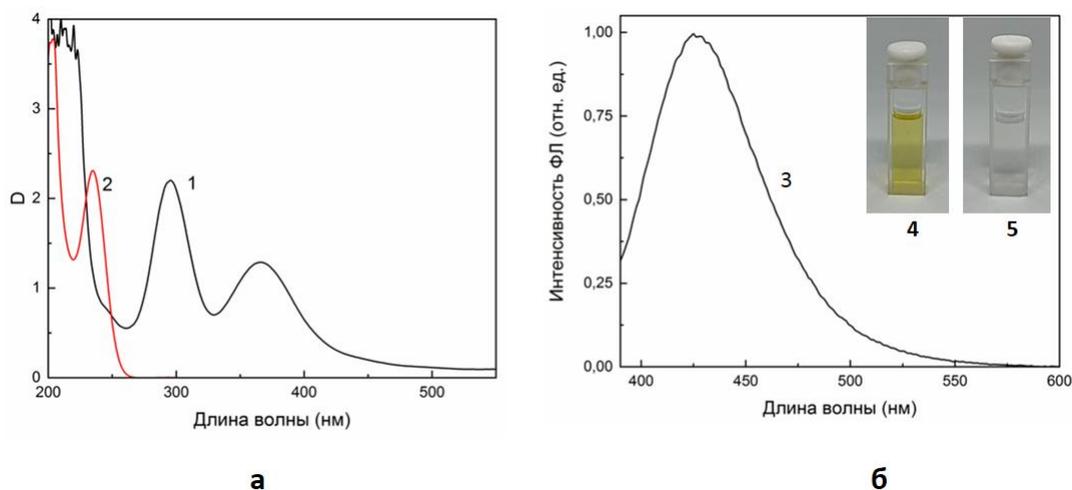
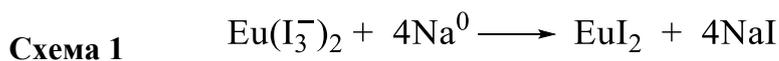


Рис. 1. Спектры поглощения (а); ФЛ и фотографии (б) растворов  $\text{EuI}_2$  в ТГФ до (1,4) и после взаимодействия с металлическим Na (2,3,5).  $[\text{EuI}_2] = 10^{-3}$  М,  $l = 1$  см, 0,1 см. 298 К

Кроме всего, после добавления натрия выпадет осадок иодида натрия  $\text{NaI}$ , который легко отделяется от маточного раствора. На основании полученных экспериментальных данных взаимодействие в исследуемой системе можно описать схемой 1.



Таким образом, разработан новый простой и эффективный лабораторный способ очистки раствора  $\text{EuI}_2$  в ТГФ от примесей трийодид-аниона  $\text{I}_3^-$ , основанный на взаимодействии коммерчески доступного и более дешевого металлического натрия с молекулярными формами йода. Данный подход позволяет успешно нивелировать действия молекулярных форм йода в растворе на фотофизические свойства иона двухвалентного иона европия  $\text{Eu}^{2+}$  и может быть применен для очистки растворов других иодидов лантаноидов от примесей молекулярных форм йода.

#### Список литературы

1. G. Tessitore, G.A. Mandl, S.L. Maurizio, M. Kaur, J.A. Capobianco, The role of lanthanide luminescence in advancing technology // *RSC Adv.*, 2023, **13**, 17787-17811.
2. D.I. Galimov, S.M. Yakupova, K.S. Vasilyuk, R.G. Bulgakov, Influence of the nature of the halide and triiodide anion on absorption and photoluminescence spectra of  $\text{EuX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) solutions in tetrahydrofuran // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2024, 451, 115489.
3. F. Cataldo, Electrical Measurements on the System Tetrahydrofuran–Polytetrahydrofuran–Iodine // *Solid State Ionics.*, **2001**, 139, 281-291.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (№ FMRS-2025-0025)

**e-mail:** eliseevasm@yandex.ru

## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитных порошков $RE_2O_3$ -MgO (RE = Y, Lu, Sc, Gd, Dy)

Д.А. Пермин,<sup>a,б</sup> С.В. Курашкин,<sup>a,б</sup> Т.С. Назмутдинова,<sup>a</sup> Е.О. Тимофеев,<sup>б</sup> А.В. Наумова,<sup>б</sup>  
А.Б. Аитова<sup>б</sup>

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

*б) Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН*

Композиционные керамики на основе оксидов магния и редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют собой перспективный класс ИК-прозрачных материалов для изготовления износостойких оптических деталей, люминофоров и магнитооптических элементов. Для обеспечения высокого пропускания подобных композитов необходимо на этапе спекания сформировать беспористую структуру при ограничении среднего размера зёрен на уровне 100-200 нм. Достижение этого невозможно без использования соответствующих высокодисперсных порошков.

В данном докладе объединены основные результаты по разработке самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) порошков  $RE_2O_3$ -MgO (RE = Y, Lu, Sc, Gd, Dy), ранее успешно использованного нами для получения однофазных порошков оксидов редкоземельных элементов и оптических керамик на их основе.

В качестве окислителя и горючего для проведения синтеза были выбраны нитраты металлов и глицин как наиболее универсальные реагенты для создания реакционных смесей СВС. По результатам комплексного исследования свойств продуктов было установлено, что предлагаемый подход обеспечивает получение однородной смеси частиц оксидов магния и РЗЭ с характерным размером области когерентного рассеяния 20-30 нм. Морфология синтезированных порошков, согласно результатам электронно-микроскопического исследования, характеризуется наличием рыхлых пористых агломератов, состоящих из первичных частиц со средним размером 50-100 нм. Однако слишком интенсивное взаимодействие приводило к уносу значительной части порошков и снижению выхода до величины 15-20%. В связи с этим, для коррекции условий протекания химических реакций, методика была модифицирована введением в состав горючего лимонной кислоты, что позволило, при сохранении дисперсности продукта, увеличить выход до 90%.

Консолидация нанопорошков  $RE_2O_3$ -MgO (RE = Y, Lu, Sc, Gd, Dy) выполнена методом горячего прессования в вакууме при температурах 1300–1500 °С. Выбранные подходы обеспечили спекание керамик с плотностью более 99,9 % и средним размером зёрен 150–300 нм. Пропускание полученных композитов в диапазоне 2–6 мкм находится на уровне монокристаллов индивидуальных оксидов-компонентов.

**e-mail:** [permin@ihps-nnov.ru](mailto:permin@ihps-nnov.ru)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10084

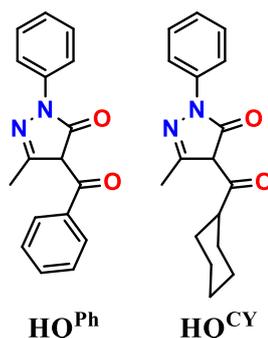
## Гетерометаллические ацилпиразолонаты серебра и лантанидов, или кому нужны плохие люминофоры

Ю.А. Белоусов,<sup>a,b</sup> Т.А. Поликовский,<sup>b</sup> В.Е. Гончаренко,<sup>b</sup> И. В. Тайдаков<sup>b</sup>

*a) МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1/3*

*b) Физический институт имени П.Н. Лебедева Академии Наук, Москва,  
Ленинский проспект, 53*

Комплексные соединения лантанидов с ацилпиразолонатами интенсивно исследуются с 1960-х годов. Первый всплеск интереса к этим соединениям был связан с применением лигандов для экстракционного выделения и определения РЗЭ, а также актинидов. В середине 1990-х годов возникла новая волна интереса, связанная с применением некоторых ацилпиразолонатов, прежде всего тербия, в излучающих слоях OLED-устройств, где они продемонстрировали рекордную эффективность. Однако, даже такая долгая история исследования не привела к исчерпанию потенциала этих уникальных соединений. На примере простейших ацилпиразолонатов лигандов  $HQ^{CY}$  и  $HQ^{Ph}$  мы изучили условия образования гетерометаллических комплексов  $\{AgLnQ_4\}_n$  полимерного строения.



Полимеризация данных соединений достигается за счёт координации серебра атомами азота пиразолонатовых лигандов. Исследование структуры, люминесцентных свойств и спектров диффузного отражения для сольватов  $[LnQ_3(solv)_{1-2}]$ ,  $solv = H_2O, dmf$ ; ионных производных  $M[LnQ_4]$  ( $M = H_3O^+, H_5O_2^+, NR_4^+$ ) и полимерных структур  $\{AgLnQ_4\}_n$  позволило выявить закономерности переноса энергии, включая интенсивное проявление СТ-состояний, прежде всего LMCT-состояния в комплексах европия.

Следующим этапом стал переход к смешаннометаллическим производным  $\{Ag-Tb_xEu_{1-x}Q^{CY}_4\}_n$ , которые были протестированы в качестве материалов для люминесцентной термометрии и химических сенсоров. Данные комплексы позволяют селективно определять аминокислоту цистеин, действие которого приводит к подавлению полос испускания европия в спектрах. В работе также обсуждаются аналитические характеристики и механизм работы подобных сенсоров.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 25-13-00399.

**e-mail:** belousov@gmail.com

## Сочетание анионов монокарбоновых кислот в структуре комплексов лантанидов как метод эффективного управления строением и фотоактивностью

М.А. Шмелев,<sup>a</sup> А.Е. Болотько,<sup>a</sup> А.С. Чистяков,<sup>a</sup> А.А. Левина,<sup>a</sup> Л. М. Ефромеев,<sup>a</sup> Ю.К. Воронина,<sup>a</sup> Е.А. Варакина,<sup>a,b</sup> И.В. Тайдаков,<sup>b</sup> А.А. Сидоров,<sup>a</sup> И.Л. Еременко<sup>a</sup>

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

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

Поиск методов направленного синтеза координационных соединений лантанидов с наилучшими фотолюминесцентными характеристиками является одной из актуальных задач современной координационной химии. Варьирование лигандного окружения ионов лантанидов может приводить к более эффективному поглощению и переносу энергии в системе, а также снижению потерь за счет безызлучательных переходов. Один из перспективных способов управления лигандным окружением ионов металлов является получение смешанноанионных соединений, в составе которых сочетаются несколько анионов различной природы.

В рамках нашей работы впервые проведены систематические исследования смешанноанионных соединений лантанидов. Разработаны эффективные и универсальные подходы к синтезу данного класса соединений, которые позволили выделить систематические серии комплексов с сочетанием анионов различной природы. Выявлены основные структурообразующие нековалентные взаимодействия. Особое внимание уделялось взаимодействиям арен-перфторарен, однако исследована роль и других нековалентных взаимодействий. Показано положительное влияние на фотолюминесцентные свойства введения второго типа аниона в состав комплекса.

Для бензоатно(bz)-пентафторбензоатных(pfb) соединений с молекулами 1,10-фенантролина (phen)  $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{4-2x}(\text{bz})_{2+2x}]$  (Ln(III)=Eu, Tb;  $x = 0.2-0.75$ ) показано, что они представляют собой смеси с разным соотношением двух типов молекул  $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]$  и  $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_2(\text{bz})_4]$  и могут быть описаны как твердые растворы. Это выражается в одновременной локализации bz и pfb анионов в одной из независимых позиций. Для данных соединений абсолютные квантовые выходы люминесценции составляют 67-74%, что значительно превышает значения для гомоанионных бензоатных и пентафторбензоатных аналогов (40-55%). На их основе изготовлены OLED-устройства. Квантовые выходы люминесценции, а также время жизни полученных образцов полностью однотипны порошковым образцам, что указывает на сохранение структуры соединений при вакуумном напылении. Максимальная яркость устройств достигает 2400 (при 10.2 В) и 2900 (при 10.3 В) Кд/м<sup>2</sup> для комплексов тербия и европия и является рекордной для аналогичных устройств на основе карбоксильных комплексов европия.

Показана возможность управления составом и строением соединений при варьировании сочетания анионов монокарбоновых кислот. Так, при использовании 3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензойной кислоты (ClFbz) в сочетании с бензойной кислотой получен уникальный сокристалл молекул с разным соотношением анионов  $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{ClFbz})_4(\text{bz})_2][\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{ClFbz})_2(\text{bz})_4]$ .

Для соединений европия, тербия и гадолиния с анионами 3,5-дифторбензойной (dfb) и bz кислот выявлено формирование неупорядоченных позиций всех анионов, что позволило варьировать состав соединений в диапазоне от  $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{dfb})_{0.6}(\text{bz})_{5.4}]$  до  $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{dfb})_{5.1}(\text{bz})_{0.9}]$ . На примере соединений европия показано, что в данном случае при изменении соотношения bz:dfb анионов наблюдается малое изменение квантового выхода люминесценции, что связано с сенсбилизацией иона европия через phen.

Сочетание pfb с объёмными 1-нафтоатным (1-нап), 2,4,6-триметилбензоатным, 2,4-дихлорбензоатным, 2,3,5-трийодбензоатным, пентахлорбензоатным или пентайодбензоатным анионами приводит также к формированию сокристаллов с неупорядоченными позициями анионов с перестроением металлоостова, полиэдра РЗЭ, системы нековалентных взаимодействий и изменению фотолюминесцентных характеристик.

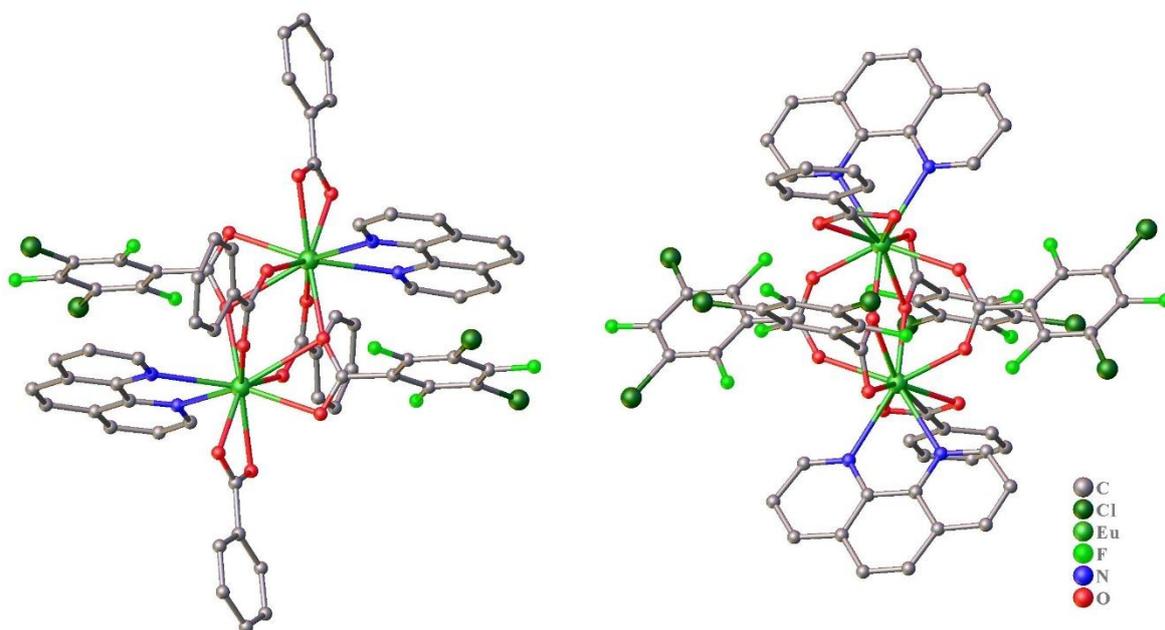


Рис. 1. Строение соединения  $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{ClFbz})_4(\text{bz})_2] \cdot [\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{ClFbz})_2(\text{bz})_4]$ . Атомы водорода не показаны.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-10110, <https://rscf.ru/project/25-73-10110/>

**e-mail:** shmelevma@yandex.ru

## **ИК-излучающие координационные соединения лантанидов для термометрии**

Орлова А.В., Уточникова В.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

Люминесцентная термометрия обеспечивает высокую точность, пространственное разрешение, короткое время отклика и устойчивость к электромагнитным помехам, благодаря чему способны решать современные задачи по мониторингу температуры. Главное преимущество люминесцентных термометров, их неинвазивность, обеспечивается с помощью ИК-излучающих меток из-за меньшего искажения длинноволнового излучения. Тем не менее, получение эффективных материалов остаётся сложной задачей, так как небольшой зазор между возбуждённым и основным состоянием люминофоров определяет их низкие эффективности и, как следствие, интенсивности люминесценции.

Использование координационных соединений лантанидов с высокосопряженным лигандами позволяет частично решить эту проблему благодаря высокому поглощению. Однако требования к материалу термометра не ограничиваются высокими эффективностью люминесценции и температурной чувствительностью. Для большинства применений важно сохранение свойств при одновременном воздействии температуры и излучения, а также низкая стоимость как люминофора, так и других компонентов датчика. Есть и специфические для различных применений требования: так, для контроля оборудования необходимы покрытия, устойчивые к высоким температурам и механическим воздействиям, для многих биомедицинских применений – биосовместимые соединения. Химическая гибкость координационных соединений лантанидов позволяет решить большинство из описанных задач путём варьирования органического лиганда и условий получения комплексов, что делает разработку соединений, удовлетворяющих столь разным требованиям, вполне посильной задачей.

В представленной работе в качестве одного из лигандов-сенситизаторов был выбран пиренат-ион. Он обладает высоким поглощением и низким положением триплетного уровня, а также не содержит групп-гасителей кроме -СН, что обеспечивает интенсивную люминесценцию ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Благодаря склонности карбоксилатов к образованию полимерных цепей пиренаты также не содержат растворителя в составе комплексов и оказываются стабильны как при длительном воздействии УФ-излучения, так и при многократном температурном циклировании. Низкая растворимость координационных полимеров определяет их устойчивость к действию растворителей, кроме того, варьирование условий получения позволяют достичь размеров частиц порядка 50 нм, пригодных для клеточных применений.

Наиболее простые и точные измерения температуры обеспечиваются ратиометрическим подходом, при использовании соотношения полос одного или нескольких ионов лантанидов. Благодаря близости триплетного уровня пиренат-иона к термически связанным  $^4\text{F}_{3/2}$  и  $^4\text{F}_{5/2}$  уровням неодима, и одновременно эффективной сенситизации иона иттербия, в рамках выбранного класса соединений мы можем использовать оба

этих подхода. Так, для  $\text{Nd}(\text{pyr})_3$  максимальная относительная чувствительность достигает  $3.5\% \text{K}^{-1}$ , и термометрическая кривая сохраняется в ходе 3 циклов нагревания и охлаждения до  $300^\circ\text{C}$ . Наибольшая точность измерений для этого комплекса достигается в высокотемпературном диапазоне ( $>50\text{--}100^\circ\text{C}$ ), где интенсивности эмиссионных полос оказываются сопоставимы. Большую гибкость в выборе температурного диапазона демонстрируют биметаллические соединения, где  $\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x}(\text{pyr})_3$  меньшая доля иттербия определяет более резкое изменение сигнала в узком температурном диапазоне ( $S_T \sim 8\% \text{K}^{-1}$ ). Это позволяет использовать пиренаты как для промышленных приложений, где важен широкий температурный диапазон, так и в биологических средах, где важна высокая чувствительность.

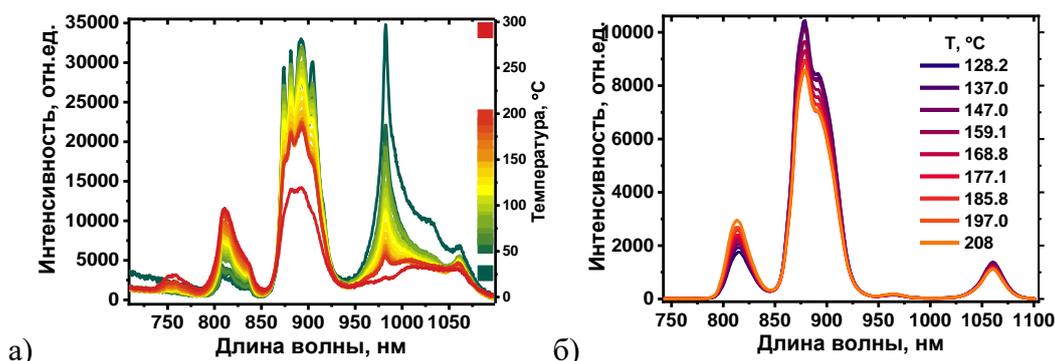


Рис. 1. Изменение люминесценции  $\text{Yb}_{0.005}\text{Nd}_{0.995}(\text{pyr})_3$  (а) и  $\text{Nd}(\text{acr})_3(\text{Phen})$  (б) при нагревании

Несмотря на стабильность нерастворимых соединений, они не могут стать универсальной основой для термометрических материалов. Для многих применений требуется высокая растворимость люминофоров и возможность нанесения прозрачных покрытий. Повышению растворимости соединений способствует введение гетероатома в ароматическую систему, поэтому следующим объектом наших исследований стали соединения с акридинат-ионом. Как и в предыдущем случае, в качестве термометрического сигнала мы в первую очередь использовали соотношение интенсивностей двух полос неодима в комплексе  $\text{Nd}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , что позволило достичь чувствительности порядка  $1\text{--}1.5\% \text{K}^{-1}$ . После обезвоживания при  $120^\circ\text{C}$ , комплекс демонстрировал хорошую воспроизводимость термометрической кривой в диапазоне  $100\text{--}250^\circ\text{C}$ , однако при хранении при низких температурах происходила гидратация. Введение нейтральных лигандов в состав комплекса (Phen, Bphen) позволило решить эту проблему, дополнительно увеличив растворимость. В результате были получены соединения, демонстрирующие термометрический отклик при нагревании до  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ .

Таким образом, варьирование состава и метода получения комплексов лантанидов, в особенности карбоксилатов, позволяет адаптировать их для решения широкого круга задач люминесцентной термометрии – от высокотемпературных покрытий до внутриклеточных измерений.

**Благодарности:** авторы благодарят грант РФФ №25-73-00157

**e-mail:** orlovaav@my.msu.ru

## Селективное распределение ионов по позициям в биядерных дикетонатах лантанидов

Гончаренко В.Е.,<sup>1,2</sup> Поликовский Т.А.,<sup>2,3</sup> Тайдаков И.В.,<sup>2</sup> Белоусов Ю.А.<sup>2,4</sup>

1) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,

Москва, Россия

2) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

3) Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

4) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Реакция неорганических солей лантанидов с 1-(1-метил-1Н-пиразол-3-ил)-4,4-трифтор-1,3-бутандионом (HL) приводит к образованию биядерных комплексов состава  $[\text{Ln}_2(\text{L})_6]$ . Методом РСА обнаружено, что в таких системах координация органического лиганда осуществляется, помимо атомов кислорода бета-дикетонатного фрагмента, атомами азота пиразольного заместителя (Рис. 1). В результате образуются несимметричные биядерные комплексы, в которых координационные числа лантанидов в разных позициях составляют 10 и 8. Помимо этого, в условиях нестехиометрии  $\text{Ln}:\text{HL}$  возможно получение комплексов вида  $[\text{Ln}_2(\text{L})_5\text{Cl}]$ ,  $[\text{Ln}_2(\text{L})_5(\text{NO}_3)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{Ln}_2(\text{L})_5(\text{TFA})(\text{H}_2\text{O})]$ .

Таким образом, для подобных систем возможно распределение разноименных редкоземельных ионов по позициям из-за различия в радиусах этих ионов, что применимо для создания люминесцентных материалов с двумя излучательными центрами, а также материалов для хранения информации в квантовых компьютерах. Селективность распределения разноименных ионов показана методом MALDI-TOF.

В работе были синтезированы моно- и гетерометаллические  $\beta$ -дикетонаты европия и самария вида  $[\text{Ln}^1\text{Ln}^2(\text{L})_6]$ , где  $\text{Ln}^1 = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ;  $\text{Ln}^2 = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$ ; и изучены их люминесцентные свойства.

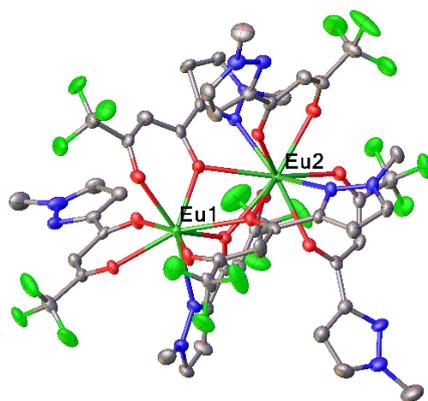


Рисунок 1. Структура комплекса  $[\text{Eu}_2\text{L}_6]$

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 25-13-00399, а также при поддержке Центра Коллективного Пользования МГУ им. М.В. Ломоносова.

**e-mail:** victo.goncharenko@gmail.com

## Люминесцентные термосенсоры на основе пленок аморфных комплексов лантаноидов, возбуждаемых видимым светом

А.А. Князев, Р.М. Зиятдинова, Ю.Г. Галяметдинов

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Люминесцентная термометрия имеет множество преимуществ перед традиционными контактными методами: высокая чувствительность, пространственное разрешение, отсутствие контакта с исследуемым объектом и возможность дистанционного мониторинга температурных полей в сложных условиях. Среди оптических термосенсоров все большую популярность завоевывают соединения Ln(III), ввиду их монохроматической люминесценции, высоких квантовых выходов, больших стоксовых сдвигов и длительного время жизни люминесценции. Большинство соединений Ln(III) проявляют люминесцентные свойства при возбуждении УФ-светом. Однако, существенным ограничением применения источников УФ-света в прикладных задачах является их высокая стоимость и фотодеструкция облучаемого материала.

В работе предлагается простой подход к созданию возбуждаемых видимым светом термосенсоров на основе пленок анизометричного комплекса Eu(III), полученных путем стеклования из расплава. В таких микроразмерных пленках образуются J-агрегаты, что приводит к появлению интенсивной полосы возбуждения при ~400 нм и позволяет активировать люминесценцию как УФ-светом, так и недорогими источниками видимого света с длиной волны 390–425 нм. (Рис. 1а).

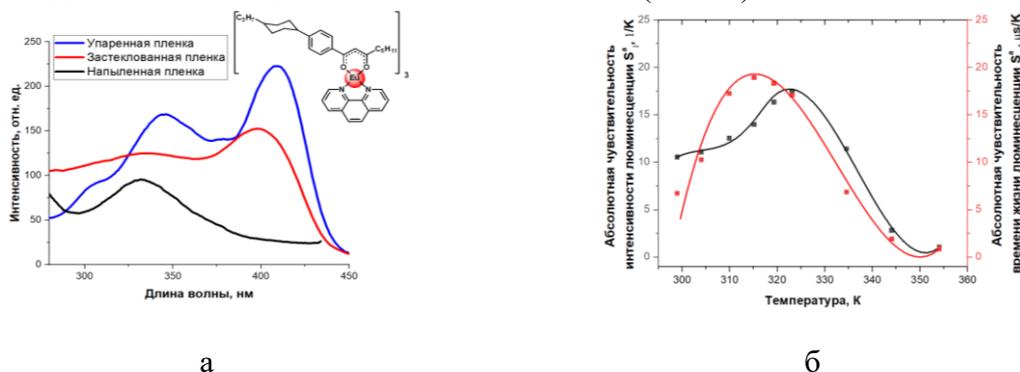


Рисунок 1 – Спектры возбуждения пленок Eu(III) (а); температурная чувствительность пленки при возбуждении видимым светом (б)

Исследовано влияние температуры на интенсивность и время жизни люминесценции пленок при возбуждении видимым светом. Определены интервалы измерения температуры и чувствительности полученных пленок. Установлено, что полученные пленки обладают высокой чувствительностью люминесценции к температуре 18.97  $\mu\text{s}/\text{K}$  и способны обратимо изменять люминесцентные параметры в интервале температур 298-353 К (Рис. 1б). Таким образом, продемонстрированная возможность использования источников видимого света для возбуждения люминесценции термочувствительного материала позволяет повысить фотостабильность сенсорного элемента и снизить стоимость устройства в целом при его создании.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 25-73-00170.

**e-mail:** ruzannochka95@mail.ru

## Синтез, структура и люминесцентные свойства МОКП на основе лантанидов и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты

Сидорук А.В.,<sup>а,б</sup> Эфендиев Р.А.,<sup>а</sup> Белоусов Ю.А.,<sup>а,б,в</sup> Гончаренко В. Е.<sup>б,в</sup>

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

б) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Россия, Москва, Покровский бульвар, 11, стр. 10

в) Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119991, г. Москва, пр-кт Ленинский, д.53

Металлорганические каркасные соединения, содержащие лантаноиды, применяются в качестве люминофоров с настраиваемыми цветовыми координатами, источников белого света, химических сенсоров и люминесцентных термометров. Эффективность люминесценции таких соединений зависит от природы структурообразующего лиганда и центрального атома металла. Используемый лиганд должен обладать минимальным количеством связей-тушителей, таких как О-Н, N-Н и С-Н, и иметь оптимальный триплетный уровень для сенсibilизации иона РЗЭ.

В представленной работе синтезируются и исследуются координационные соединения на основе 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты (H<sub>4</sub>BTCA) и металлов лантаноидного ряда от Sm до Dy в сольвоотермальных условиях в смеси DMF–H<sub>2</sub>O. Согласно данным РФА, получаемые при pH = 3 соединения представляют собой смесь фазы формиата соответствующего РЗЭ (Ln(HCOO)<sub>3</sub>) и целевой фазы [Ln<sub>2</sub>(BTCA)(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>. Понижение величины pH до значения 0 приводит к однофазным образцам комплексов Eu-Dy, а соединение Sm, напротив, представляет собой Sm(HCOO)<sub>3</sub>.

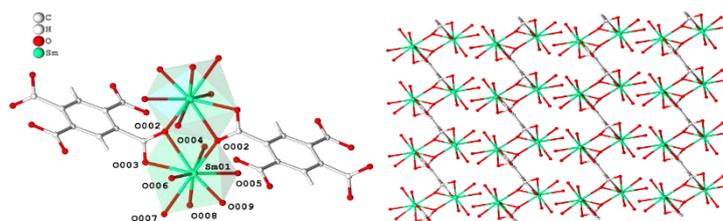


Рисунок 2. Слева – симметрически независимый фрагмент полимерной структуры, справа – полимерная структура

Интересно, что ранее в научной группе при схожих условиях синтеза удавалось добиться гидролиза DMF на катион NMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> и анион HCOO<sup>-</sup>, которые входят в структуру комплекса и делают возможным использование таких соединений для сенсорных целей [1]. В данном исследовании фаза с катионами NMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> в каналах состава (Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)[Tb(H<sub>4</sub>BTCA<sup>3-</sup>)(HCOO<sup>-</sup>)] представляет собой минорную примесную фазу. Подобрать условия для получения однофазных образцов такого состава пока не удалось.

[1] Lunev Alexey M., Sidoruk Anastasia V., Gontcharenko Victoria E., Kiskin Mikhail A., Taydakov Pya V., Belousov Yury A., Drozdov Andrey A.. Novel pyrazole-based carboxylate ligand as a building block for assembling lanthanides in luminescent 2D and 3D MOFs. // Inorganica Chimica Acta, 2022, vol. 537.

e-mail: avs\_1999@mail.ru

## Влияние изомерии на сенсорные свойства люминесцентных термометров и оценка их эффективности через интегральную чувствительность (SRI)

Т.А. Поликовский,<sup>а,б</sup> В.Е. Гончаренко,<sup>а,в</sup> Ю.А. Белоусов,<sup>в,г</sup> И.В. Тайдаков<sup>а</sup>

а) Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева, 119991, Москва, Россия

б) Физтех-школа физики и исследований им. Ландау, Московский Физико-Технический Институт, Московская Область, 141700, Россия

в) Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики», 109028, Москва, Россия

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

Структурные особенности координационных комплексов лантаноидов играют ключевую роль в формировании их люминесцентных свойств. В частности, изомерия органических лигандов определяет характер межмолекулярных состояний с переносом заряда (СТ), которые влияют на релаксацию энергии возбуждения. Эти различия в структуре приводят не только к изменению интенсивности эмиссии, но и к различной температурной динамике люминесценции у изомерных комплексов, что определяется эффективностью переноса энергии между центрами (например,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ) и наличием конкурентных путей релаксации [1].

В работе были исследованы координационные соединения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , сформированные на основе изомерных органических лигандов, различающихся пространственным расположением заместителей. Полученные комплексы представляют собой химически близкие, но структурно отличающиеся системы, в которых варьирование положения метильной группы приводит к изменению кристаллической упаковки, влияющей на энергетическое положение СТ-состояний и эффективность межионного переноса энергии  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

Такая структурно обусловленная модификация люминесцентного отклика непосредственно отражается на сенсорных свойствах материалов: форма температурной зависимости отношения интенсивностей спектральных полос, ширина рабочего диапазона и максимальные значения чувствительности существенно различаются даже у близких по химическому составу соединений. В этой связи традиционный параметр относительной чувствительности  $S_r$ , описывающий локальную скорость изменения термометрического параметра в одной точке температуры, оказывается недостаточным для всесторонней оценки термометрических систем с различными профилями зависимости люминесцентных свойств от температуры.

Чтобы преодолеть эти ограничения, в работе введён новый показатель — интегральная чувствительность (1) (Sensitivity-Range Integral, SRI).

$$SRI(T_1, T_2) = \int_{T_1}^{T_2} S_r(T) dT \quad (1)$$

Этот параметр учитывает не только значение чувствительности, но и ширину температурного диапазона, в котором проявляется люминесцентный отклик. Применение SRI позволяет объективно сравнивать термометры с разными температурными профилями и выявлять системы с оптимальным сочетанием чувствительности и рабочего диапазона. При применении SRI к исследуемым соединениям оказалось, что соединение с SRI = 970% является лучшим среди всех ранее опубликованных по сенсорным свойствам [2].

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 25-13-00399, а также при поддержке Центра Коллективного Пользования МГУ им. М.В.Ломоносова.

**e-mail:** [t.polikovskiy@lebedev.ru](mailto:t.polikovskiy@lebedev.ru)

Список литературы:

- [1] Carneiro Neto A. N. et al. Rationalizing the thermal response of dual-center molecular thermometers: the example of an Eu/Tb coordination complex //Advanced Optical Materials. – 2022. – Т. 10. – №. 5. – С. 2101870.
- [2] Polikovskiy T. A. et al. Sensitivity-Range Integral (SRI): A Novel Approach to Evaluating and Optimizing Luminescent Thermometers. Case Study of Thermometric Properties Governed by Intermolecular CT States in Isomeric Eu/Tb Coordination Compounds //Journal of Materials Chemistry C. – 2026.

## Проблемы создания «идеального» сцинтиллятора для дозиметрии

П.Ж. Бужан, А.И. Каракаш, Ю.Л. Теверовский, В.Г. Ткаченко, И.С. Шиховцева

*ООО НПП «Доза», г. Зеленоград, г. Москва*

Основной нормируемой величиной в дозиметрическом контроле является эффективная доза [1]. Эффективная доза является мерой ущерба организму человека в условиях хронического облучения. Однако с точки зрения физики эта величина не может быть измерена. Для применения в радиационном контроле введено понятие амбиентного эквивалента дозы (АЭД) – операционной величины, значение которой максимально возможно приближено к эффективной дозе. С точки зрения прибора задача измерения АЭД предъявляет требования к реакции прибора на различные виды и энергии регистрируемого излучения.

При регистрации ионизирующего излучения (ИИ) мы можем измерить только энергию, оставленную ИИ в материале детектора. Так как объектом воздействия является человеческое тело, то и используемый детектор должен быть как можно ближе по своему химическому составу к биологической ткани (быть тканеэквивалентным). Биологическую ткань можно описать веществом с  $Z_{\text{эфф}} \approx 7$ . Ближайшим доступным материалом по эффективному атомному номеру к биологической ткани являются пластмассы с  $Z_{\text{эфф}} = 4,6$ . В качестве детектора ИИ на основе пластмасс может выступать сцинтиллятор на основе полистирола.

Полистирольный сцинтиллятор (ПСТ) состоит из полистирольной матрицы и люминофоров (пара-терфенил и ПОПОП), которые сдвигают спектр излучения материала матрицы в область максимальной чувствительности фотодетектора [2]. Обычно в качестве фотодетектора используется вакуумный фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), имеющий максимум чувствительности в области длины волны 420 нм.

Как было сказано выше, эффективный атомный номер пластмасс  $Z_{\text{эфф}} = 4,6$ . Это приводит к тому, что при регистрации фотонного излучения ниже 100 кэВ существенно ухудшается энергетическая зависимость чувствительности детектора. Одним из путей исправления энергетической зависимости является введение в пластмассовую матрицу тяжелых металлов, таких как Sn, Pb, Bi, Hg, As, Se [3]. В мире производят поливинилтолуольные сцинтилляторы (ПВТ) с добавками Pb [4], но ни ПВТ, ни тетраэтилсвинец в России не производится, а закупка готовых сцинтилляторов невозможна. При этом вводимый в матрицу металл должен быть в форме, растворимой в полистироле. Введение в полистирольную матрицу 1% (Sn) тетрафенилолова (ТФО) приводит к существенному исправлению энергетической зависимости чувствительности ПСТ. Однако при введении небольших количеств ТФО наблюдается падение световыхода сцинтиллятора. В зависимости от производителя (чистоты ТФО) снижение световыхода может достигать 70%. В настоящее время в России доступны ТФО только двух поставщиков, с чистотой 95 и 98,5 %, которая является, на наш взгляд, недостаточной. Доочистка ТФО методом тройной перекристаллизации не привела к заметному увеличению световыхода.

С другой стороны, ПСТ обладают быстрым временем высвечивания (порядка 1 – 5 нс). Это свойство делало их привлекательными для использования в детекторах физики высоких энергий и медицине, когда требовалось измерять каждый фотон/электрон. Однако в задачах дозиметрии, где требуется измерять общий поток частиц, быстрое высвечивание сцинтиллятора становится недостатком, так как при регистрации коротких импульсов ИИ ФЭУ перегружается уже при дозах, не представляющих значимого интереса. Избежать перегрузки ФЭУ можно было бы путем создания нового полистирольного сцинтиллятора, где в качестве последнего люминофора (взамен ПОПОП) мог бы выступить металлоорганический люминофор. В этом случае при правильном подборе металлоорганический люминофор сможет выполнять две роли:

1. Увеличение  $Z_{эфф}$  (до  $\sim 7$ )
2. Увеличить время высвечивания (более 1 мкс).

Пример создания пластмассового сцинтиллятора с Bi – поливинилкарбазол (ПВК) для  $\gamma$ -спектроскопии существует [5,6]. Но данный сцинтиллятор не подходит для задач дозиметрии, т.к. вводимые концентрации Bi-Ph<sub>3</sub> доходили до 40 % ( $Z_{эфф} = 26$ ), а времена высвечивания составляли 14 нс. Однако, при введении Ir – люминофора времена высвечивания увеличились до 1,2 мкс.

Подбор «правильного» металлоорганического люминофора в необходимой концентрации позволит получить «идеальный» дозиметрический сцинтиллятор.

[1] Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009" (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 7 июля 2009 г. №47)

[2] <https://www.photochemcad.com/>

[3] Введение элементарноорганических соединений в полистирол. Е. Е. Барони и др. «Приборы и техника эксперимента» № 1. – 32. –1956. – Изв. АН СССР.

[4] <https://eljentechnology.com/products/plastic-scintillators/ej-256>

[5] Bertrand G. H. V. et al. Influence of bismuth loading in polystyrene-based plastic scintillators for low energy gamma spectroscopy //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – Т. 2. – №. 35. – С. 7304-7312.

[6] Rupert B. L. et al. Bismuth-loaded polymer scintillators for gamma ray spectroscopy //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2011. – Т. 1341. – С. mrs11-1341-u03-03.

**e-mail:** karakash@doza.ru

## Люминесцентные метки нового поколения на основе галогенированных координационных соединений иона $\text{Eu}^{3+}$

В.М. Коршунов, А.В. Цориева, И.В. Тайдаков

*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

Проблема подделки продукции является одной из наиболее острых в современном мире и наносит многомиллиардный ущерб экономике [1]. Кроме того, поддельные товары, такие как фармацевтические препараты и детали транспортных средств, создают угрозу для здоровья и безопасности людей [2]. В связи с этим разработка новых методов защиты от подделок является критически важной задачей, имеющей не только экономическое, но и социальное значение. Одним из распространенных способов защиты от фальсификации является нанесение на продукцию или товары специальных люминесцентных меток.

Принцип действия большинства люминесцентных меток заключается в уникальном спектре эмиссии [3]. Такие защитные механизмы подделывают, подбирая материалы с похожей формой спектра излучения. Однако преимущество люминесцентных меток перед вышеперечисленными технологиями заключается в большом количестве фотофизических свойств, которые можно варьировать на этапе синтеза люминофора. Таким образом открывается возможность создавать метки с новым принципом обнаружения, основанном на новых более сложных физических принципах.

В данной работе были созданы люминесцентные метки с принципиально новым подходом к кодированию информации. Подход состоит в различии скоростей фотовыцветания частей люминесцентной метки с помощью вариации атомов галогенов в составе координационных соединений различных металлов. Для этого была исследована серия комплексов иона  $\text{Eu}^{3+}$  с галогенированными органическими лигандами. Введение галогенов позволяет изменять фотостабильность всего комплекса за счёт того, что химическая связь между галогеном и молекулой лиганда ослабевает при введении более тяжелого атома (Cl, Br и I) [8]. Обнаружено, что полученные комплексы обладают идентичным спектром люминесценции (см. Рис. 1), что связано с одинаковой симметрией координационного полиэдра. В то же время комплексы имеют различную пороговую плотность мощности УФ-облучения, при котором начинается фотодеградация соединений.

Поскольку значения пороговой плотности мощности составляют 0.70 и 0.08 мВт/см<sup>2</sup> для комплексов с атомами хлора и йода, соответственно, эти комплексы были выбраны для создания люминесцентной метки в которой разные фрагменты были нанесены разными соединениями. Таким образом, печатная защитная метка невидима при обычном освещении и люминесцирует в УФ-лучах. Облучение метки источником излучения с плотностью мощности 0.1-0.6 мВт/см<sup>2</sup> приводит к фотовыцветанию частей метки на основе соединения с атомами йода и становится видна зашифрованная информация. Процесс достаточно быстрый, и полная деградация наступает примерно через 5 минут такого облучения.

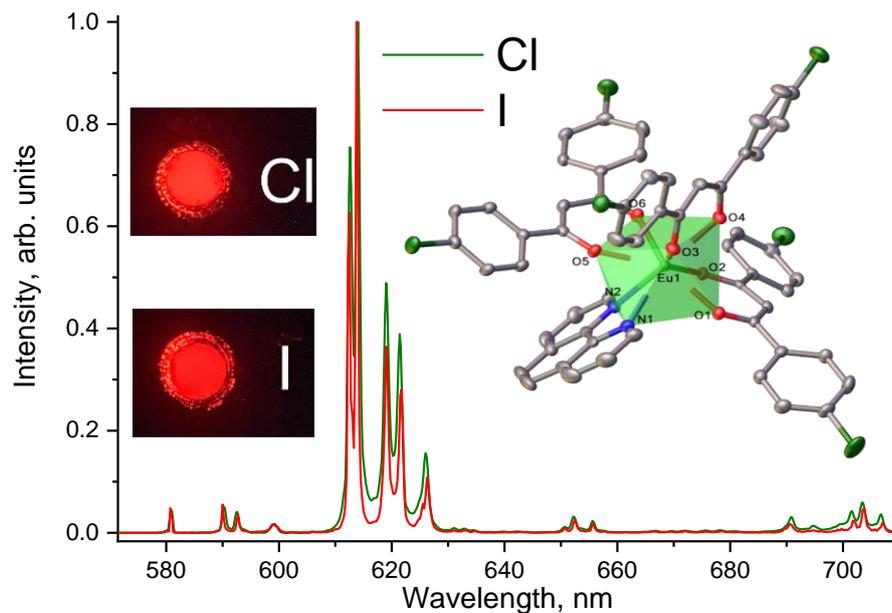


Рис. 1: Спектры люминесценции исследованных комплексов с атомами хлора и йода при 77 К.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ проект №25-13-00399.

**e-mail:** [korshunovvm@lebedev.ru](mailto:korshunovvm@lebedev.ru)

Список литературы

1. Yu X., Zhang H., Yu J. Luminescence anti-counterfeiting: from elementary to advanced //Aggregate. – 2021. – Т. 2. – №. 1. – С. 20-34.
2. Elkins K. M. (ed.). Trends in Counterfeit Drugs. – CRC Press, 2023.
3. Yu X., Zhang H., Yu J. Luminescence anti-counterfeiting: from elementary to advanced //Aggregate. – 2021. – Т. 2. – №. 1. – С. 20-34.

## Фотокаталитическая активность системы на основе двухвалентного самария и алюминийалкил гидрида в реакции восстановительного дегалогенирования бензилхлорида

К.С. Василюк,<sup>a</sup> С.М. Якупова,<sup>a</sup> Д.И. Галимов,<sup>a</sup> Р.Г. Булгаков<sup>b</sup>

*a) Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа*

*б) Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа*

Разработка селективных и эффективных каталитических систем является одной из важнейших задач современного органического синтеза. В этом контексте соединения двухвалентного самария представляют исключительный интерес благодаря своей способности выступать в роли мощных одноэлектронных восстановителей с широким спектром реакционной способности [1]. Однако их применение ограничено необходимостью использования стехиометрических количеств, что обуславливает большой расход соли металла и органических растворителей. Ключевым условием перехода к каталитическим режимам является организация устойчивого редокс-цикла  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$  [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования фотокаталитической активности системы на основе иона  $\text{Sm}^{2+}$  и диизобутилалюминий гидрида  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  в реакции восстановительного дегалогенирования бензилхлорида.

Взаимодействие  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  в среде ТГФ при комнатной температуре и атмосферном давлении приводит к восстановлению  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Sm}^{2+}$  с образованием комплекса  $\text{SmCl}_2 \cdot 2\text{TGF}$  [2]. Этот процесс является длительным ( $\geq 2$  ч), однако значительно ускоряется (до нескольких минут) при УФ-облучении. Восстановление  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  легко контролируется по появлению характерной темно-зеленой окраски раствора, а в спектрах поглощения и ФЛ реакционного раствора максимумов при 588 и 780 нм, соответственно, характерных для иона  $\text{Sm}^{2+}$  (Рис. 1., кривые 1 и 3).

Введение бензилхлорида в темно-зеленый раствор, полученный при восстановлении  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  алкилгидридом, приводит сначала к существенному ослаблению окраски раствора, а затем к его полному обесцвечиванию. Одновременно в спектре поглощения раствора появляются узкие f-f-полосы в области 350-480 нм, характерные для ионов  $\text{Sm}^{3+}$  (Рис. 1, кривая 2). Таким образом, бензилхлорид «возвращает» самарий в исходное трехвалентное состояние. Последующее облучение реакционного раствора в присутствии бензилхлорида вновь приводит к появлению в спектре поглощения диффузной полосы в красной области и раствор приобретает зеленый цвет.

Анализ методами ВЭЖХ, ГХ-МС, ЯМР  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$  органической фазы – продуктов разложения реакционного раствора, полученного после трехчасового облучения нефилтрованным светом, показал, что конверсия бензилхлорида составляет 82,6 %, а ее основными продуктами являются толуол с выходом 72,0 % и 1,2-дифенилэтан с выходом 2,0 %. Также в небольшом количестве (< 2,0 %) образуется бензиловый спирт.

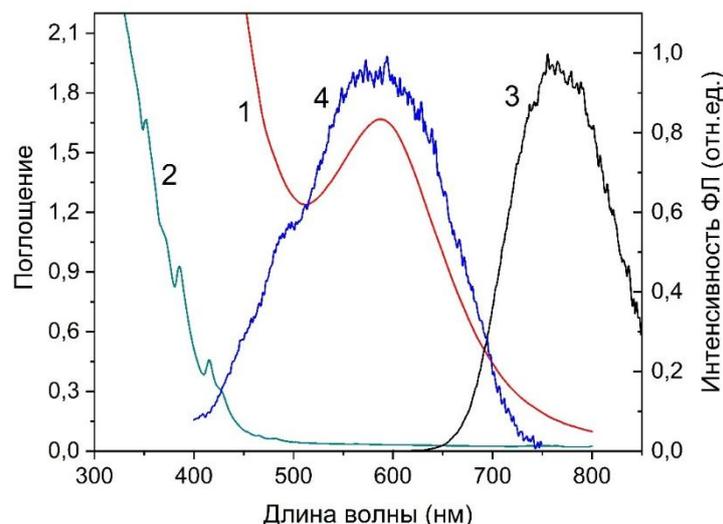


Рис. 1. Спектры поглощения (1-2), фотолюминесценции (3) и возбуждения фотолюминесценции (4) системы  $\text{Sm}^{2+}$ - $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ -ТГФ до (1, 3, 4) и после (2) добавления бензилхлорида.  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм (3),  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 770$  нм (4);  $l = 1$  см,  $T = 298$  К.

Контрольные эксперименты подтвердили, что ключевым условием, определяющим эффективность данной фотокаталитической реакции, является наличие в системе всех трех компонентов:  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  и фотооблучения.

Изучение влияние длины волны и времени облучения, соотношения реагентов показало, что максимальная конверсия субстрата и выход целевых продуктов достигается при облучении УФ-светом ( $\lambda_{\text{max}} = 350$  нм) в течении 8 часов при соотношении реагентов  $\text{Sm}^{2+}:i\text{Bu}_2\text{AlH}:\text{бензилхлорид} = 1:40:10$ . Полученные данные позволили предложить механизм фотокаталитического восстановления, включающий фотоиндуцированное одноэлектронное восстановление бензилхлорида с образованием бензильного радикала, последующее его превращение в толуол или димеризацию.

#### Литература

1. Chen R., Bai Y., Wei B. Samarium redox catalysis // *Chem. Synth.* 2025, 5, 62.
2. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. Acceleration of  $\text{Sm(III)} \rightarrow \text{Sm(II)}$  reduction under the combined action of the chemical reductant diisobutylaluminum hydride and UV irradiation // *J. Photochem. Photobiol. A*, 2022, 425, 113711.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 25-23-01381).

**e-mail:** kristina.vasiluk@inbox.ru

## Получение халькогенидных материалов на основе дисульфида ниобия

Е.И. Ефремова

*МИРЭА – Российский технологический университет*

Альтернативная энергетика становится всё более актуальна в стремительно развивающемся мире. Ведущим материалом в данной отрасли является легированный кремний, однако параллельно с ним исследуются соединения со структурой перовскита, преимущество которых заключается в возможности варьирования ширины запрещенной зоны путем создания твердых растворов или слоев с разным стехиометрическим и химическим составом, что обеспечивает больший спектр поглощения света, которые потенциально могли бы удешевить и упростить производство, а также увеличить эффективность солнечных элементов. Перспективными прекурсорами являются сульфиды d-элементов в низшей степени окисления, такие как  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$  [1] и т.д., за счет слоистой структуры и полупроводниковых свойств. Модификация данных слоистых халькогенидов приводит к образованию перовскитных структур, которые уже на данный момент способны показывать КПД в 25% в солнечной энергетике, что сравнимо с главным, но не единственным и не последним героем фотовольтаики в наше время – кремнием.

Актуальной задачей является определение оптимальных параметров синтеза и физико-химическое исследование слоистых материалов на основе халькогенидов. В данной работе, рассмотрена возможность получения соединений со структурой перовскит на основе  $\text{NbS}_2$ , а также осуществлена интеркаляция других атомов в полученные прекурсоры. Материалы синтезировались в кварцевой ампуле в муфельной печи. Исходные вещества помещали в ампулу, откачивали до остаточного давления  $5\text{--}9 \cdot 10^{-1}$  Па, проводили отпайку, герметизированную ампулу помещали в муфельную печь. Скорость нагрева, температура процесса и время выдержки при заданной температуре регулировались в ходе экспериментов по результатам, полученных методом рентгенофазового анализа (РФА).

На основании ряда экспериментов по варьированию параметров, составов исходных смесей и факторов, влияющих на процесс, по данным РФА выполнен синтез и подобраны условия для получения индивидуальных фаз  $\text{Cu}_3\text{NbS}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$ ,  $(\text{LaS})_{1,14}\text{NbS}_2$ . Исследованы вольтамперные характеристики с помощью пикоамперметра для  $\text{Cu}_3\text{NbS}_4$ , и  $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$ . Сделан вывод о невозможности образования перовскитной структуры  $\text{CdNbS}_3$  и  $\text{CuNbS}_3$ . Методом жидкофазного синтеза получено соединение, имеющее структуру подобную колумбиту  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ , требующее дальнейших исследований для установления стехиометрического состава и свойств.

1. Photoelectric Structure and Magnetic Changes Caused By Niobium Disulfide Adsorbing (non)-metal Atoms Under Defects." Journal of Molecular Modeling, vol. 29, no. 7, 2023, p. 210.

**e-mail:** katifeefremova@yandex.ru

## Зеленая стратегия биовыщелачивания редкоземельных металлов из их труднорастворимых соединений с помощью микромицетов

Н.А. Сороколетова, С.Н. Беляев, Д.В. Белов

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук»*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются во всех современных отраслях промышленности и являются ценным стратегическим ресурсом. Хотя РЗЭ присутствуют в земной коре в достаточном количестве, доля их извлечения очень мала по сравнению с другими металлами. В то же время, быстро растут отходы электронной промышленности, которые содержат значительное количество редкоземельных металлов.

В отличие от гидрометаллургического пути извлечения РЗЭ из их труднорастворимых соединений, технология биовыщелачивания является более экологичной и менее энергоемкой. По сравнению с бактериальным биовыщелачиванием биовыщелачивание микромицетами имеет ряд преимуществ: микромицеты способны расти в широком диапазоне значений pH, приспосабливаться к условиям с повышенным содержанием ионов тяжелых металлов, для их жизнедеятельности достаточно недорогих органических субстратов.

В работе изучали биовыщелачивание скандия, иттрия, самария и лантана из их оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  методом прямого контакта микромицетами *Aspergillus niger*. Их способность к извлечению катионов металлов связана с образованием не только органических кислот, но и специфических органических хелаторов, продуцируемых в результате жизнедеятельности микромицетов. Для проведения экспериментов по биовыщелачиванию на дно стерильных чашек Петри помещали навески оксидов РЗЭ и заливали среду Чапека-Докса. Стерильную питательную среду с порошками оксидов тщательно перемешивали для равномерного распределения частиц по объёму. Чашки с застывшей питательной средой термостатировали 3 суток, после чего инокулировали культурой *A. niger*. Инкубацию проводили при температуре  $27 \pm 2$  °C в течение 6 мес. до полного истощения питательной среды. Сравнение проводили с контрольными чашками, которые оставались стерильными и инкубировались также в течение 6 мес.

Для подтверждения гипотезы о накоплении РЗЭ клетками микромицета, навеску 2 г сухого остатка биомассы микромицета *A. niger* без питательной среды после процесса биовыщелачивания озоляли в высокотемпературной печи ( $550^\circ\text{C}$ , 3 ч), затем к золе приливали 5 мл азотной кислоты (63%) и упаривали раствор до объема пробы 1 мл. Полученную пробу растворяли в бидистиллированной воде и анализировали спектрометрическим методом на наличие скандия, иттрия, самария и лантана. Результаты подтвердили накопление ионов РЗЭ в клетках микромицета.

Для изучения подтверждения нахождения ионов  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в растворенном виде в питательной среде и исследования выщелачивающих метаболитов микромицета проводили непрерывную экстракцию с помощью хлороформа и изопропило-

вого спирта. Высохшую питательную среду с остатками культуры микромицетов (мицелий и споры) измельчали и непрерывно экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 1 ч. Для отделения остатков клеток и спор микромицетов, полученные экстракты светло-жёлтого цвета были дважды профильтрованы через мембранный фильтр.

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа установили наличие ионов  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в экстрактах питательной среды. Предполагается, что ионы РЗЭ диффундируют в среду в виде соединений с органическими кислотами и хелаторами, продуцируемыми микромицетом в процессе жизнедеятельности. Для исследования выщелачивающих метаболитов было проведено исследование экстракта мицелия на хромато-масс-спектрометре. По результатам исследований был идентифицирован ряд агентов, способных к взаимодействию с  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  в питательной среде и хелатированию ионов РЗЭ.

**e-mail:** n.sorokoletova@ipfran.ru

## Новый термически стабильный анионный металл-органический каркас $\text{Na}[\text{Ce}(\text{BDC})_2(\text{DMF})_2]$ : структура и применение в качестве носителя для катализаторов

Н.М. Никандров<sup>а</sup>, С.А. Спаская<sup>б</sup>, М.А. Тедеева<sup>б</sup>, А.Л. Кустов<sup>б</sup>, Д.М. Цымбаренко<sup>б</sup>

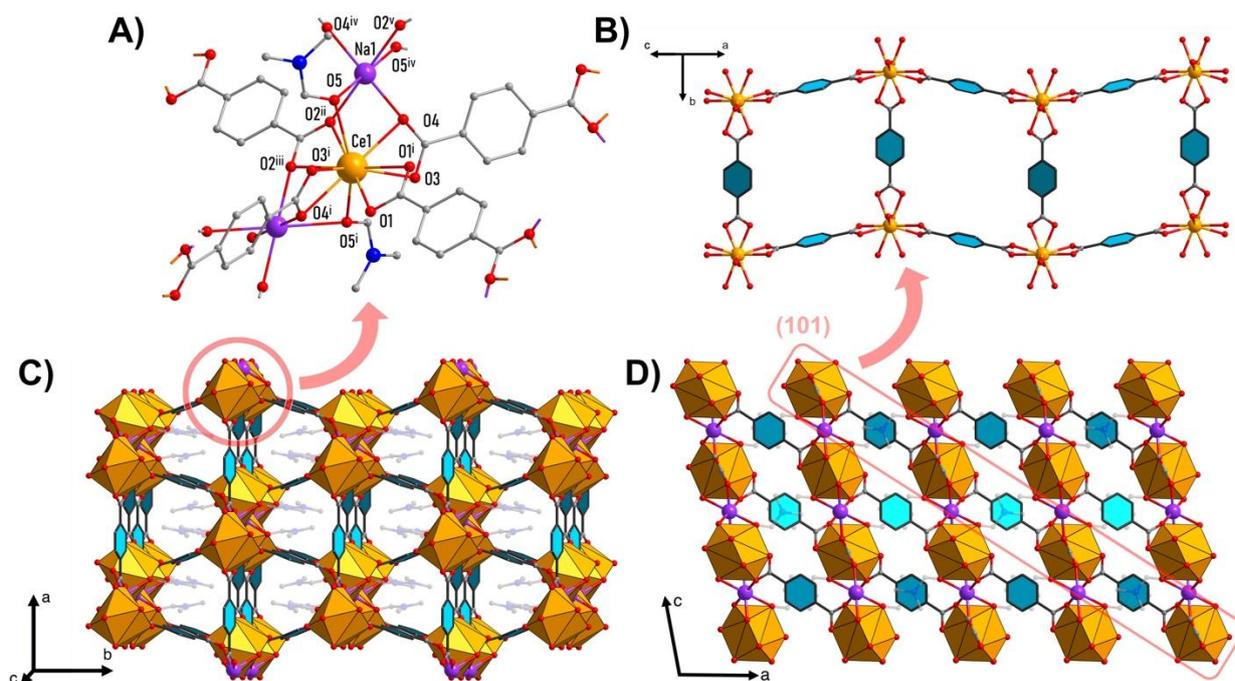
*а) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

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

Металл-органические каркасы – это класс соединений, состоящих из металлических центров, связанных между собой би- или политопичными лигандами, формируя трехмерные пористые координационные полимеры. Интерес к данному классу соединений вызван прежде всего их высокой пористостью и потенциалом к модификации. Это особенно ценно при создании катализаторов, поскольку обеспечивает равномерное распределение активной фазы по большой площади носителя.

Среди металл-органических каркасов на основе редкоземельных элементов наибольший интерес для каталитических применений вызывают соединения церия за счет возможности протекания обратимых переходов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Металл-органические каркасы на основе  $\text{Ce}^{4+}$  обычно содержат октаэдрические структурные блоки с остовом  $[\text{Ce}_6\text{O}_8]^{8+}$  или  $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ , связанные между собой анионами карбоновых кислот. Пористые координационные полимеры на основе  $\text{Ce}^{3+}$  демонстрируют большее структурное разнообразие за счет переменных координационных чисел (6–12) и построены из моно-, биядерных или цепочечных структурных блоков, связанных между собой политопичными лигандами в трехмерный каркас. Особый интерес для пост-синтетической модификации представляют анионные металл-органические каркасы, отрицательный заряд которого компенсируется катионами, расположенными в пустотах. Это позволяет проводить катионный обмен между ионами исходной структуры и катионами активной фазы будущего катализатора.

В данной работе синтезирован анионный металл-органический каркас состава  $\text{Na}[\text{Ce}(\text{BDC})_2(\text{DMF})_2]$  ( $\text{BDC}^{2-}$  – анион терефталевой кислоты,  $\text{DMF}$  – диметилформамид (ДМФА)). По данным порошковой дифракции было установлено, что структура данного соединения состоит из слоев  $[\text{Ce}(\text{BDC})_2]^-$ , в пустотах между которыми располагаются молекулы ДМФА, а также катионы натрия, которые компенсируют отрицательный заряд и связывают слои в трехмерный каркас (рис. 1). Установлено, что активация при  $250^\circ\text{C}$  в течение 14 часов в динамическом вакууме ( $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.) приводит к удалению координированных молекул растворителя, однако, не приводит к структурным изменениям, что подтверждается данными ТГА, *in situ* политермической рентгеновской дифракции, данными полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения, а также результатами элементного анализа.



**Рисунок 1.** Кристаллическая структура  $\text{Na}[\text{Ce}(\text{BDC})_2(\text{DMF})_2]$ : координационное окружение атомов церия и натрия (A), структура изолированного слоя (атомы натрия и молекулы ДМФА не приведены для наглядности) (B), фрагмент кристаллической структуры, демонстрирующий каналы вдоль кристаллографической оси  $c$  (C), фрагмент кристаллической структуры, демонстрирующий упаковку слоев (D). Цветовой код: Ce – оранжевый, Na – фиолетовый, O – красный, N – синий, C – серый. Бензольные кольца терефталевой кислоты выделены бирюзовым. Атомы водорода не приведены для наглядности.

Синтезированный образец  $\text{Na}[\text{Ce}(\text{BDC})_2(\text{DMF})_2]$  был модифицирован катионами меди методом пропитки в растворе нитрата меди в метаноле. По данным РСМА содержание меди в образце составило 3,3 масс. %. Модификация металл-органического каркаса не приводит к изменению его кристаллической структуры.

Каталитическая активность образца  $\text{Cu}@\text{Na}[\text{Ce}(\text{BDC})_2(\text{DMF})_2]$  была исследована в реакции окисления угарного газа. Присутствие данного катализатора в реакционной смеси позволяет достичь полной конверсии угарного газа при температуре 380°C. Установлено, что максимальная скорость превращения ( $347,1 \text{ ммоль} \cdot (\text{г кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) и минимальная температура полной конверсии угарного газа (300°C) достигаются при условии предварительной активации в потоке реакционной смеси при 260°C в течение 2 часов. Активация образца приводит к разрушению металл-органического каркаса с образованием наночастиц  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ .

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

**e-mail:** nikita\_nikandrov@inbox.ru

## Фазовые переходы и обратимые химические реакции в комплексах лантанидов: путь к высокочувствительным люминесцентным термометрам

Л.О. Целых,<sup>а</sup> В.В. Уточникова<sup>б</sup>

*а) Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*б) Центр передовых исследований НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

Температура является одним из наиболее часто измеряемых параметров в природных и инженерных системах. Однако, несмотря на существование большого разнообразия контактных и бесконтактных термометров, создание высокочувствительных люминесцентных термометров на основе координационных соединений лантанидов представляет особый интерес. Для бесконтактной люминесцентной термометрии характерна быстрая реакция, высокое температурное и пространственное разрешение и конкурентная температурная чувствительность.

В качестве перспективных люминесцентных материалов с температурно-зависимой люминесценцией были выбраны бензоаты тербия-европия благодаря их узким полосам люминесценции, значительному Стоксову сдвигу, длительным временам жизни. А также благодаря возможности использовать отношение интенсивностей полос Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> в качестве отклика, что исключает необходимость дополнительной калибровки термометра. Это сочетание свойств позволяет существенно расширить применение таких материалов в практике. Однако уже изученные лантанидные датчики, основанные только на температурно-зависимой передаче энергии, обычно демонстрируют сравнительно низкую температурную чувствительность и ограниченный рабочий диапазон.

Чтобы преодолеть ограничения температурной чувствительности, обусловленные температурно-зависимыми переносами энергии между ионами металлов, в настоящей работе предложены два подхода к повышению чувствительности люминесцентных термометров на основе координационных соединений тербия-европия.

Первый предложенный подход основан на использовании обратимой химической реакции дегидратации, существенно влияющей на люминесцентные свойства координационных соединений. В водной суспензии биметаллического твёрдого раствора Tb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>(bz)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> дегидратация и последующее присоединение молекул воды при нагревании и охлаждении приводят к сильному изменению спектра люминесценции и обеспечивают температурную чувствительность более 50%/°C в узком диапазоне около 65 °C, что близко к рекордным значениям для люминесцентных термометров, хотя ограниченная растворимость излучателя вызывает гистерезис зависимости температурной чувствительности от температуры и накладывает ограничения на практическое применение.

Второй подход основан на использовании фазового перехода в координационных соединениях, что до настоящего времени было практически не исследовано для подобных систем. Порошки бензоатов тербия-европия Tb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(bz)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> демонстрируют температурную чувствительность порядка 1.5% в очень широком диапазоне 25–

400 °С, причём максимальная чувствительность достигается при структурных изменениях комплексов, связанных с дегидратацией в области 50–100 °С, при этом термометр работает воспроизводимо и без гистерезиса.

За счёт гидрофобных свойств бензоатного лиганда дегидратация в твёрдой фазе протекает необратимо, что позволило реализовать новый тип необратимых люминесцентных термометров для регистрации перегрева выше 80 °С в процессах, где невозможен контроль температуры в реальном времени. Такие порошки  $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3(H_2O)_2$  можно рассматривать как датчики перегрева с очень высокой чувствительностью  $Sr = 56\%/^{\circ}C$  пригодных к повторному использованию, что открывает перспективы для биомедицины, защитной печати и других областей, а также демонстрирует общую стратегию получения высокочувствительных термометров в широком интервале температур на основе координационных соединений лантанидов.

**e-mail:** tcelykhlo@my.msu.ru

## Использование 2,6-добензгидрилфенолятного лиганда для получения люминесцентных комплексов лантанидов

Д.А. Бардонов,<sup>а,б</sup> К.А. Лысенко,<sup>в</sup> М.Е. Миняев,<sup>а,г</sup> Л.Н. Пунтус,<sup>а,д</sup> Д.М. Ройтерштейн<sup>а,б</sup>

*а) Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*б) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия*

*в) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

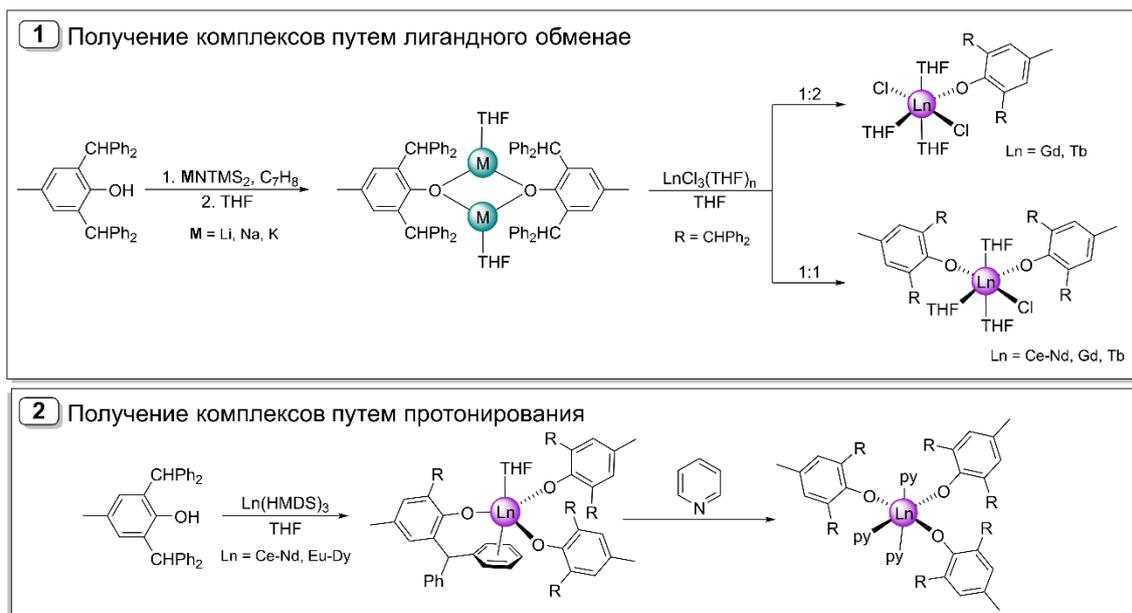
*г) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

*д) Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия*

Люминесцентные комплексы лантанидов используются во множестве областей современной науки, включая сенсорику, люминесцентную термометрию, биовизуализацию и материалы для OLED-дисплеев. Для сенсibilизации люминесценции в координационных соединениях лантанидов применяются «лиганды-антенны», обеспечивающие поглощение и передачу энергии на ионы  $\text{Ln}^{3+}$ . Подбор «лиганда-антенны» является одной из важных задач для получения ярко-люминесцирующих комплексов лантанидов.

Мы предположили, что использование 2,6-добензгидрил-4-метилфенолятного лиганда ( $\text{Ar}^*\text{O}^-$ ,  $\text{Ar}^* = 2,6\text{-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$ ), сочетающего высокую стерическую нагрузку, интересные фотофизические свойства<sup>1</sup> и простоту синтеза, позволит получить семейство ярко-люминесцирующих комплексов лантанидов. Большой объем арилоксидного лиганда должен был позволить получить комплексы с низким координационным числом металла и короткими связями между ионом  $\text{Ln}^{3+}$  и «лигандом-антенной».

Для получения целевых комплексов (рис. 1) были исследованы различные синтетические подходы. Депротонирование исходного фенола с помощью  $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ) привело к образованию димерных арилоксидов щелочных металлов. Последующее взаимодействие хлоридов лантанидов с полученными арилоксидами позволило выделить моно- и бис(феноляты) лантанидов. Неожиданно оказалось, что трис(феноляты) могут быть получены только в реакциях протолиза между гексаметилдисиламидами лантанидов и фенолом, а при попытке получения трис(фенолята) церия был получен биядерный бис(фенолятный) ат-комплекс.



**Рисунок 1.** Получение арилоксидных комплексов лантанидов

Соединения тербия и неодима демонстрировали типичную металлоцентрированную люминесценцию с высокими квантовыми выходами (от 40 до 70% для комплексов тербия), а для комплексов церия длина волны максимальной интенсивности излучения изменялась в зависимости от силы поля лигандов (от голубой до желто-оранжевой области видимого спектра).

[1] D.A. Bardonov, D.I. Nasyrova, M.T. Metlin *et al.* // *New J. Chem.* **2026**, 50, 1261-1272.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №22-13-00312-П).

**e-mail:** daniil.bardonov@yandex.ru

## Исследование восстановления халькогенов и 2,1,3-бензохалькодиазолов формамидинатом иттербия(II)

Селезнев В.Е.,<sup>а,б</sup> Пушкаревский Н.А.,<sup>а</sup> Сухих Т.С.,<sup>а</sup> Конченко С.Н.<sup>а</sup>

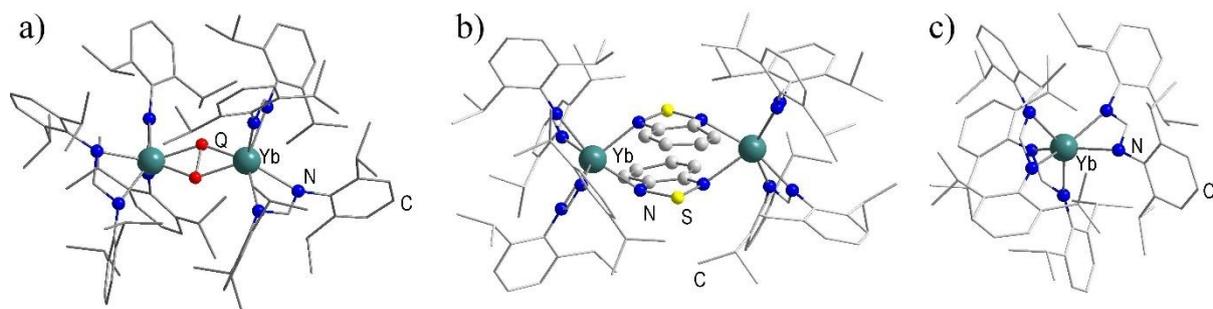
*а) ИИХ СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

*б) Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

Наша работа посвящена химии комплексов лантаноидов в степени окисления +2, которые можно использовать для восстановительной активации малых молекул и стабилизации их восстановленных форм. Были исследованы комплексы иттербия с гибким формамидинатным лигандом ( $\text{dippForm}^- = \text{HC}(\text{Ndipp})_2^-$ ,  $\text{dipp} = 2,6\text{-дизопрропилфенил}$ ), способным изменять свою геометрию при введении других лигандов различного объема в координационную сферу [1, 2]. Нейтральные донорные лиганды (например, ТГФ) могут приводить к нежелательным процессам, например, к раскрытию цикла ТГФ, или к замедлению взаимодействия за счет блокирования координационной сферы. Мы использовали бис-формамидинатный комплекс иттербия (II),  $\text{Yb}(\text{dippForm})_2$ , который может быть получен как с координированными молекулами ТГФ, так и в десольватированном виде.

Восстановление элементарных халькогенов (Q: O<sub>2</sub>, Se, Te), используемых в качестве модельного субстрата, приводит к включению фрагмента  $\mu\text{-Q}_2$  в состав биядерного комплекса  $[\{\text{Yb}(\text{dippForm})_2\}_2(\mu\text{-Q}_2)]$  (Рис. 1а). Восстановление теллура комплексом  $[\text{Yb}(\text{dippForm})_2(\text{thf})]$ , содержащим ТГФ, приводит к раскрытию его цикла и связыванию с дихалькогенидным фрагментом  $[\{\text{Yb}(\text{dippForm})_2\}_2\{\mu_2\text{-Te}_2(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]$ . Интересно, что избыток восстановителя не приводит селективно к моно-халькогенидным формам. При восстановлении N<sub>2</sub>O, как источника одного атома кислорода, образуется не ожидаемый  $\mu$ -оксидный комплекс, а трис-амидинат  $[\text{Yb}(\text{dippForm})_3]$  (Рис. 1с), что предполагает радикальный маршрут протекания реакции.

Восстановление свободным от ТГФ формамидинатом иттербия(II) 2,1,3-бензохалькодиазолов (BQD = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Q, Q = S, Se, Te) демонстрирует возможность стабилизации их анион-радикальных форм в координационной сфере иттербия. Бензотиадиазол образует комплекс  $[\{\text{Yb}(\text{dippForm})_2\}_2(\mu_2\text{-BQD})_2]$  (для Q = S) с двумя мостиковыми молекулами гетероцикла, лежащими в параллельных плоскостях с расстоянием между гетероциклами примерно 3,0 Å, допускающим стекнинг-взаимодействие (Рис 1b). В случае теллура проявляется его склонность к образованию прочных халькогеновых связей (вторичное связывание во фрагменте Te<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), что приводит к плоскому мостиковому бис-теллурадиазольному фрагменту в комплексе такого же состава.



**Рисунок 1.** Строение комплексов в кристаллической фазе (по данным РСА):  
a)  $[\{Yb^{(dippForm)_2}\}_2(\mu-Q_2)]$ ; b)  $[\{Yb^{(dippForm)_2}\}_2(\mu_2-BSD)_2]$ ; c)  $[Yb^{(dippForm)_3}]$ . Атомы водорода не показаны, органические лиганды показаны в упрощенном виде.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Минобрнауки России и Центру коллективного пользования ИХХ СО РАН.

E-mail: [v.seleznev1@g.nsu.ru](mailto:v.seleznev1@g.nsu.ru)

Список литературы

1. B. Yu. Savkov, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Aust. J. Chem.* **2022**, 75, 732. DOI: 10.1071/ch21271.
2. Y. 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. DOI: 10.1002/ejic.201800201.

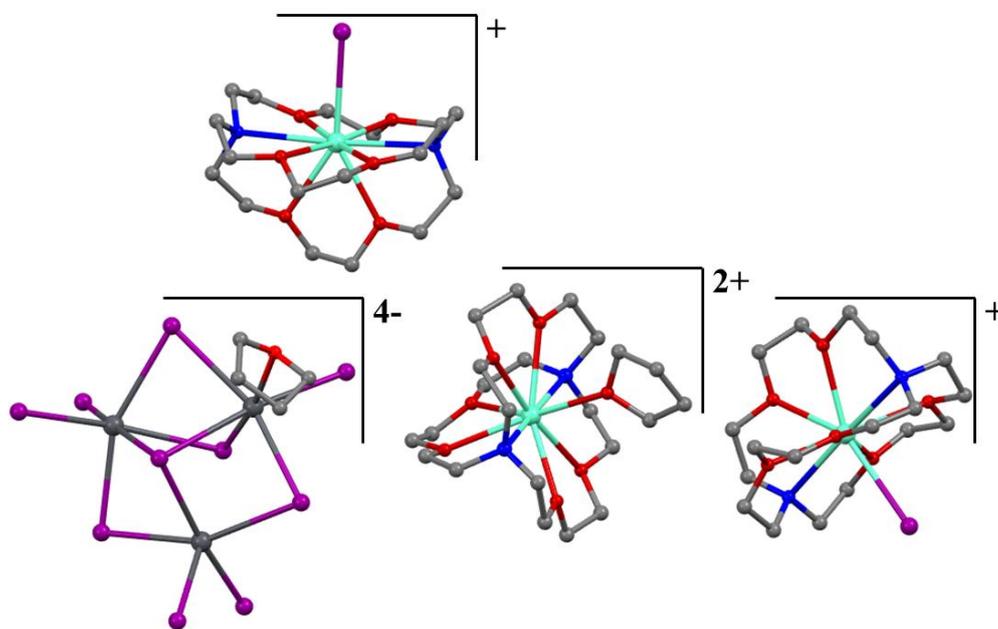
## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ

А.Н. Остросаблин, В.А. Ильичев, А.Ф. Рогожин, М.Н. Бочкарев

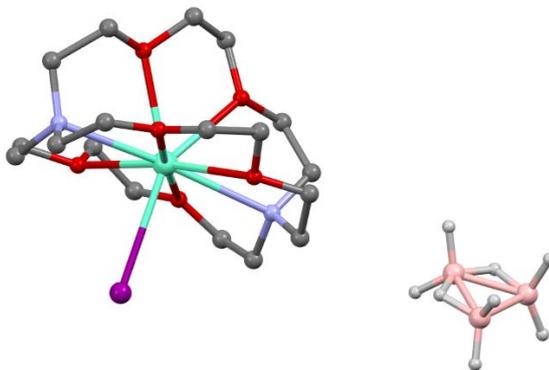
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*

Европий занимает особое место среди лантаноидов по причине устойчивости своего двухвалентного состояния и наличию разрешенной по чётности  $f-d$  люминесценции. В отличие от  $f-f$ ,  $f-d$  люминесценция сильно зависит от химического окружения иона лантаноида. Ранее нами был получен комплекс двухвалентного европия  $[\text{Eu}(\text{DME})_4][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ , проявляющий интенсивную термически зависимую двухполосную люминесценцию, исходящую из двух центров –  $\text{Eu}(\text{DME})_4^{2+}$  и  $\text{Cu}_2\text{I}_4^{2-}$ . Для получения этого соединения был использован комплекс двухвалентного европия с анионными перфтормеркаптобензотиазолятными лигандами  $\text{Eu}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2$ .

С целью использования в качестве прекурсоров в данной работе были синтезированы комплексы двухвалентного европия с тем же анионным лигандом и рядом макроциклов. Целевые соединения, состоящие из комплексного катиона двухвалентного европия и кластерных анионов, были получены только в случае макроциклического лиганда [2.2.2]криптана [1]. В реакции с  $\text{PbI}_2$  был получен нелюминесцентный продукт состава  $[\text{Eu}(\text{[2.2.2]cryptand})]_2[\text{Eu}(\text{[2.2.2]cryptand})\text{THF}][\text{Pb}_3\text{I}_{10}\text{THF}]$  (Рис. 1а). Также была проведена реакция с  $[\text{V}_4\text{N}][\text{V}_3\text{H}_8]$ , в результате чего был получен люминесцентный продукт  $[\text{Eu}(\text{[2.2.2]cryptand})][\text{V}_3\text{H}_8]$  (Рис. 1б). Структуры полученных соединений были установлены методом РСА.



а



б

Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов  $[\text{EuI}([2.2.2]\text{cryptand})]_2[\text{Eu}([2.2.2]\text{cryptand})\text{THF}][\text{Pb}_3\text{I}_{10}\text{THF}]$  (а) и  $[\text{EuI}([2.2.2]\text{cryptand})][\text{B}_3\text{H}_8]$  (б)

Комплекс с борогидридным кластерным анионом обладает интенсивной синей люминесценцией с квантовым выходом 73% и максимумом эмиссии 448 нм. При охлаждении данного комплекса наблюдается сдвиг эмиссии в синюю область до 430 нм, что нехарактерно для соединений двухвалентного европия, большинство из которых демонстрирует при охлаждении красный сдвиг люминесценции. Так как бор обладает высоким сечением захвата нейтронов, то от полученного соединения можно ожидать люминесцентного отклика на нейтронное облучение, что делает его перспективным кандидатом в новые сенсорные материалы.

[1] Anton N. Ostrosablin, Vasily A. Ilichev, Anton F. Rogozhin, Olga V. Kuznetsova, Pavel V. Dorovatskii, Roman V. Rumyantsev, Georgy K. Fukin, Mikhail N. Bochkarev. *Inorganica Chimica Acta*, **2026**, 590, 122987

e-mail: [ostrosablin.a@yandex.ru](mailto:ostrosablin.a@yandex.ru)

## РАСТВОРИМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ГАЛОГЕНИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

Дегтярева С.С.,<sup>а,б</sup> Бардонов Д.А.,<sup>а,б</sup> Ройтерштейн Д.М.<sup>а,б</sup>

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

б) *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»*

Координационные и металлоорганические соединения лантанидов находят широкое применение в химии. Для синтеза комплексов лантанидоорганических соединений традиционно используют безводные галогениды или комплексы типа  $\text{LnHal}_3(\text{THF})_x$ . Однако их низкая растворимость в органических растворителях ограничивает развитие этой области. Перспективной альтернативой являются высокосимметричные комплексы хлоридов РЗЭ с полидентатными N-донорными лигандами вида  $\text{LnCl}_3(\text{R}_3\text{tach})_2$ , где  $\text{R}_3\text{tach}$  — 1,3,5-триалкил-1,3,5-триазациклогексан. Такие соединения хорошо растворимы в углеводородных растворителях, поскольку наличие объемных лигандов препятствует ассоциации. С  $\text{Me}_3\text{tach}$  были получены псевдосэндвичевые комплексы **Ln1** для металлов от лантана до диспрозия и комплексы **Ln2**, построенные в виде ионных пар, для лантанидов конца ряда.<sup>1</sup> Эти соединения могут служить универсальными строительными блоками для синтеза гетеролигандных соединений лантанидов (типа **Ln3**) с дополнительными лигандами-антеннами, обеспечивающими не прямой перенос энергии на ион металла и увеличение интенсивности люминесценции (схема 1).

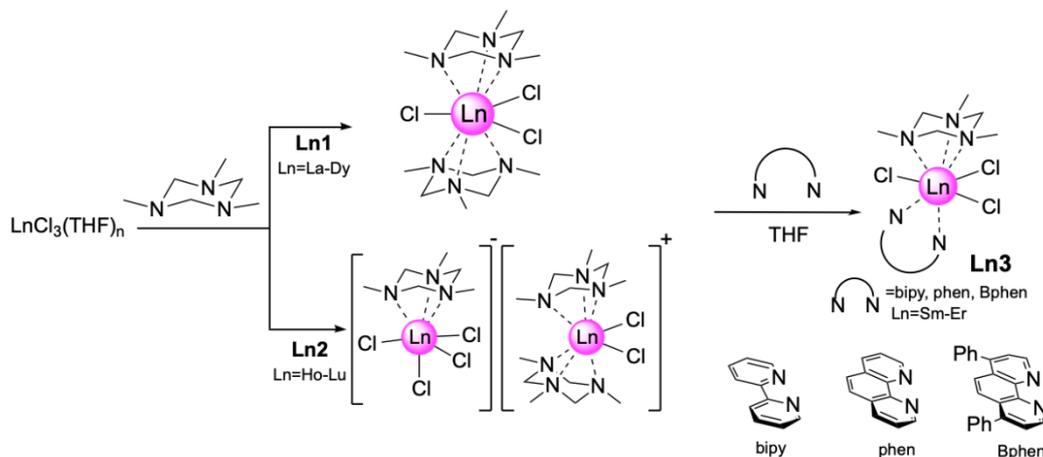


Схема 1.

В данном докладе будет обсуждаться влияние увеличения стерической нагрузки алкильных заместителей в  $\text{R}_3\text{tach}$  на структуру, растворимость и химические свойства образуемых комплексов. Псевдосэндвичевые *i*- $\text{Pr}_3\text{tach}$ -комплексы **Ln4** (*i*- $\text{Pr}_3\text{tach}$  = 1,3,5-триизопропил-1,3,5-триазациклогексан, рис.1) были получены для металлов от лантана до гадолиния. Для следующих лантанидов образовывались биядерные комплексы **Ln5**, которые выделялись в виде смеси с **Ln4**. Кроме того, *i*- $\text{Pr}_3\text{tach}$ -комплексы обладали большей растворимостью в ароматических углеводородах по срав-

нению с Me<sub>3</sub>tach-аналогами, а также большей лабильностью R<sub>3</sub>tach-лиганда в последующих превращениях.

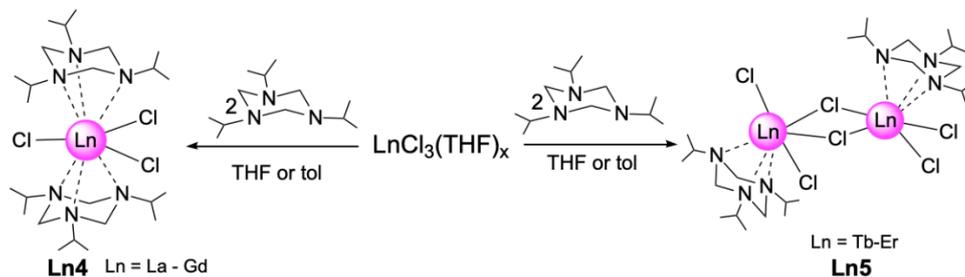


Схема 2.

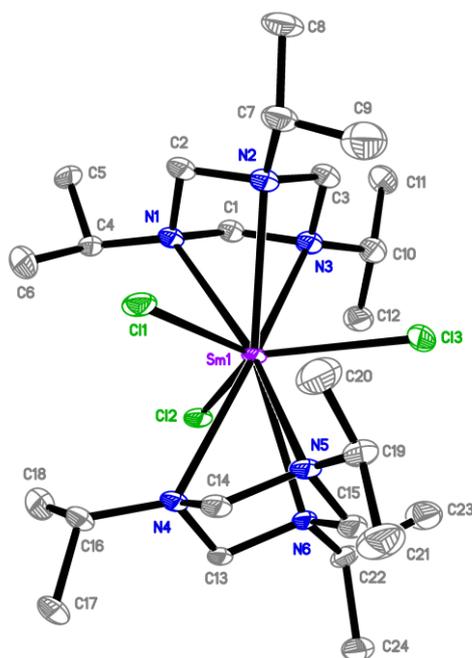


Рис 2. Кристаллическая структура SmCl<sub>3</sub>(i-Pr<sub>3</sub>tach)<sub>2</sub> (**Ln4**).

Таким образом, комплексы LnCl<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>tach)<sub>2</sub> существенно расширяют потенциал в области координационной химии лантанидов, открывая новые перспективы для создания ярко-люминесцирующих соединений с дополнительными лигандами-антеннами.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00312-П.

**e-mail:** [ssdegtyareva@edu.hse.ru](mailto:ssdegtyareva@edu.hse.ru)

**Литература:**

- 1) Degtyareva, S. S.; Bardonov, D. A.; Afanaseva, A. V.; Puntus, L. N.; Lyssenko, K. A.; Birin, K. P.; Minyaev, M. E.; Burykina, J. V.; Taydakov, I. V.; Varaksina, E. A.; Nifant'ev, I. E.; Roitershtein, D. M. Tridentate Nitrogen Ligand as a Tool for the Construction of Well-Defined Rare Earth Trichloride Complexes. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (4), 1867–1878. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03492>.

## Синтез полимерных бета-дикетонатов лантанидов без использования линкерных лигандов

М.М. Исламов,<sup>а</sup> В.Е. Гончаренко,<sup>б,в</sup> Т.А.Поликовский,<sup>в,г</sup> Ю.А.Белоусов<sup>а,в</sup>,  
И.В. Тайдаков<sup>в</sup>

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

б) Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики», 109028,  
Москва, Россия

в) Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева, 119991, Москва, Россия

г) Физтех-школа физики и исследований им. Ландау, Московский Физико-Технический  
Институт, Институтский переулок 9, Долгопрудный, Московская Область, 141700,  
Россия

Дикетонаты лантанидов являются перспективными веществами для задач сенсорики, в основном из-за уникальных спектроскопических и структурных свойств. Заместители R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> в дикетоне могут быть заменены на различные гетероатомные радикалы, что позволяет значительно изменять их свойства. Однако подобные комплексы обладают слабой температурной устойчивостью и хорошей растворимостью, что не позволяет использовать их как высокоэффективный сенсорный материал. Данный недостаток позволяют компенсировать полимерные вариации данных комплексов с использованием так называемых линкерных лигандов: бисфосфиноксиды с разной длиной углеродной цепи, 4,4' дипиридил и т.д. Использование линкеров позволяет получать каркасные координационные полимеры, в том числе металлорганические каркасные полимеры (МОКП) с варьируемым размером пор и малой растворимостью, что позволяет повышать их устойчивость.

В нашей работе предлагается новый класс полимерных комплексов лантанидов без использования лигандов-линкеров, основанный на образовании связи Eu...N длиной ~2.5-2.8Å, где N – атом в составе пиразольного кольца, находящегося в R<sub>1</sub> положении дикетона. Подобный механизм полимеризации значительно меняет структурные свойства. В некоторых случаях комплексы кристаллизуются в нецентросимметричных пространственных группах, что потенциально может приводить к циркулярно-поляризованной люминесценции комплексов. Более того, в комплексах с данным типом полимеризации наблюдается необычное распределение интенсивности переходов. Например, в одном из исследованных случаев переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> становится самым интенсивным переходом в спектре люминесценции. Наконец, термодинамика реакции перехода молекулярной системы в полимерную явно показывает приоритизацию полимерной фазы в рамках рассмотрения устойчивости системы.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 25-13-00399, а также при поддержке Центра Коллективного Пользования МГУ им. М.В.Ломоносова.

**e-mail:** marat310105@gmail.com

## Гибридные материалы на основе слоистых гидроксидов и дипиколинатов редкоземельных элементов

В.М. Гуменюк,<sup>а,б</sup> Е.Д. Шейченко,<sup>а,в</sup> А.Д. Япрынцева<sup>а</sup>

*а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

*б) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

К перспективному классу слоистых неорганических соединений можно отнести класс слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). Изменяя катионный состав металл-гидроксидного слоя и тип интеркалируемого аниона на основе СГ РЗЭ возможно получать люминесцентные, оптические и сенсорные материалы. Несмотря на довольно малые значения интенсивности и квантовых выходов люминесценции для исходных СГ РЗЭ, эффективность люминесценции СГ РЗЭ можно значительно повысить за счет эффекта «антенны». Это достигается путем интеркаляции ароматических анионов в состав СГ РЗЭ. Кроме отдельных анионов в слоистые гидроксиды металлов можно интеркалировать целые анионные комплексы РЗЭ. Такие гибриды особенно интересны с точки зрения исследования взаимодействий оптических центров РЗЭ в сильно отличающемся окружении. В данной работе мы предлагаем использование в качестве интеркалируемых в СГ РЗЭ анионов комплексы РЗЭ на основе пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты. Координационные соединения европия и тербия на ее основе просты в синтезе, обладают высокими квантовыми выходами и интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне, что позволяет использовать их для получения гибридных материалов с настраиваемыми свойствами.

Целью работы являлась разработка методов конструирования гибридных систем на основе слоистых гидроксидов и дипиколинатов РЗЭ с заданными люминесцентными свойствами. Задачи включали в себя синтез монометаллических дипиколинатов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в сольвотермальных условиях (ДМФА: $\text{H}_2\text{O}$  = 7:1, 120 °С, 48 ч). Гомогенный гидролиз хлоридов РЗЭ (Tb, Gd, Y) в присутствии полученных комплексов дипиколинатов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в условиях гидротермальной (140 °С, 24 ч) и гидротермально-микроволновой обработки (140 °С, 30 мин). Анализ состава, структуры, морфологии полученных соединений методами РФА, РСМА, ИК спектроскопии; Анализ люминесцентных свойств (спектры возбуждения, испускания, времена жизни, квантовые выходы). Изучение сенсорных свойств полученных гибридных соединений в водно-спиртовых суспензиях при различной температуре (30-60 °С).

По итогам работы предложена методика получения слоистых гидроксидов РЗЭ (Tb, Gd, Y), интеркалированных дипиколинатами европия и тербия. По данным РФА значение межслоевого расстояния для полученных соединений составило  $\sim 7$  Å, что хорошо согласуется с размером дипиколинатов РЗЭ ( $\sim 8$  Å). Показано, что квантовый выход (31%, 26%) и время жизни (1.8, 1.5 мс) люминесценции дипиколинатов европия и тербия значительно уменьшаются (1.8%, 1.4%, 2%, 1.1% и 0.34, 0.25, 0.31 0.43 мс) по-

сле интеркаляции в слоистые гидроксиды (Tb, Gd, Y). Показано значительное изменение люминесцентных свойств (изменение соотношения полос  $Tb^5D_4-^7F_5/Eu^5D_0-^7F_2$ ) для спиртовой суспензии слоистого гидроксида тербия, интеркалированного дипиколином европия, при добавлении воды. Также продемонстрировано что слоистый гидроксид тербия, интеркалированный дипиколином европия (в форме водно-спиртовой суспензии), может быть использована для детектирования температуры в диапазоне 30-60 °C с чувствительностью  $(5.2 \pm 0.2 \text{ \%}/K)$ .

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке *гранта РНФ* (24-73-00216)

**e-mail:** valerygymenyk@gmail.com

## Полиморфные превращения комплексов, формирующихся в системе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{DMAA} - \text{H}_2\text{O}$

М.С. Полухин,<sup>а</sup> И.А. Караваев,<sup>а</sup> Е.В. Савинкина,<sup>а</sup> Г.А. Бузанов,<sup>б</sup> М.С. Григорьев.<sup>в</sup>

*а) МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571, Москва, Россия*

*б) Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, 119071, Москва, Россия*

*в) Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Россия*

Оксиды РЗЭ в высокодисперсном состоянии находят широкое применение в различных областях синтеза функциональных материалов, в частности твердые растворы системы  $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  обладают ионной проводимостью по ионам  $\text{O}^{2-}$ , из-за чего представляют широкий интерес в качестве ионных проводников для ТОТЭ [1].

Получение и установление оптимальных условий синтеза подобных твердых растворов заданной морфологии, химического и фазового состава является актуальной задачей современного материаловедения. Одним из решений данной проблемы является зарекомендовавший себя гибкий способ получения наноразмерных оксидов РЗЭ различной морфологии с использованием в качестве прекурсоров комплексных соединений [2, 3]. Характерной особенностью данного метода является присутствие в веществе-прекурсоре координированных нитрат-ионов (выполняющих роль окислителя) и органических молекул – топлива, выступающего в качестве восстановителя. Подобное может являться предпосылкой для протекания внутримолекулярной экзотермической окислительно-восстановительной реакции, газообразные продукты, выделяющиеся при этом, способствуют формированию пористой поверхности. Лиганды, как правило, представлены различными амидами, в их числе N,N-диметилацетамид. Полученные ранее комплексные соединения систем  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{DMAA} - \text{H}_2\text{O}$  показали себя как эффективные прекурсоры для синтеза граммовых количеств оксидов РЗЭ с морфологией, зависящей от температуры термической обработки. Данные системы характеризуются наличием двух структурных серий комплексных соединений (рис.1):  $\alpha - [\text{Ln}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3] - P2_1/n$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ ),  $\beta - [\text{Ln}'(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3] - Pbc_a$  ( $\text{Ln}' = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) [2].

Подобные внутримолекулярные реакции, могут протекать и в комплексных соединениях, формирующихся в поликатионной системе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{DMAA} - \text{H}_2\text{O}$ , при этом подобные комплексы могут являться перспективными прекурсорами для получения гетерозарядных мультикатионных твердых растворов  $\text{Ce}^{4+}_{1-x}\text{Gd}^{3+}_x\text{O}_{2-\delta}$  постоянного химического и фазового состава с варьируемой морфологией.

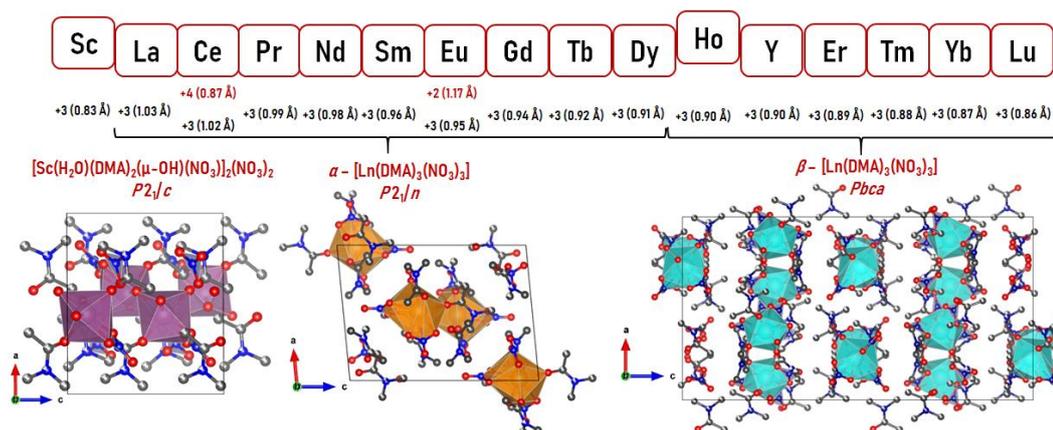


Рис. 1. Структурные серии систем  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{DMAA} - \text{H}_2\text{O}$

В настоящей работе с использованием в качестве прекурсоров нитратов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  методом изотермического выпаривания из водных растворов были получены 2 серии (рис. 2) комплексных соединений с различными соотношениями  $\text{Ce}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$ :  $\alpha - [\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$  ( $x = 0.1 - 0.5$ );  $\beta - [\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$  ( $y = 0.7 - 0.9$ ). Химический и фазовый состав комплексных соединений исследованы методами: ICP-OES, pXRD, scXRD. Было показано, что с увеличением содержания  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдается переход от моноклинной ( $P2_1/n$ ) к орторомбической ( $Pbca$ ) кристаллической системе, при этом для комплексов  $[\text{Ce}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$  и  $[\text{Gd}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$  подобные кристаллические системы не являются характерными.

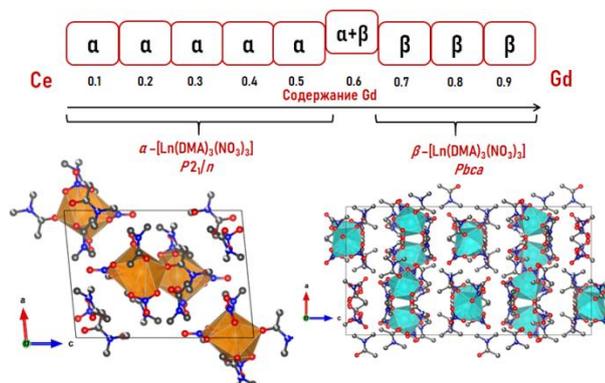


Рис. 2. Структурные серии системы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{DMAA} - \text{H}_2\text{O}$

#### Список литературы:

- [1]. Konyshova E.Y. *Russ. J. Electrochem.* **2018**, V.54, №. 6, Pp. 471–480.
- [2]. Polukhin M.S. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2025**, V.70, №. 5, Pp. 708–722.
- [3]. Karavaev, I.A. et al. *Russ J Coord Chem.* **2025**. V.51, Pp. 749–757.

e-mail: polukhin.max2019@yandex.ru

## Стерически нагруженные сэндвичевые соединения лантаноидов с циклооктатетраенидным лигандом

Ф.А. Чёрненко<sup>а,б</sup>, Д.А. Бардонов<sup>а,б</sup>, К.А. Лысенко<sup>б,в</sup>, Д.М. Ройтерштейн<sup>а,б</sup>

а) Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

б) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия

в) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Комплексы лантаноидов («Ln») с дианионом циклооктатетраена (COT<sup>2-</sup>) имеют большие перспективы в лантаноидорганической химии благодаря возможности создания соединений, способных выступать в роли мономолекулярных магнетиков. Установлено, что наибольшая эффективность молекулярного магнетика достигается тогда, когда ион лантаноида находится в высокосимметричном поле лигандов — в частности, когда валентный угол между металлом и центроидами анионных ароматических лигандов, близок к 180°. Три- и тетрафенилзамещённый циклопентадиенильные лиганды (Cp<sup>Ph3</sup> и Cp<sup>Ph4</sup>, соответственно) хорошо подходят для создания подобных сэндвичевых комплексов.

В ходе данной работы из солей LnCl<sub>3</sub>(THF)<sub>n</sub> (THF — тетрагидрофуран) последовательной реакцией с K<sub>2</sub>COT и Cp<sup>Ph3</sup>K были получены комплексы Ln1, а реакцией с Cp<sup>Ph4</sup>K — Ln2. (схема 1). в зависимости от условий выделения получают соединения, содержащие молекулу ТГФ в координационной сфере металла, — Ln1(THF) и Ln2(THF), соответственно.

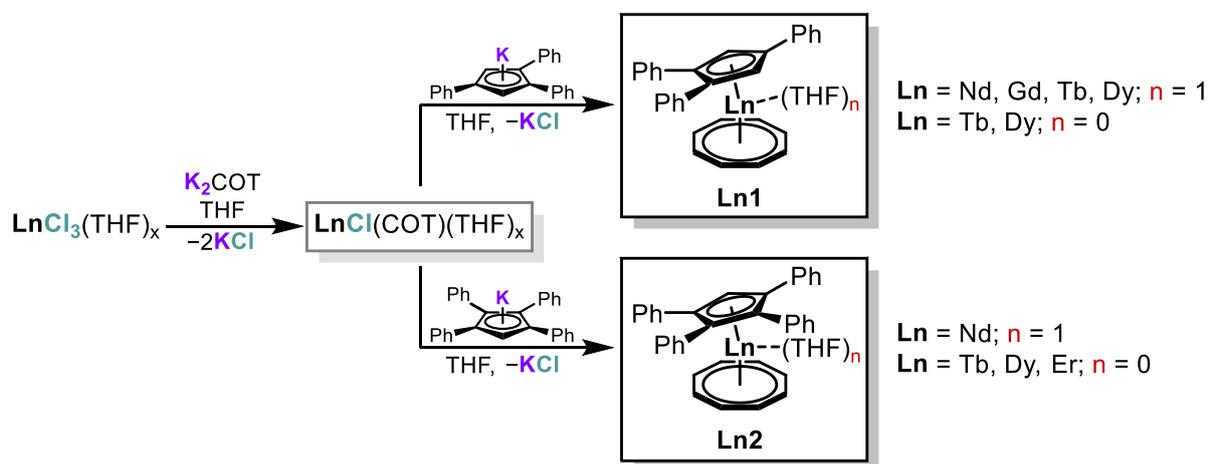


Схема 1. Синтез комплексов Ln1 и Ln2.

**Ln1** и **Ln2** ярко окрашены и хорошо растворимы в ТГФ. Комплексы **Ln2** и **Ln2(THF)** также хорошо растворимы в толуоле, **Ln1** и **Ln1(THF)** — умеренно. Состав и строение соединений были охарактеризованы методом РСА и элементного анализа.

Комплексы **Nd1(THF)** (рис. 1, слева), **Gd1(THF)**, **Tb1(THF)** и **Dy1(THF)** изоструктурны; из-за связанной с металлом молекулы тетрагидрофурана искажается угол центриод°Cp<sup>Ph3</sup>-Ln-центриод°COT, который находится в интервале от 144.91 до

145.44 градусов. В отсутствие молекулы ТГФ в координационной сфере окружение металла близко приближается к аксиальному (рис. 1, справа); углы центроид  $\text{Cp}^{\text{Ph3}}\text{-Ln}$ –центроид COT составляют 166.39 градусов для **Tb1** и 167.51 градусов для **Dy1**, соответственно.

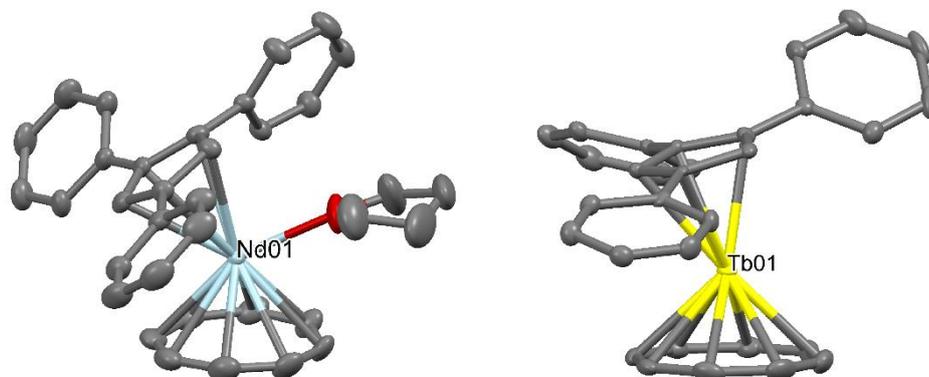


Рисунок 3. Слева: строение **Nd1(THF)**. Справа: строение **Tb1**. Разупорядоченная молекула толуола не показана.

В комплексе **Nd2(THF)** (рис. 2, слева) угол центроид  $\text{Cp}^{\text{Ph3}}\text{-Ln}$ –центроид COT равен 149.73 градусам. **Tb2**, **Dy2** и **Er2** изоструктурны и образуют моноядерные комплексы, не содержащие молекулу ТГФ в координационной сфере (рис. 2, справа). Угол центроид  $\text{Cp}^{\text{Ph4}}\text{-Ln}$ –центроид COT достигает максимального значения, равного 171.05 градусам, у **Er2**.

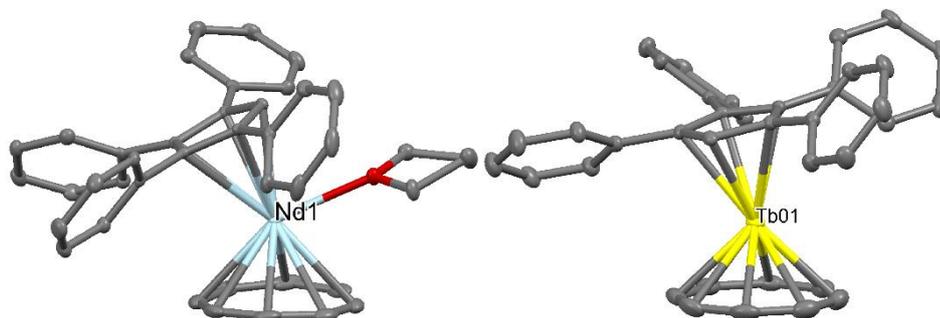


Рисунок 4. Слева: строение **Nd2(THF)**. Справа: строение **Tb2**. Разупорядоченная молекула толуола не показана.

В докладе будет представлено обсуждение синтеза и строения три- и тетрафенилциклопентаденильных комплексов лантаноидов с циклооктатетраенидным лигандом.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-13-00312-П).

**e-mail:** [theodor@ips.ac.ru](mailto:theodor@ips.ac.ru)

## **ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ**

## Связь структуры и люминесценции в комплексах Tb(III)/Eu(III) с малонат-анионами и 1,10-фенантролином

В.М. Болицкая,<sup>a,б</sup> М.А. Шмелев,<sup>a</sup> Н.В. Гоголева<sup>a</sup>

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

*б) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва, Россия*

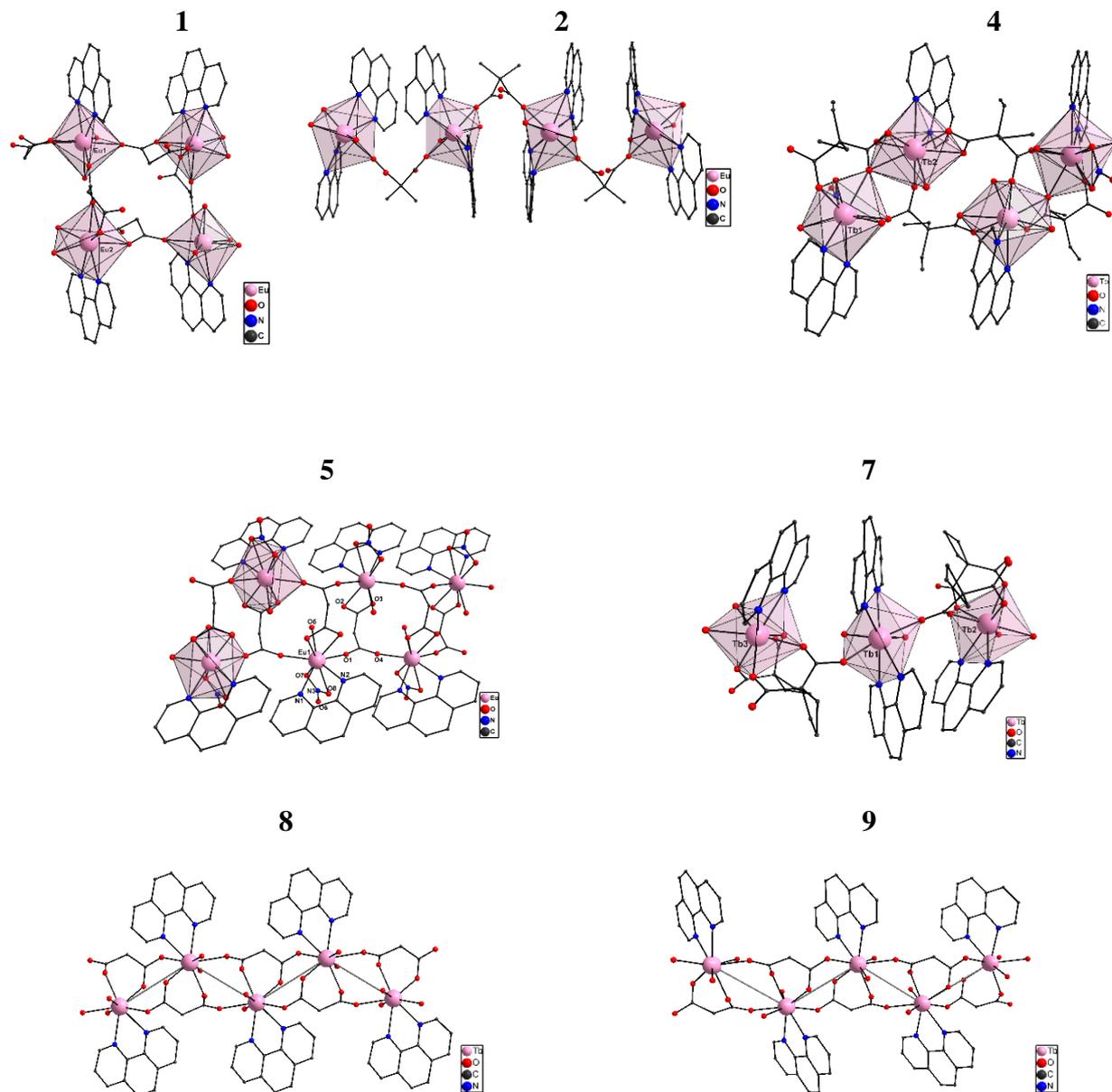
Координационные соединения лантанидов(III) являются перспективным классом многофункциональных материалов, в которых уникальные люминесцентные характеристики сочетаются со свойствами молекулярных магнитов [1]. Введение в состав комплексов карбоксилатных лигандов приводит к разнообразию получаемых структур с различными типами координации малонат-анионов. Усиление люминесценции может происходить за счет внедрения в координационную сферу гетероароматических оснований, например, 1,10-фенантролина, благодаря эффективному внутри-молекулярному переносу энергии на ион металла.

Кроме этого, на структуру получаемых комплексов может оказывать влияние анион в составе исходной соли металла. При взаимодействии в водно-спиртовых растворах  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  с калиевой солью малоновой (mal), диметилмалоновой ( $\text{Me}_2\text{mal}$ ), диэтилмалоновой ( $\text{Et}_2\text{mal}$ ), циклобутан-1,1-дикарбоновой (cbdc) кислоты и избытка phen были получены 1D-полимеры  $\{[\text{Eu}_2(\text{mal})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**),  $\{[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{mal})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$  (**2**), Tb (**3**)),  $\{[\text{Tb}_2(\text{Et}_2\text{mal})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**),  $[\text{Ln}(\text{cbdc})(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$  (**5**), Tb(**6**)) и трехъядерный комплекс  $[\text{Tb}_3(\text{cbdc})_4(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NO}_3) \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$  (**7**) (рис. 1). Соединение **1** формирует двойную цепь, содержащую димерные блоки, связанные за счет хелатно-мостиковых малонат-анионов. В комплексах **2** и **3** мостиковые  $\text{Me}_2\text{mal}$  связывают атомы Tb в линейный металлоостов. Атомы Tb в структуре **4** связаны в бесконечную зигзагообразную цепь  $\mu_3$ - и хелатно-мостиковыми  $\text{Et}_2\text{mal}$ . Для лиганда cbdc установлено влияние времени кристаллизации на строение комплексов. Через неделю из раствора выделялся трехъядерный комплекс **7**. Выдерживание кристаллов **7** под маточным раствором 2 недели приводит к перестройке в 1D-полимеры **5**, **6**, где хелатно-мостиковые анионы cbdc связывают атомы Tb в зигзагообразную цепь. Каждый Ln координирует одну (**1**, **4**, **5**, **6**) или две молекулы phen (**2**, **3**, **7**).

Замена исходной соли на  $\text{TbCl}_3$  приводит к перестройке структуры и кристаллизации комплексов  $[\text{Tb}(\text{L})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{Cl} \cdot 2n(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{L}=\text{Me}_2\text{mal}$  (**8**),  $\text{Et}_2\text{mal}$  (**9**)) (рис. 1), в которых атомы Tb связаны в зигзагообразную цепь только хелатно-мостиковыми карбоксилат-анионами.

Комплексы **1**, **3**, **4**, **6**, **7** демонстрируют интенсивную ионно-центрированную люминесценцию при оптическом возбуждении. Наибольшие квантовые выходы люминесценции характерны для комплексов Tb(III) **4** и **6**, а также комплекса Eu(III) **1**. Среди координационных соединений cbdc **6** и **7** имеют максимум и минимум квантового вы-

хода соответственно, что может объясняться меньшим количеством координированной  $H_2O$  и более стабильной структурой у комплекса **6**.



**Рис. 1.** Строение комплексов **1, 2, 4, 5, 7, 8, 9** (сольваты, атомы Н и заместители в **5, 8, 9** не показаны)

[1] Chen JT, Zhou TD, Sun WB. Multifunctional lanthanide-based single-molecule magnets exhibiting luminescence thermometry and photochromic and ferroelectric properties. Dalton Trans. 2023 Apr 11;52(15):4643-4657. doi: 10.1039/d3dt00481c.

**e-mail:** veronika.bolitskaya@yandex.ru

## Микролегирование редкоземельными элементами как фактор повышения эксплуатационных характеристик жаростойких покрытий лопаток ГТД

К.П. Бурдина,<sup>а,б</sup> А.Н. Аксенов,<sup>б</sup> А.А. Зенин,<sup>в</sup> Ю.Г. Юшков,<sup>в</sup> О.В. Андреев,<sup>г,д</sup>

*а) Тюменский индустриальный университет, Тюмень*

*б) ПАО “Тюменские моторостроители”, Тюмень*

*в) Томский университет систем управления и радиоэлектроники, Томск*

*г) Тюменский государственный университет, Тюмень*

*д) Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

Повышение рабочих температур газотурбинных двигателей (ГТД) требует совершенствования систем защиты лопаток турбин. Традиционные алюминидные покрытия на основе  $\beta$ -NiAl, несмотря на высокую жаростойкость, ограничены в ресурсе из-за диффузионного взаимодействия с подложкой и роста напряжений в оксидном слое. Перспективным направлением является микролегирование алюминидов редкоземельными элементами (РЗЭ) – цирконием, гафнием, иттрием, которые даже в малых концентрациях (сотые доли процента) способны существенно замедлить рост TGO и улучшить адгезию оксидной плёнки. Дополнительное введение диффузионных барьеров из тугоплавких металлов (Re, W) позволяет минимизировать взаимную диффузию между покрытием и подложкой.

Установлено, что микролегирование алюминидного слоя цирконием приводит к формированию фазы Гейслера  $Ni_2AlZr$ , локализованной преимущественно по границам зёрен. Данная фаза, согласно литературным данным, способствует торможению диффузионных процессов. Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой покрытия является фаза  $\beta$ -NiAl, которая определяет основу жаростойкости. Термоциклические испытания образцов с рениевым барьером показали. Что диффузионная зона оставалась стабильной, отслоения керамики носили краевой характер и не превышали 15-20% площади, деградации металлического подслоя не зафиксировано.

Микролегирование алюминидного слоя цирконием в сочетании с рениевым диффузионным барьером обеспечивает формирование стабильной структуры покрытия, устойчивой к термоциклическим нагрузкам. Рений эффективно подавляет взаимную диффузию элементов подложки и покрытия, тогда как цирконий способствует сохранению целостности границ зёрен и повышает адгезию оксидного слоя. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию концентрации РЗЭ и увеличение длительности испытаний для оценки ресурсных характеристик.

**e-mail:** k.burdina@tmotor.ru

## Иодид-нитрид-сульфидные кластеры Pr, Tb, Gd, Er.

Бухвалова С.Ю., Фагин А.А., Бочкарев М.Н.

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

Халькогенидные кластеры лантаноидов представляют значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения потенциального применения в качестве катализаторов, магнитных и оптоэлектронных материалов. Иодид-нитрид-сульфидные кластеры состава  $\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ , были получены ранее реакцией иодидов соответствующих лантаноидов с азотом и последующей реакцией с серой в растворе ТГФ (схема 1). Их строение подтверждено методом РСА.

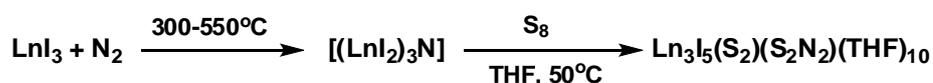


Схема 1. Получение соединений  $\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ .

Для Tm, Sm, Eu и Yb аналогичные соединения не были получены, так как их диiodиды не вступают в реакцию с азотом в сопоставимых условиях. Однако в реакцию с азотом вступают бинарные трехвалентные диiodиды состава  $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{I}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). Полученные иодид-нитриды также вступают в реакцию с серой с образованием продуктов, аналогичных производным Nd и Dy (по данным ИК спектроскопии и элементного анализа).

В спектрах люминесценции всех полученных соединений состава  $\text{Ln}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) присутствует широкая полоса люминесценции 360-480 нм ( $\lambda_{\text{ex}}=260$  нм); предполагается, что она относится к эмиссии фрагмента  $\text{S}_2\text{N}_2$ . Кроме того, кластер тербия проявляет металлцентрированную эмиссию ионов  $\text{Tb}^{3+}$ : две полосы слабой интенсивности при 492 и 550 нм, соответствующие переходам  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$  и  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$  соответственно (рис.1).

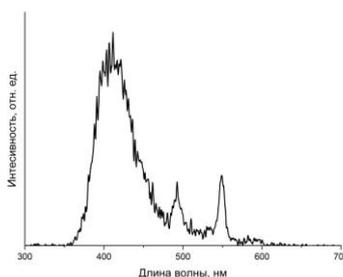


Рис.1. Спектр фотолюминесценции  $\text{Tb}_3\text{I}_5(\text{S}_2)(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$  ( $\lambda_{\text{ex}}=260$  нм).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-00102).

**e-mail:** sv-4.4.1991@iomc.ras.ru

## Влияние несвязанной антенны на люминесцентные свойства в комплексе с дважды протонированным 1,10-фенантролином (PhenH<sub>2</sub>)[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]

А. А. Воробьева,<sup>а,б</sup> Т. А. Поликовский,<sup>в</sup> В. Е. Гончаренко,<sup>а,в</sup> И. В. Морозов<sup>г</sup>,  
К. А. Лысенко<sup>г</sup>, И. В. Тайдаков<sup>в</sup>

а) *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Москва*

б) *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет*

в) *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва*

г) *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет*

Люминесценция ионов лантаноидов характеризуется узкими полосами эмиссии и большим временем жизни возбужденного состояния, однако низкие молярные коэффициенты поглощения ограничивают их практическое применение. Классический «антенный эффект» предполагает координацию хромофорного лиганда непосредственно к иону металла, что может приводить к тушению люминесценции через высокочастотные осцилляторы (С–Н, О–Н). Альтернативный подход с использованием несвязанных с металлом хромофоров позволяет пространственно разделить центр эмиссии и осцилляторы тушения, потенциально повышая эффективность люминесценции. Подход с использованием несвязанных антенн открывает новые стратегии дизайна люминесцентных материалов с туннелируемой архитектурой и минимизированным тушением, что перспективно для создания сенсоров, термометров и материалов для оптоэлектроники.

Целью настоящей работы [1] стал синтез и комплексное исследование кристаллической структуры и люминесцентных свойств нового комплекса европия(III) (PhenH<sub>2</sub>)[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] с дважды протонированным 1,10-фенантролином в роли несвязанной антенны, а также сравнительный анализ с аналогичным комплексом, содержащим нехромофорный катион нитрозония (NO)<sub>2</sub>[Eu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]. Показано, что несмотря на отсутствие прямой связи металл-лиганд, (PhenH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> эффективно сенсibiliзирует люминесценцию Eu<sup>3+</sup>, что проявляется в расширении области поглощения в диапазоне 280–420 нм; высоком коэффициенте сенсibiliзации  $\eta = 0.86$ ; внутреннем квантовом выходе 0.60; общем квантовом выходе 0.51 при возбуждении через «антенну»; моноэкспоненциальном затухании люминесценции ( $\tau = 1095$  мкс при 300 К), подтверждающем наличие единого центра эмиссии. Передача энергии от несвязанной антенны к иону Eu<sup>3+</sup> осуществляется через межмолекулярный диполь-дипольный механизм на расстояниях 4.49–5.49 Å.

[1] Т. А. Polikovskiy, V. E. Gontcharenko, A. A. Vorobyova, I. V. Morozov, K. A. Lyssenko, I. V. Taydakov // *Inorg Chim Acta*. V. 590. 2026. 122970.

**e-mail:** vorobyova.anna9@mail.ru

## Новые моноядерные ацетилацетонаты редкоземельных элементов с 1,10-фенантролином для установления серийных структурных закономерностей и поиска новых молекулярных магнитов

М.Е. Бузоверов,<sup>a</sup> А.В. Гавриков,<sup>a</sup> К.А. Бабешкин,<sup>a</sup> Е.Н. Тимохина<sup>б</sup>, Т.Ю. Астахова<sup>б</sup>,  
Н.Н. Ефимов<sup>a</sup>

*а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)*

*б) Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН)*

Одним из наиболее актуальных современных направлений разработки новых координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) является поиск молекулярных магнетиков (Single-molecule magnets, SMMs). Способность таких комплексов к сохранению остаточной намагниченности на молекулярном уровне в течение значимого времени после выключения внешнего магнитного поля определяет принципиальную возможность создания на их основе материалов нового поколения для записи, обработки и хранения информации. Наибольший интерес исследователей в данном направлении вызывают комплексы  $Dy^{3+}$ , поскольку данный катион сочетает выраженные парамагнетизм и анизотропию  $f$ -электронной плотности, а также является крамерсовым (имеет нечетное число  $f$ -электронов). Последнее определяет сохранение бистабильности основного  $m_J$  состояния  $Dy^{3+}$  – то есть, соблюдение необходимого критерия проявления свойств SMMs – практически в любом координационном окружении. Такое выгодное сочетание свойств ожидаемо привело к повышенному интересу исследователей к SMMs на основе  $Dy^{3+}$ , но в значительной степени отвлекло внимание от комплексов других катионов РЗЭ, которые до сих пор остаются сравнительно слабо и несистематично изученными. Другой важной тенденцией, важной для дальнейшей разработки лантанидсодержащих SMMs, является в целом лучшая функциональность моноядерных комплексов по сравнению с олиго- или полиядерными аналогами. Это связано с минимизацией магнитных взаимодействий Ln-Ln, практически всегда оказывающих отрицательное влияние на целевые характеристики SMMs. С точки зрения потенциального практического применения, очевидно и критически важным является получение SMMs, демонстрирующих не только высокие целевые характеристики, но их сочетание с достаточной химической и термической стабильностью.

Кроме того, стоит отметить проблему, характерную для современной координационной химии РЗЭ, а именно, зачастую неоднозначную характеристику чистоты исследуемых образцов. Так, во многих современных исследованиях для подтверждения состава исследуемых образцов используется только ИК-спектроскопия в сочетании с элементным анализом или другими методами, или же вовсе один из этих методов, тогда как подтверждения фазовой чистоты (РФА) зачастую не проводится.

Принимая во внимание вышесказанное, мы синтезировали и структурно охарактеризовали последних неизвестных представителей серии моноядерных комплексов

[Ln(acac)<sub>3</sub>(phen)] (acac<sup>-</sup> = ацетилацетонат (пентан-2,4-дионат) анион, а phen = 1,10-фенантролин), а именно комплексы Nd<sup>3+</sup> (**Nd**), Ho<sup>3+</sup> (**Ho**), Tm<sup>3+</sup> (**Tm**) и Yb<sup>3+</sup> (**Yb**). Это позволило выявить структурные закономерности, общие для всей серии [Ln(acac)<sub>3</sub>(phen)] и связанные с увеличением ковалентности связей Ln-O(acac) и уменьшения гибкости координационной геометрии при переходе от легких к тяжелым РЗЭ. В частности, подтверждено изменение кристаллической упаковки при переходе от комплексов La и Ce к комплексам, образованным Pr-Lu. В последней подсерии наблюдается увеличение симметрии координационного полиэдра наряду с увеличением объемной доли пустот в элементарной ячейке. Хотя представители этой серии известны и изучаются уже несколько десятилетий, методика синтеза, позволяющая получать комплексы с подтвержденной фазовой чистотой, предложена впервые. Это позволило провести характеризацию полученных соединений – в частности, подтвердить их высокую (до порядка 200 °С) термическую стабильность вне зависимости от атмосферы (инертной или окислительной).

Высокосимметричная квадратно-антипризматическая координационная геометрия, характерная для всей серии [Ln(acac)<sub>3</sub>(phen)], позволяет ожидать проявления заметного замедления релаксации намагниченности, т.е. свойств SMMs, у комплексов на основе Крамерсовых ионов РЗЭ с выражено сплюснутой конфигурацией *f*-электронной плотности, в частности, у **Nd**. Для проверки этого предположения, помимо **Nd**, был синтезирован чистый образец структурно охарактеризованного комплекса на основе иона Dy<sup>3+</sup> (**Dy**), обладающего сходной конфигурацией *f*-электронной плотности. Для **Nd** и **Dy** установлено значимое замедление размагничивания (т.е. свойства SMMs), под действием внешнего магнитного поля. Подробно изучены экспериментально и подтверждены *ab initio* расчетами механизмы магнитной релаксации. Несмотря на существенный нежелательный вклад квантового туннелирования намагниченности, комплекс **Nd** является новым представителем малоизученных SMMs на основе Nd<sup>3+</sup>. Это позволяет предположить эффективность квадратно-антипризматической координационной геометрии для дальнейшей разработки Nd-содержащих SMMs с повышенной эффективностью.

**Благодарности:** исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, грант 25-23-01012

**e-mail:** penguin1990@yandex.ru

## Синтез, характеристика и свойства координационных соединений лантаноидов с фталевой кислотой

Р.А. Ермаков,<sup>a</sup> И.А. Платонов,<sup>a</sup> Е.Н. Тупикова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Самарский национальный исследовательский университет,

(443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34)

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с карбоновыми кислотами обладают высокой стабильностью, люминесцентными и оптическими свойствами, что делает их перспективными компонентами аналитических маркеров. Фиксация таких комплексов на высокодисперсных носителях с последующим включением в полимерные хромато-десорбционные системы позволяет создавать материалы с контролируемым высвобождением маркера. Фталевая кислота как представитель ароматических дикарбоновых кислот способна образовывать устойчивые координационные соединения с ионами лантаноидов, однако систематические данные о составе и свойствах таких комплексов ограничены. Цель настоящей работы – синтез и характеристика комплексов La, Sm и Er с фталевой кислотой, оценка перспектив их применения в маркерных системах.

Синтез координационных соединений лантана (III), самария (III) и эрбия (III) с фталевой кислотой проводили из водных растворов при молярном соотношении Ln:L 1:3. Навеску фталевой кислоты растворяли в дистиллированной воде, нейтрализовали 1М КОН до pH=6 и при интенсивном перемешивании при комнатной температуре по каплям добавляли раствор хлорида соответствующего лантаноида. Выпавший осадок комплекса отфильтровывали, промывали и сушили в эксикаторе.

Содержание редкоземельного элемента в синтезированных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования раствором ЭДТА после предварительного разрушения органической части. Точку эквивалентности фиксировали фотометрическим способом при длине волны 571 нм. Количество кристаллизационной воды устанавливали гравиметрическим методом.

Проведенные исследования показали, что комплексы лантана и самария содержат 6 молекул воды, комплекс эрбия – 12 молекул воды. Содержание лантаноидов в дегидратированных комплексах составило (в % мас.): La – 28, Sm – 28, Er – 40. Такое содержание отвечает мольному соотношению лантаноид : лиганд 1:2 для лантана и самария, 2:3 для эрбия. Также исследована растворимость комплексов в воде.

Полученные данные о составе, гидратном числе и растворимости комплексов являются основой для прогнозирования их десорбционных характеристик в составе полимерных композиционных материалов. Показана перспективность применения синтезированных комплексов в качестве маркеров для хромато-десорбционных систем.

e-mail: osa-osa2001@mail.ru

## Порфирилат-циклопентадиенильные комплексы Ln(III) – первые стабильные на воздухе металлоорганические соединения РЗМ

И.Д. Ермолин,<sup>a</sup> Д.М. Любов,<sup>a,b</sup> А.Г. Мартынов,<sup>c</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>c,d</sup> А.А. Трифонов.<sup>a,b</sup>

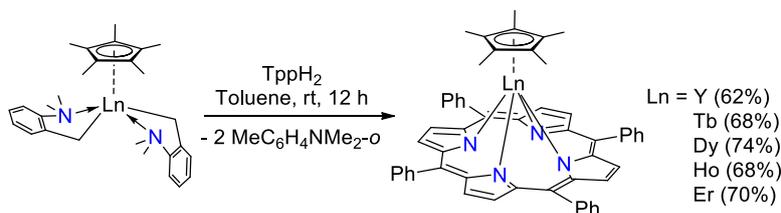
a) *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация.*

b) *Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация.*

c) *Институт физической химии и электрохимии им. Н.С. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация.*

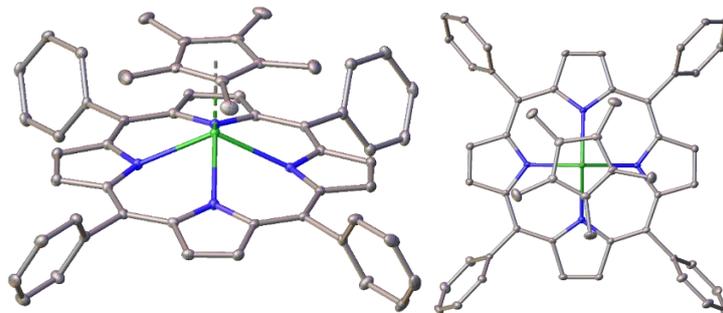
d) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация.*

Разработан эффективный синтетический подход к получению первых стабильных на воздухе металлоорганических соединений Ln(III) – сэндвичевых тетрафенилпорфирилат-пентаметилциклопентадиенидных комплексов TrpLnCr\* (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er),<sup>1</sup> которые были получены по реакции полусэндвичевых бис(диметиламинобензильных) производных Cr\*Ln(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с эквимольными количествами тетрафенилпорфирина TrpH<sub>2</sub>.



**Схема 1.** Синтез сэндвичевых комплексов TrpLnCr\*.

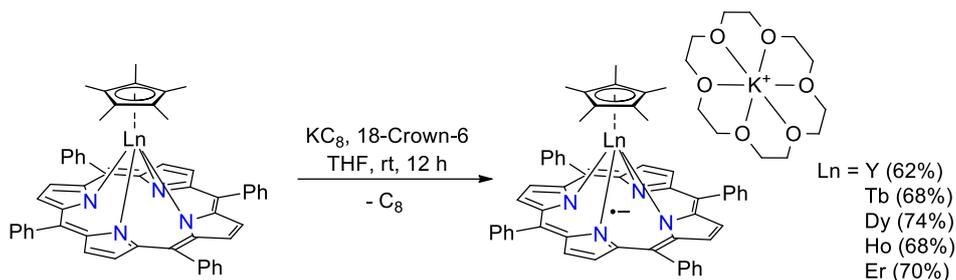
Комплексы TrpLnCr\* имеют сэндвичевое строение с валентными углами Cr\*<sub>центр</sub>-Ln-Trp<sub>центр</sub>, близкими к 180°, и расстояниями Cr<sub>центр</sub>-Ln и Trp<sub>центр</sub>-Ln, составляющими 2.325–2.365 и 1.012–1.063 Å соответственно (Рис. 1). Комплексы TrpLnCr оказались стабильными в аэробных условиях и могут быть возогнаны в вакууме (>290 °С, ~5·10<sup>-2</sup> Торр).



**Рисунок 1.** Молекулярное строение комплексов TrpLnCr\* (а, сбоку; б, сверху).

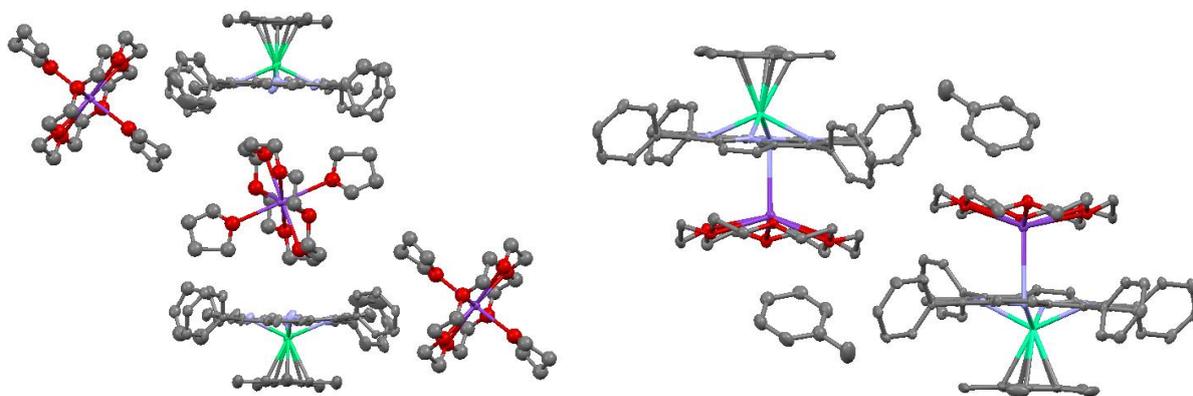
При действии на TrpLnCr\* графитита калия KС<sub>8</sub> в присутствии 18-краун-6 (Crown) в растворе THF была получена серия анионных комплексов

$[\text{TrpLnCp}^*]^- (\text{KCrown})^+$ , которые согласно данным ЭПР содержат порфириновый лиганд восстановленный до трианион-радикальной формы.



**Схема 2.** Синтез сэндвичевых комплексов  $[\text{TrpLnCp}^*]^- (\text{KCrown})^+$ .

Согласно данным РСА, строение комплексов  $[\text{TrpLnCp}^*]^- (\text{KCrown})^+$  зависит от используемого для кристаллизации растворителя – кристаллизация из ТГФ приводит к образованию разделенной ионной пары, тогда как при кристаллизации из толуола комплексы представляют собой контактные ионные пары (Рис. 2).



**Рисунок 2.** Кристаллическая упаковка комплексов  $[\text{TrpLnCp}^*]^- (\text{KCrown})^+$  (а, из раствора ТГФ; б, из раствора толуола).

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РНФ 24-13-00275.

**e-mail:** [ilya.ermolin.2001@mail.ru](mailto:ilya.ermolin.2001@mail.ru); [luboffdm@rambler.ru](mailto:luboffdm@rambler.ru); [trif@iomc.ras.ru](mailto:trif@iomc.ras.ru)

I. D. M. Lyubov, I. D. Ermolin, T. V. Mahrova, A. V. Vologzhanina, Y. V. Nelyubina, M. Kallio, V. Vieru, A. G. Martynov, G. A. Kirakosyan, Y. G. Gorbunova, G. Félix, Y. Guari, S. Sene, J. Larionova, A. A. Trifonov. *Inorg. Chem. Front.*, **2026**, 13, 493–510.

## Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) с N-((5-метилпиридин-2-ил)метилден)-3- тозиламинбензгидразидом

К.Р. Жирнова,<sup>a,б</sup> А.К. Матюхина,<sup>б</sup> Е.Н. Зорина-Тихонова,<sup>б</sup> Л.Д. Попов,<sup>в</sup> М.А. Кискин,<sup>б</sup>

И.Л. Еременко<sup>б</sup>

*а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Москва, Россия.*

*б) НИУ ВШЭ, Москва, Россия*

*в) Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

Ацилгидразоны, имеющие в составе ароматические и гетероароматические заместители, и координационные соединения на их основе с атомами лантанидов (в частности, Eu(III) и Tb(III)) привлекают особое внимание исследователей, поскольку обладают фотолюминесцентными свойствами, и могут быть использованы для создания сенсоров и в биоимаджинге [1].

В ходе работы был получен N-((5-метилпиридин-2-ил)метилден)-3-тозиламинбензгидразид (HL, рис.1.а) и серия координационных соединений европия(III) и тербия(III) на его основе: [Eu(L)<sub>2</sub>(OAc)(MeOH)]·0.75MeOH (1), [Eu(L)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(MeOH)]·0.75MeOH (2), [Tb(L)<sub>2</sub>(OAc)(MeOH)]·1.5H<sub>2</sub>O (3) и [Tb(HL)(L)(NO<sub>3</sub>)(MeOH)](NO<sub>3</sub>)·0.5MeOH (4).

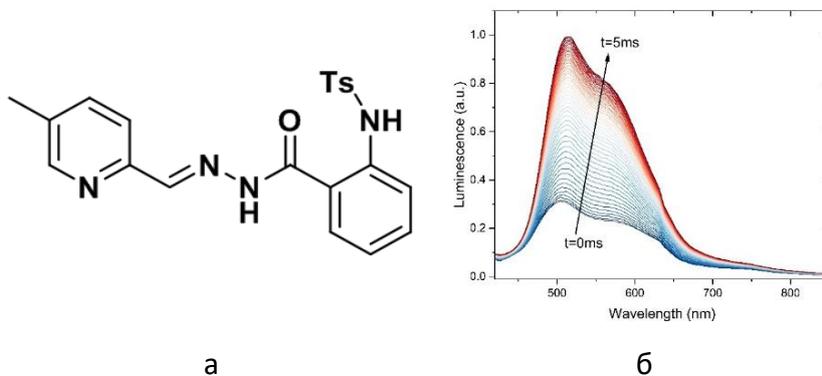


Рис. 1. Строение HL (а); временная зависимость интенсивности фотолюминесценции HL при непрерывном оптическом возбуждении на длине волны 350 нм.

При взаимодействии ацетата европия(III) с HL в соотношении 1:2 в метаноле был получен моноядерный комплекс 1. Реакция нитрата европия(III) с HL в соотношении 1:3 в метаноле привела к образованию моноядерного комплекса 2. При взаимодействии ацетата тербия(III) с HL в соотношении 1:1 в метаноле был получен моноядерный комплекс 3. Увеличение соотношения до 1:3, а также смена исходной соли на нитрат тербия(III) приводит к образованию координационного соединения 4.

Строение всех соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Для ацилгидразона и комплексов 1, 3 и 4 были изучены фотолюминесцентные свойства. Пока-

зано, что для НЛ наблюдается усиление люминесценции при непрерывном возбуждении (рис.1.б).

1. Alexander C. et al. Luminescent Lanthanides in Biorelated Applications: From Molecules to Nanoparticles and Diagnostic Probes to Therapeutics. // Chem Rev. 2025 V. 125. № 4. P. 2269-2370.

**e-mail:** krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@igic.ras.ru

## Строение, люминесценция и передача энергии

### в пивалатах европия и тербия с производными 1,10-фенантролина

К.П. Журавлев,<sup>a</sup> В.Д. Савченко,<sup>a</sup> А.В. Вологжанина,<sup>b</sup> В.А. Кудряшова,<sup>a</sup> В.И. Царюк<sup>a</sup>

*a) Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино  
Московской обл., Россия*

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

Изучена связь между строением и спектроскопическими характеристиками димеров пивалатов лантанидов  $[\text{Ln}(\text{Piv})_2\text{L}]$  (где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$ ;  $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-$ ;  $\text{L} = 1,10\text{-фенантролин (Phen)}$  и его 4-метил-, 4,7-диметил-, 3,4,7,8-тетраметил-, 5-амино- (APhen) и 5-нитро- (NPhen) производные). Работа является продолжением исследований димеров алифатических и ароматических карбоксилатов лантанидов с N-донорными лигандами, в которых К.Ч. ( $\text{Ln}^{3+}$ ) = 9 [1-3]. Пивалаты лантанидов представляют интерес для изучения и потенциальных применений благодаря высокому квантовому выходу люминесценции, устойчивости к фото- и термодеструкции, способности возгоняться в вакууме и другим уникальным свойствам [4].

В работе использованы экспериментальные методы оптической спектроскопии, рентгеновской дифракции и вычислительные методы в рамках комплекса программ LUMPAC [5]. Исследованы спектры излучения пивалатов европия, тербия и гадолиния и времена жизни электронных состояний  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  $^5\text{D}_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) при 77 и 295 К. Определены кристаллические структуры семи соединений [3]. Спектры люминесценции соединений европия, времена жизни и CIF файлы кристаллических структур содержат исходные данные для вычисления параметров интенсивности Джадда-Офельта  $\Omega_\lambda$ , скоростей излучательных  $A_{\text{rad}}$  и безызлучательных  $A_{\text{nrad}}$  процессов, определяющих дезактивацию состояния  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ), квантовой эффективности  $\eta$  и квантового выхода  $Q$  люминесценции.

Отличие величин параметра  $\Omega_2$ , описывающего интенсивность перехода  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ , в пивалатах европия невелико, что соответствует близким скоростям излучательных процессов  $A_{\text{rad}}$  и близким величинам искажений ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ . При сравнении этих характеристик в более широкой серии димеров алифатических и ароматических карбоксилатов европия наблюдается корреляция между величинами  $\Omega_2$  и степенью искажений внутренней координационной сферы  $\text{Eu}^{3+}$  [2]. Обсуждается зависимость параметра  $\Omega_2$  от «распределения» величины перекрытия орбиталей «металл-лиганд» по всем девяти связям «Eu-лиганд» в семействе карбоксилатов.

Проанализирована эффективность передачи энергии возбуждения к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в соответствии с относительным расположением наиболее низких возбуждённых синглетного  $S_1$  и триплетного  $T_1$  состояний лигандов и резонансных уровней ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Вычислены скорости прямой и обратной передачи энергии с триплетного  $T_1$  на уровни  $^5\text{D}_1$  и  $^5\text{D}_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , регулирующие процесс сенсibilизации люминесценции. Энергию состояний  $T_1$ , относящихся к дополнительному лиганду  $\text{L}$ ,

определяли по спектрам фосфоресценции пивалатов гадолиния и с помощью вычислений для геометрически оптимизированных кристаллических структур.

Единственным безызлучательным процессом  $A_{nrad}$  в большинстве пивалатов европия является многофононная релаксация. Удаленное расположение  $-CH_3$  - тушителей от иона  $Eu^{3+}$  определяет невысокую скорость этого процесса:  $230-305\text{ с}^{-1}$ . В основном, этот фактор отвечает за высокую квантовую эффективность люминесценции  $\eta$  большинства пивалатов европия, составляющую 55-62%, и практически такой же квантовый выход  $Q$ . Близость характеристик  $\eta$  и  $Q$  указывает на высокую эффективность передачи энергии от лигандов к иону  $Eu^{3+}$  через триплетное состояние  $T_1$ , энергетически выгодно расположенное выше излучательного уровня  ${}^5D_0$ . Исключением является  $[Eu(Piv)_3(APhen)]$ , где при 295 К величины  $\eta$  и  $Q$ , а также время жизни  ${}^5D_0$  ( $Eu^{3+}$ ) уменьшаются вдвое. Этот эффект вызван термически активированной обратной передачей энергии на триплет  $T_1$  из-за его размещения на  $300\text{ см}^{-1}$  ниже состояния  ${}^5D_1$  иона  $Eu^{3+}$ . Показано, что скорости безызлучательной передачи энергии  $T_1-{}^5D_{1,0}$  имеют один и тот же порядок величины в исследуемых соединениях, в отличие от скоростей обратной передачи  ${}^5D_{1,0}-T_1$ , согласующихся с энергией триплета  $T_1$ .

В пивалатах тербия, помимо многофононной релаксации, активна также обратная передача энергии  ${}^5D_4-T_1$ , дающая вклад в опустошение состояния  ${}^5D_4$ . В соединениях с метил-производными фенантролина энергетический интервал  $E_{T_1}-E_{5D_4} = 300-640\text{ см}^{-1}$ , что приводит к существенному уменьшению времени жизни состояния  ${}^5D_4$  при 295 К и понижению интенсивности люминесценции. В случае пивалатов тербия с APhe и NPhen триплетное состояние  $T_1$  лежит на  $\sim 2000-3000\text{ см}^{-1}$  ниже излучательного состояния  ${}^5D_4$ , что обуславливает крайне низкую интенсивность люминесценции, вплоть до полного тушения. Лишь пивалат  $[Tb(Piv)_3(Phen)]$  выделяется отсутствием обратной передачи энергии при 295 К и высокой интенсивностью люминесценции, что объясняется влиянием более сильного связывания Tb с обоими лигандами по сравнению с остальными пивалатами тербия.

Результаты работы расширяют возможности оптимизации строения координационных соединений лантанидов и прогнозирования необходимых характеристик при разработке новых люминесцентных материалов.

[1] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, A.V. Vologzhanina, V.A. Kudryashova, V.F. Zolin, *J. Photochem. Photobiolog. A: Chem.*, **2010**, 211, 7.

[2] V.D. Savchenko, K.P. Zhuravlev, V.I. Tsaryuk, *J. Lumin.*, **2024**, 276, 120839.

[3] K.P. Zhuravlev, V.D. Savchenko, A.V. Vologzhanina, V.I. Tsaryuk, *J. Lumin.* **2025**, 288, 121565.

[4] I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotova, V.O. Kazak et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3595.

[5] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 772.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

e-mail: [kpz225@mail.ru](mailto:kpz225@mail.ru), [vtaryuk@mail.ru](mailto:vtaryuk@mail.ru)

## Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов Ln<sup>3+</sup> с бис(имидазолил)пиридиновым лигандом

Х.А. Закария,<sup>а</sup> Д.М. Любов,<sup>а,б</sup> А.А. Трифионов.<sup>а,б</sup>

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

б) *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация*

Координационные комплексы на основе ионов лантаноидов Ln<sup>3+</sup> являются перспективными кандидатами для разработки устройств, действующих на молекулярной основе, благодаря их исключительным оптическим и магнитным свойствам за счет наличия неспаренных 4f-электронов. Прямые электронные f–f переходы, запрещенные по спину и четности, могут приводить к возникновению исключительных люминесцентных характеристик координационных соединений Ln<sup>3+</sup> и материалов на их основе. Ионы Ln<sup>3+</sup> обладают относительно большими временами испускания и узкими полосами эмиссии, а также большими стоксовыми сдвигами и, как правило, высокими квантовыми выходами люминесценции.

В настоящем исследовании были синтезированы и охарактеризованы новые комплексные соединения лантаноидов (Ce, Eu, Tb) на основе бис(имидазолил)пиридинового лиганда [Ln(L)<sub>3</sub>][BX<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (L = 2,6-бис(1-метилимидазолил-2)пиридин; X = BF<sub>4</sub>, BPh<sub>4</sub>). Показано, что полученные комплексы, демонстрируют интенсивную металл-центрированную люминесценцию в областях 490–620 нм (Tb<sup>3+</sup>) и 593–695 нм (Eu<sup>3+</sup>). Было обнаружено влияние природы противоиона (BF<sub>4</sub>, либо BPh<sub>4</sub>) на фотостабильность и интенсивность эмиссии ионов Ln<sup>3+</sup>. Комплексы [Ln(L)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub> демонстрируют интенсивную люминесценцию в красной (593–695 нм Eu<sup>3+</sup>) и зеленой (490–620 нм Tb<sup>3+</sup>) областях с высокими квантовыми выходами 59 и 15% соответственно. Напротив, BPh<sub>4</sub> содержащие аналоги оказались нестабильны под действием ближнего УФ и видимого света. Также было показано, что смешанный комплекс [Eu<sub>0.09</sub>/Tb<sub>0.91</sub>(L)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub> обладает термолюминесцентными свойствами и демонстрирует высокую термочувствительность (9.8%·K<sup>-1</sup>) в интервале 140–160 К (Рис. 1).



Рис. 1. Фотолюминесценция комплекса [Eu<sub>0.09</sub>/Tb<sub>0.91</sub>(L)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub> при 298 и 77 К.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-13-00275

**e-mail:** hamzazakor@gmail.com

## Гидротермальный синтез титансодержащих материалов на основе сырья Кольского полуострова

Г.О. Калашникова,<sup>а</sup> И.Г.Тананаев,<sup>б</sup> С.М. Аксёнов,<sup>а,в</sup> Д.В. Грязнова,<sup>а</sup> Н.Г. Коноплева<sup>а,в</sup>

а) Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр Российской академии наук, 184209, Мурманская область, город Апатиты, ул. Ферсмана 14

б) Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, КНЦ РАН, 184209, Мурманская область, город Апатиты, ул. Академический городок, д. 26а

в) Геологический институт, Кольский научный центр Российской академии наук, 184209, Мурманская область, город Апатиты, ул. Ферсмана 14

Месторождения и рудопроявления, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ) и редкие металлы (РМ), технологии добычи, обработки и выделения полезных концентратов, а также перевода последних в функциональные материалы являются актуальными направлениями исследований в рамках современных федеральных программ развития страны, связанных с отраслью РЗЭ и РМ.

Кольский полуостров является одним из ключевых объектов таких работ. Ловозёрский ГОК в настоящее время обеспечивает основную часть отечественной редкоземельной продукции на основе лопаритовых руд. Наряду с этим, перспективы расширения сырьевой базы связывают с ильменитовыми, перовскитовыми и титаномagnetитовыми рудами ряда месторождений региона, подготовленных к промышленному освоению (например, месторождение Африканда).

Титан- и ниобий- содержащие концентраты действующих и перспективных схем переработки могут служить сырьевой основой для синтеза материалов с заданными свойствами, в том числе аналогов природных титаносиликатов (натисит, зорит, линтисит, ситинакит, иванюкит, коробицынит, мурманит), проявляющих сорбционные, молекулярно-ситовые и каталитические свойства (*Kalashnikova G.O., et.al. Applied Science, 2025; Timofeeva M.N., et al. Applied Clay Science, 2020; Pulyalina A.Y., et al. Polymer Engineering & Science, 2026*).

Для синтеза новых соединений авторы используют главным образом соли аммонийсульфат оксотитана,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и титанилсульфат,  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученные по ранее разработанной в ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН технологии (*Gerasimova L.G., et al. Minerals, 2018*). Данные продукты позволяют значительно снизить затраты на себестоимость получаемых материалов, упрощают этап подготовки реакционной смеси, используемой в синтезе. Синтез новых соединений проводится главным образом при помощи оборудования для осуществления процесса в гидротермальных условиях. Для ряда образцов проведены работы по масштабированию лабораторной методики (объем автоклавов от 10 до 400 мл) до укрупненно-лабораторных объемов (объем автоклавов от 500 мл до 25 л) с последующим переводом продуктов из первоначально порошкообразного вида в гранулированную форму.

**Благодарности:** Авторский коллектив выражает благодарность группе исследователей Геологического института ФИЦ КНЦ РАН за получение данных о синтезируемых образцах при помощи электронно-зондовой микроскопии (Пахомовский Я.А., Базай А.В., Савченко Е.Э.), рентгенофазовый анализ (Глазунова М.Ю., Селиванова Е.А.); группе аналитической лаборатории ИППЭС (Елизарова И.Р., Малышева М.Б.) за помощь в определении химического состава растворов.

Работа выполнена в рамках финансовой поддержки Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2025-585).

**e-mail:** g.kalashnikova@ksc.ru

## Биметаллические комплексы алюминия с переходными и редкоземельными металлами

Т.С. Копцева, С.Ю. Кетков, И.Л. Федюшкин

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
г. Нижний Новгород, Россия.*

Гидриды металлов главных подгрупп привлекают значительное внимание, главным образом благодаря потенциалу их применения в хранении водорода и органическом синтезе. Повышение эффективности гидридов металлов главных подгрупп в этих областях может быть достигнуто путем их комбинирования как с переходными, так и с редкоземельными металлами. В контексте дегидрирования металлы побочных подгрупп обеспечивают более низкую энергию активации и повышают эффективность выделения водорода. Что касается восстановительной способности, ожидается, что активация связей М–Н на центрах переходных и редкоземельных металлов приведет к созданию нового поколения восстановительных систем благодаря их кооперативному поведению. В большинстве случаев реакции гидридов алюминия и галлия с производными переходных металлов и РЗЭ приводят к образованию  $\sigma$ -комплексов  $LM(\mu\text{-H})_nM'L$  ( $M' = Al, Ga$ ). Однако более необычными являются (i) перенос гидрид-иона между гидридом металла главной подгруппы и комплексами переходных металлов; (ii) окислительное присоединение связей М–Н к центрам переходных металлов; и (iii) восстановительное элиминирование водорода.

В настоящей работе мы исследовали реакционную способность стерически затрудненного гидрида алюминия  $[(Ar^{BIG}\text{-bian})AlH_2][Li(THF)_4]^+$  ( $Ar^{BIG}\text{-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дибензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен$ ) по отношению к карбонильным и циклопентадиенильным производным переходных металлов и редкоземельных элементов. Так нами было получено новое семейство гетеробиметаллических комплексов, общая стабильность которых обусловлена уникальной синергией ковалентного связывания в гидридных мостиках  $Al(\mu^2\text{-H})_2M$ , прямого взаимодействия  $Al\text{-}M$  и внутримолекулярного электростатического взаимодействия атомных зарядов (Рисунок 1).

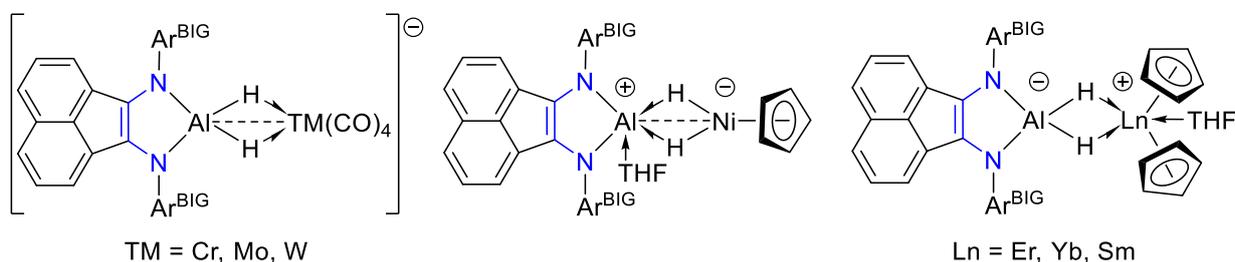


Рисунок 1

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00369)

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

## Новые d-f гетерометаллические комплексы на основе ионов РЗМ, хелатированных цимантренкарбоксилатными и ферроценфосфиноксидными лигандами: гетеротетраметаллические комплексы и каталитическая активность

П.С. Коротеев, А.Б. Илюхин, С.С. Шаповалов

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

Сравнительно редким среди  $3d-4f$ -комплексов, является тип соединений, в которых переходный металл входит в состав металлоорганического фрагмента. Недавно нами была описана серия гетеротриметаллических  $3d-3d'-4f$ -комплексов с металлоорганическими лигандами,  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{X}\cdot\text{Solv}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}$  и  $\text{Er}$ ;  $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ;  $\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ;  $\text{DppfO}_2$  – лиганд  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ ;  $\text{Solv}$  – гостевые молекулы растворителей).<sup>1</sup> Получена новая серия аналогичных хлоридных комплексов ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ). Изучена активность хлоридных комплексов с  $\text{Ln} = \text{Nd}$  и  $\text{Ho}$  в процессах полимеризации метилметакрилата и стирола.

По реакции обмена хлоридного комплекса  $\text{Nd}$  с  $\text{KI}$  получен иодидный комплекс  $[\text{Nd}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{I}\cdot\text{Solv}$ , а по реакциям с тетраметиламмониевыми солями комплексных  $d$ -металлсодержащих анионов синтезированы ионные комплексы, сочетающие в структуре четыре различных металла:  $[\text{Dy}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\cdot\text{Solv}$ ,  $[\text{Ho}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{ReO}_4\cdot\text{Solv}$  и  $[\text{Yb}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2][\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{Solv}$  ( $\text{HDMG}$  – диметилглиоксим; Рис. 1).

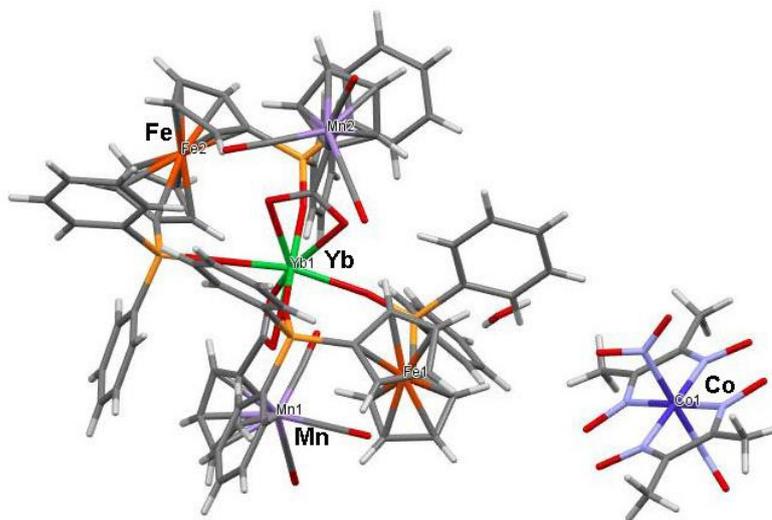


Рис. 1. Структура комплекса  $[\text{Yb}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2][\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)_2]$ .

1. P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, K.A. Babeshkin et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, 51 (2025) 710–717.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**e-mail:** pskoroteev@list.ru

## Электрохимические особенности поведения неодима в различных сплавах в хлоридных расплавах

А.В. Крылосов, О.И. Ребрин

*Физико-технологический институт УрФУ, г. Екатеринбург*

Различные сплавы, содержащие неодим, могут быть использованы в качестве легирующих добавок для широкого спектра материалов в электротехнической, аэрокосмической и автомобильной промышленности, для производства магнитов [1], для выделения ценных продуктов из облучённого ядерного топлива [2].

В работе [3] рассмотрена поляризация железного электрода в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия в интервале температур 983 – 1183 К в диапазоне концентраций от 3 до 20 % мас. хлорида неодима.

Было проведено исследование по изучению электрохимических свойств неодима на жидком кадмиевом электроде, жидком электроде из сплава Al–Nd и железном электроде. С учётом того, что выделение неодима происходит на катодах из разных материалов: сплав Al–Nd, железа и кадмия, начальные потенциалы поляризационных кривых в системах (Na–K)Cl<sub>экв.</sub> и (Li–K)Cl<sub>эвт.</sub>, содержащих NdCl<sub>3</sub>, с учётом перенапряжения выделения неодима на этих электродах, близки к литературным данным, для чистых систем [4]. Поляризационные кривые приведены на рисунке 1.

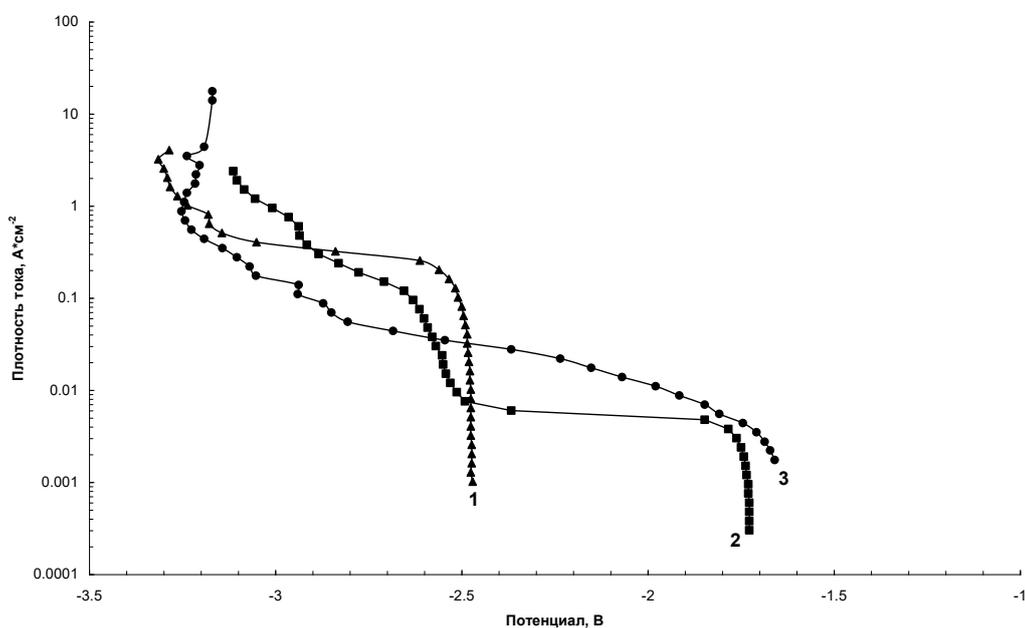


Рисунок 1. Поляризационные кривые: 1 – электрод из сплава Al–Nd ( $C_{Nd}=8,5$  % мас.) в (Na–K)Cl<sub>экв.</sub>, 2 – кадмиевый электрод в (Li–K)Cl<sub>эвт.</sub>,  $C(NdCl_3)=3$  % мас., 3 – железный электрод в (Na–K)Cl<sub>экв.</sub>,  $C(NdCl_3)=5$  % мас.

Начальные участки поляризационных кривых (1,2) соответствуют выделению остаточных количеств растворённого в хлоридном расплаве алюминия и кадмия, соответственно.

Линеаризация кривой 2 (рисунок 2), по уравнению Кольтгофа-Лингейна позволила определить число электронов, участвующих в электродной реакции  $n=0,91$ , что близко к значению  $n=1$ , что позволяет сделать вывод о том, что происходит процесс перезаряда ионов  $\text{Nd}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Nd}^{2+}$  в области потенциалов  $-2,5 - -2,6$  В, а затем происходит разряд ионов  $\text{Nd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Nd}^0$  в области потенциалов  $-2,9 - -3,0$  В.

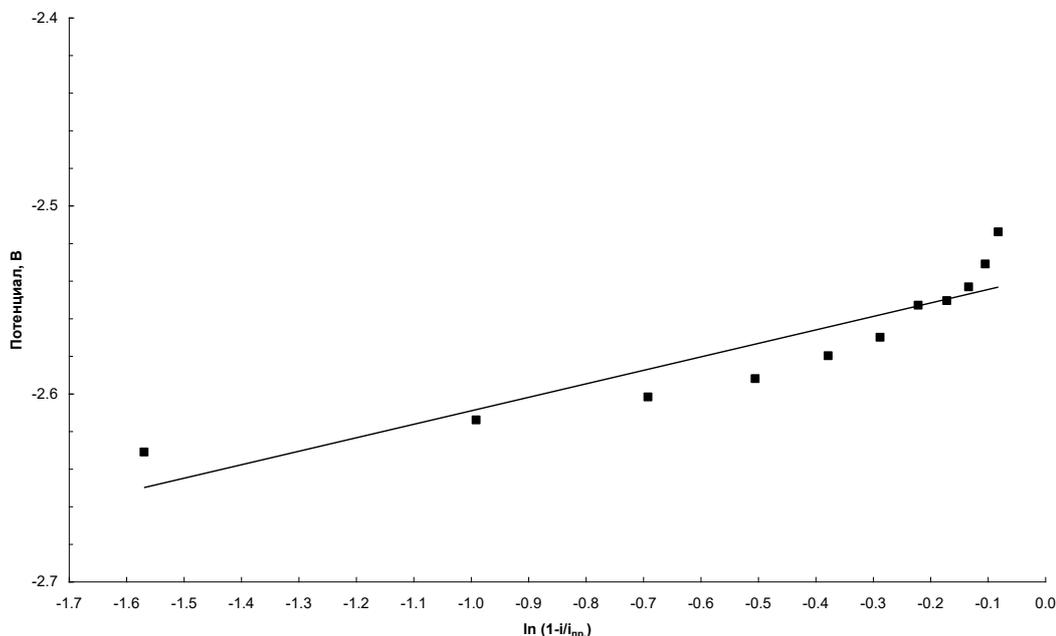


Рисунок 2. – Линеаризация поляризационной кривой 2 по уравнению Кольтгофа-Лингейна.

Небольшой участок стабилизации потенциала на кривой 3 в области потенциалов  $-2,8 - -2,9$  В, возможно, свидетельствует о процесс перезаряда ионов  $\text{Nd}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Nd}^{2+}$ , а затем также происходит разряд ионов  $\text{Nd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Nd}^0$  в области потенциалов  $-2,9 - -3,0$  В.

1. О.И. Ребрин, А.В. Крылосов, К.В. Максимцев, И.Б. Половов // Четвёртая Всероссийская конференция «Электрохимия в распределённой и атомной энергетике ЭРАЭ – 2025». Нальчик: Изд-во КБГУ им. Бербекова, 2025, с. 81 – 83.
2. Щетинский А.В. Электрохимическое поведение редкоземельных металлов в хлоридных расплавах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: Изд-во УГТУ – УПИ, 2003, 24 с.
3. А.В. Крылосов, О.И. Ребрин // Арктический семинар по электрохимии редких металлов Екатеринбург: Изд-во «Ажур», 2024, с. 35 – 36.
4. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. - М.: Наука, 1973. – 246 с.

**e-mail:** avkrylosov@urfu.ru

## Мономолекулярные магнетики на основе катионных бис(алкоксидных) комплексов Ln<sup>3+</sup>

Д.М. Любов,<sup>а,б</sup> А.О. Толпыгин,<sup>а</sup> Т.В. Махрова,<sup>б</sup> А.А. Трифонов.<sup>а,б</sup>

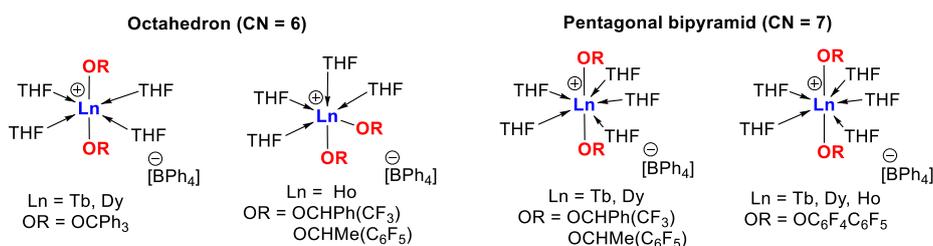
а) *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация*

б) *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация*

На примере серии катионных бис(алкоксидных) и бис(арилоксидных) комплексов Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup> было показано, что координационное окружение металлоцентров определяется стерическими параметрами анионного OR лиганда и радиусом центрального иона Ln<sup>3+</sup>.

Для наиболее объемных Ph<sub>3</sub>CO<sup>-</sup> лигандов комплексы [Ln(OCPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>][BPh<sub>4</sub>] (Ln = Tb, Dy) имеют октаэдрическую геометрию (КЧ = 6) с линейным расположением анионных OR групп. Для наименее объемного OC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> лиганда реализуется пентагонально бипирамидальная геометрия (КЧ = 7) за счет координации дополнительной молекулы ТГФ – [Ln(OC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>5</sub>][BPh<sub>4</sub>]. Для лигандов промежуточного объема OCHPh(CF<sub>3</sub>) и OCHMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) в случае Ho<sup>3+</sup> комплексы имеют октаэдрическое строение с *cis*-расположением OR лигандов. Напротив, в случае Tb<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> аналогов, имеющих несколько больший ионный радиус, комплексы имеют геометрию пентагональной бипирамиды (КЧ = 7).

Комплексы Dy<sup>3+</sup> с линейным расположением OR лигандов являются истинными SMMs, а аналогичные комплексы Tb<sup>3+</sup> демонстрируют медленную релаксацию намагниченности только в приложенном магнитном поле.



**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ 24-13-00275

**e-mail:** [luboffdm@rambler.ru](mailto:luboffdm@rambler.ru)

1. J. Long, A. O. Tolpygin, E. Mamontova, K. A. Lyssenko, M. D. Albaqami, D. Liu, L. F. Chibotaru, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov. *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 1166–1174.
2. J. Long, A. O. Tolpygin, D. M. Lyubov, N. Yu. Rad'kova, A. V. Cherkasov, Y. V. Nelyubina, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 8487–8496.
3. D. M. Lyubov, G. Félix, A. O. Tolpygin, T. V. Mahrova, Y. V. Nelyubina, S. Sene, V. M. Korshunov, I. V. Taydakov, A. A. Tyutyunov, B. Le Guennic, O. Cadour, Y. Guari, J. Larionov, A. A. Trifonov. *Mendeleev Commun.*, **2025**, 35, 676–680.

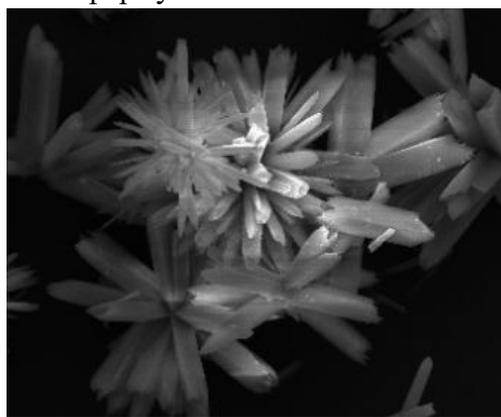
## Структура и оптические свойства рентгеночувствительных комплексов карбоксилатов иона тербия

В.И. Немтинов, Я.Г. Зернов, В.Б. Зубченко, С.М. Писарев, М.А. Себто,  
А.В. Шурыгин

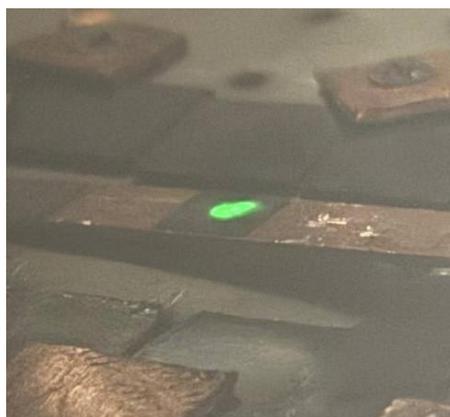
*Дальневосточный Федеральный Университет*

Координационные соединения ионов лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) остаются важным классом соединений благодаря их уникальным люминесцентным свойствам, обусловленным  $f-f$ -переходами в электронной оболочке и «антенному» эффекту. Среди них особое место занимают карбоксилатные соединения, имеющих мостиковую структурную связь между ионами лантаноидов  $\text{Ln-O-C-O-Ln}$ . Ключевым механизмом, обеспечивающим чувствительность таких материалов, является «антенный» эффект: органический лиганд эффективно поглощает энергию и передает ее на резонансные уровни иона  $\text{Ln}^{3+}$ , что приводит к характеристическому излучению. Однако взаимосвязь между структурой координационного полимера (геометрией координационного полиэдра, способом координации лигандов) и эффективностью переноса энергии, особенно в условиях рентгеновского возбуждения, остается предметом активных дискуссий.

Синтезирован и полностью охарактеризован методами синхротронных исследований (XRD, XAS) нанокристаллический координационный полимер на основе иона  $\text{Tb}^{3+}$  с карбоксилатными лигандами, для которого в вакууме под действием рентгеновского излучения обнаружена интенсивная люминесценция. Эксперимент по измерению ФЭС на спектрометре SPECS Phoibos 150 станции наноФЭС КИСИ Курчатов проводился в течение 12 часов и интенсивность люминесценции сохранялась на одном уровне, а также не обнаружено заметного изменения формы фотоэлектронных спектров, что подтверждает стабильность образца. Синтезированное соединение представляет собой кристаллический порошок, результаты СЭМ (рисунок 1 а) показал, что частицы имеют форму игл.



а



б

Рисунок 1. Изображение кристаллов по данным СЭМ (а) и светимость образца под действием рентгеновского излучения Alka (1486,6 эВ)

Методами монокристалльной рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения станции РСА/Белок КИСИ-Курчатов (НИЦ «Курчатовский институт») была установлена орторомбическая кристаллическая структура с пространственной группой  $P2_12_12_1$ . Получены спектры оптического поглощения, возбуждения и флуоресценции для растворов и порошка. Измеренный квантовый выход по порошку был установлен равным 47%.

Благодаря наноразмеру и высокой эффективности свечения, частицы могут выступать в роли контрастных агентов и сенсоров для рентген-возбуждаемой люминесцентной микроскопии. Возможное потенциальное применение в фотокаталитических реакциях, инициируемых рентгеновским излучением, что открывает новые пути для химических преобразований.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2024-0013)

**e-mail:** [nemtionov.vi@dvfu.ru](mailto:nemtionov.vi@dvfu.ru), [shurygin.av@dvfu.ru](mailto:shurygin.av@dvfu.ru)

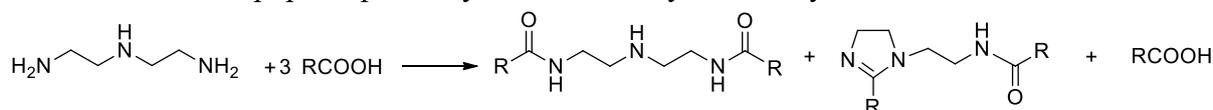
## Экстракционное разделение редкоземельных металлов реагентом на основе неодакановой кислоты и диэтилентриамина

Э.И. Нуртдинов,<sup>a</sup> А.А. Ахияров,<sup>b</sup> С.О. Бондарева<sup>b</sup>

*a) Уфимский университет науки и технологий*

*b) Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН*

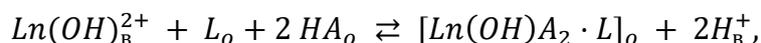
Простым одностадийным методом термической конденсации диэтилентриамина с неодакановой кислотой нами был синтезирован новый реагент, содержащий N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид), 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин и непрореагировавшую неодакановую кислоту:



Не требующий выделения из реакционной смеси реагент показал себя эффективным экстрагентом при извлечении и отделении самария(III) и празеодима(III) от кобальта(II) из нитратных растворов [1].

В настоящей работе изучена возможность экстракционного извлечения и разделения хлоридов La(III), Pr(III), Y(III) и Er(III) с помощью смешанного реагента. В экстракционных экспериментах применяли 0.02 М растворы редкоземельных металлов, 5.0 % раствор реагента, содержащий 0.1 М неодакановой кислоты, ~0.05 М N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)-ди(неононанамид)а и ~0.05 М 1-(2-неононил-амидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина, в качестве экстракционного разбавителя – толуол в смеси с 15 об% *n*-деканолом, а в качестве высаливателя – 3.0 М раствор хлорида натрия. Содержание редкоземельных металлов при их совместном присутствии в исходных растворах, реэкстрактах и рафинатах определяли с помощью спектрофотометрического метода и рентгенофлуоресцентного анализа. Содержание эрбия определяли с помощью полос поглощения с максимумами при 523 и 652 нм, для празеодима использовали полосы поглощения с максимумами при 444 и 589 нм. Для определения концентрации лантана, иттрия и эрбия методом рентгенофлуоресцентного анализа использовали аналитические линии: La<sub>La1</sub> (4.651 кэВ), Y<sub>Kα1</sub> (14.957 кэВ), Pr<sub>La1</sub> (5.034 кэВ), Er<sub>La1</sub> (6.948 кэВ). Определение празеодима в присутствии лантана оказалось затруднительным вследствие спектрального наложения их аналитических линий.

Установлено, что смешанной реагент эффективно извлекает La(III), Pr(III), Y(III) и Er(III) из хлоридных растворов в интервале pH 5.5–7.0. С увеличением pH водной фазы извлечение редкоземельных металлов увеличивается, не сопровождаясь образованием третьей фазы, поскольку реагент экстрагирует редкоземельные металлы в гидролизованной форме:



где L представляет реагент, HA – неодакановую кислоту, индексы (в) и (о) относятся соответственно к водной и органической фазам. В интервале pH 6.4–6.9 достигается 96–99 % извлечение иттрия и эрбия, лантан и празеодим извлекаются на 90–95 % в интервале pH 6.8–7.0.

Возможность экстракционного разделения пар редкоземельных металлов при их совместном присутствии (таблица) изучали в условиях конкуренции между ионами редкоземельных металлов (суммарное содержание редкоземельных металлов в растворе составляло  $0.06 \pm 0.002$  моль/л).

Таблица. Суммарное извлечение РЗМ (E, %) и коэффициенты разделения пар РЗМ ( $\beta$ ) при экстракции из 3 моль/л хлоридных растворов 5% раствором экстрагента в разбавителе (соотношение водной и органической фаз 1:1, время контакта фаз 5 мин, T 25°C)

Разделяемые пары РЗМ	pH равновесной водной фазы	E, %	$\beta$
Pr–La	$6.35 \pm 0.05$	$25.8 \pm 0.5$	1.9
Y–La	$6.15 \pm 0.05$	$27.0 \pm 0.5$	22.5
Pr–Y	$6.00 \pm 0.05$	$37.9 \pm 0.5$	7.2
Er–Pr	$5.80 \pm 0.05$	$39.1 \pm 0.5$	21.7
Er–La	$5.70 \pm 0.05$	$33.7 \pm 0.5$	26.9
Er–Y	$5.80 \pm 0.05$	$40.2 \pm 0.5$	3.3

На основании проведенных исследований показана возможность применения смесового реагента для экстракционного разделения эрбия(III), иттрия(III), празеодима(III) и лантана(III) из хлоридных растворов.

#### Литература

1. Бондарева С.О., Ахияров А.А., Анпилогова Г.Р. Журнал прикл. химии. 2025. Т. 98. С. 116-124.

**Благодарности:** Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН по теме государственного задания № 125020601626-9.

**e-mail:** emil.sarissa@mail.ru

## Сенсоры на перегрев на основе координационных соединений лантанидов

А.А. Павлова,<sup>а,б</sup> Л.О. Целых,<sup>а</sup> В.В. Уточникова<sup>в</sup>

*а) Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*б) Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*в) Центр передовых исследований, НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

Одной из ключевых производственных потребностей является мониторинг температуры, особенно регистрация перегрева оборудования в труднодоступных узлах механизмов для контроля эксплуатационных условий и предотвращения износа деталей. В современной промышленности уже существуют датчики и метки, позволяющие определить перегрев реакторов и приборов, однако датчики имеют электрический контакт, что не всегда безопасно при эксплуатации, а термоиндикаторные наклейки ограничены температурами в диапазоне до 200 °С.

Альтернативой меток перегрева, не требующих электрический контакт, могут стать координационные соединения (КС) лантанидов. По сравнению с термохромными красками сенсорные системы на основе КС лантанидов позволяют детектировать более высокотемпературные перегревы, а также они могут использоваться в приложениях, где важна также эстетическая составляющая устройства, т.к. метка на основе КС лантанидов незаметна без попадания на нее УФ-излучения. Сенсоры на основе биметаллических твёрдых растворов КС лантанидов обладают высокой чувствительностью в широком диапазоне температур. Использование в качестве основы металлоорганических каркасов (МОК) лантанидов позволяет повысить температурную стабильность меток до 500 °С, а варьирование нейтрального лиганда – тонко настроить температуру изменения цвета люминесценции метки. Таким образом, сенсоры на основе КС лантанидов являются отличным решением для определения перегревов в труднодоступных или опасных частях оборудования, при этом контроль можно проводить как в постоянном режиме, так и только после протекания производственного процесса или эксперимента.

Пара тербий-европий уже зарекомендовала себя в люминесцентной термометрии [1], при этом оба эти иона лантанидов люминесцируют в видимом диапазоне, что обеспечивает лёгкость детектирования сигнала, используя лишь УФ фонарик. В свою очередь карбоксилаты лантанидов способны образовывать высокотермостабильные металлоорганические каркасы (МОК) с яркой люминесценцией, а высокие координационные числа лантанидов позволяют дополнительно координировать нейтральные лиганды. Отщепление которых при нагревании приводит к необратимому изменению люминесцентных свойств.

Таким образом, в нашей работе для создания сенсоров были выбраны биметаллические твёрдые растворы КС тербия и европия, анионные лиганды с одной, двумя,

тремя и четырьмя карбоксильными группами [2], обеспечивающие структуру МОК. В качестве нейтральных лигандов были выбраны: молекулы воды, тушащие с разной эффективностью ионную люминесценцию тербия и европия [3], и трифенилфосфиноксид (ТРРО), являющийся известным сенсбилизатором ионной люминесценции тербия.

В результате разная природа нейтрального лиганда позволила создать метки на перегрев для контроля двух температур на основе одного МОК. Необратимое изменение цвета люминесценции  $\text{Eu}_{0,03}\text{Tb}_{0,97}\text{bz}\cdot\text{H}_2\text{O}$  происходит при 80 °С, в то время как  $\text{Eu}_{0,03}\text{Tb}_{0,97}\text{bz}\cdot\text{ТРРО}$  только после достижения 250 °С необратимо меняет цвет люминесценции с зелёного на красный.

Таким образом, варьирование нейтрального лиганда при одинаковом анионном в МОК позволило создать высокотемпературные датчики, **демонстрирующие четкое изменение цвета люминесценции с зеленого на красный при достижении заданного порогового значения** в диапазоне 80–250 °С.

#### Список литературы

1. Tcelykh L.O. et al. Sensing temperature with Tb-Eu-based luminescent thermometer: A novel approach to increase the sensitivity // *Sensors Actuators A Phys.* 2022. Vol. 345. P. 113787.
2. Tcelykh L.O. et al. Europium and Terbium Benzene-1,2,4,5-Tetracarboxylates: Synthesis Peculiarities, Crystal Structures, and Luminescent Thermometry up to 400 °C // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63, № 51. P. 24096–24103.
3. Tcelykh L. et al. Sensing of H<sub>2</sub>O in D<sub>2</sub>O: is there an easy way? // *Analyst.* 2020. Vol. 145, № 3. P. 759–763.

**e-mail:** pavlovaarina@itmo.ru

## Разработка синтетических подходов к получению фураатных комплексов лантаноидов с имидазолами

С.М. Потылицына,<sup>а,б</sup> М.А. Шмелев,<sup>а</sup> И.А. Луценко<sup>а</sup>

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

*б) Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

Координационные соединения на основе лантаноидов и разработка синтетических подходов их получения – перспективное направление в науке. Обладая интересными фотофизическими характеристиками, в настоящее время расширяется круг потенциального применения комплексов лантаноидов – магнитные материалы, адсорбция, разделительные датчики, полупроводники, катализ. В сравнении с *d*-металлами, лантаноиды обладают более высокими координационными числами (типично 8-12) и более гибкой геометрией, что позволяет формировать необычные архитектуры и, соответственно, претендовать на особенные физико-химические свойства. Например, введение даже небольших количеств лантаноидов способно значительно повысить дисперсность активного металла, модифицировать кислотно-основные свойства катализатора и, как следствие, его активность и стабильность, что объясняется, в частности, эффектом лантаноидного сжатия [1]. В этой связи координационные соединения лантаноидов, выступающие прекурсорами для получения промотированных нанесенных катализаторов, представляют значительный интерес.

Целью данного исследования являлась разработка способов получения координационных соединений лантаноидов (Eu, Tb) с 2-фуранкарбоновой кислотой и N-донорными лигандами (имидазол (Im), бензимидазол (BIm)), подбор условий для выращивания монокристаллов, установление их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА), чистоты и однофазности (РФА, СНН) и спектроскопических характеристик (ИК-спектроскопия).

В результате реакций ионного обмена и последующей самосборки в растворе были получены новые комплексы  $[Ln_2(fur)_6(H_2O)_2] \cdot (ImH^+)_2 \cdot 2fur^-$  ( $Ln = Eu$  (1), Tb (2)) и  $[Ln_2(fur)_9] \cdot (BImH^+)_3$  ( $Ln = Eu$  (3), Tb (4)). Их строение установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА), чистота и однофазность подтверждены РФА и элементным анализом (СНН), спектральные характеристики изучены методом ИК-спектроскопии. По данным РСА, биядерные комплексы **1-4** являются ионными (рис. 1).

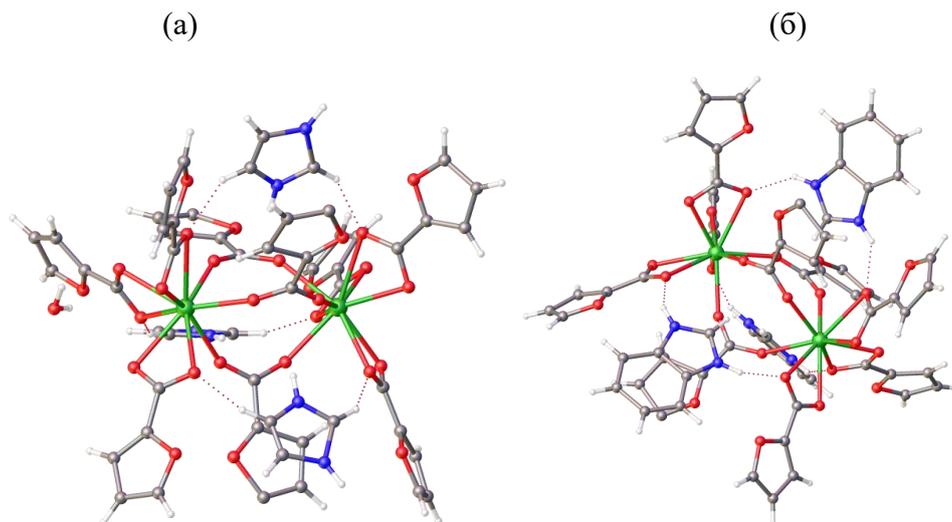


Рис. 1. Биядерные комплексы **1** (а) и **3** (б) (пунктирами показаны водородные связи);

Особенностью полученных соединений является наличие во внешней координационной сфере двух протонированных молекул имидазолов. В изоструктурных комплексах **1** и **2** катионы  $\text{Eu}^{3+}$  окружены тремя хелатными и тремя мостиковыми фураат-анионами, формируя трехшапочное тригонально-призматическое окружение с  $\text{KЧ}_{\text{Eu}}=9$  и длиной связи  $\text{Eu}-\text{O}$  2.362(4)–2.577(3) Å (рис. 1а). В изоструктурных комплексах **3** и **4** анионные фрагменты  $[\text{Eu}_2(\text{fur})_9]^{3-}$  компенсируются протонированными катионами бензимидазола ( $\text{BImH}^+$ ), которые связаны водородными связями с атомами кислорода фураат-анионов, что дополнительно стабилизирует кристаллическую структуру (рис. 1б).

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение №075-15-2025-584). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**email:** [sofiapotylitsina@gmail.com](mailto:sofiapotylitsina@gmail.com)

#### Литература

1. М.А. Salaev, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina, Lanthanoid-containing Ni-based catalysts for dry reforming of methane: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, 47, 4489-4535.

## Биядерные комплексы РЗЭ ШВ-группы и хрома(III) с некоторыми гетероциклическими лигандами

Е.В. Черкасова

*Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово*

Гетеробиметаллические смешаннолигандные координационные соединения- потенциальные молекулярные и ионные предшественники для получения функциональных материалов с разнообразными физико-химическими свойствами. Привлекательным по простоте исполнения является прямой синтез двойных комплексных соединений (ДКС) с использованием инертных анионных комплексов, в частности, гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия.

Разработаны условия синтеза и получены гекса(N-тиоцианато)хроматные(III) комплексы скандия(III), иттрия(III) и лантана(III) с  $\epsilon$ -капролактамом (Cpl) и пиридин-3-карбоновой кислотой (Hpic). Установлены элементные составы, кристаллические структуры и физико-химические характеристики веществ. Для комплексов Sc(III) с Cpl обнаружен состав, отличный от других аналогичных соединений лантаноидов и структурный полиморфизм, причем две полиморфные формы (тригональная и моноклинная) формируются одновременно независимо от условий кристаллизации. Природа полиморфизма объясняется перераспределением меж- и внутримолекулярных водородных связей, что приводит к различной конформации комплексных катионов, различным водородным связям и различной молекулярной упаковке. Соединение La с Cpl кристаллизуется в триклинной сингонии, комплекс Y с Cpl - в моноклинной, так же, как и все комплексы с Hpic, однако, соединение Sc(III) с Hpic отличается по составу от других комплексов РЗЭ с Hpic, что объяснимо при сопоставлении ионных радиусов.

При изучении термических свойств обнаружен обратимый термохромный эффект с изменением бледно-сиреневой окраски в темно-зеленую при нагревании. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания  $\leftrightarrow$  охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется структурными изменениями в соединениях при нагревании. Полученные комплексы обладают ярким изменением окраски термоперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации. Вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок. Все это позволяет рекомендовать их в качестве химических сенсоров в термоиндикаторных устройствах для визуального контроля теплового режима технологических процессов. По обратимым термохимическим индикаторам на основе ДКС получены патенты (интервал температур 70-215°).

**Благодарности:** автор выражает глубокую благодарность за интерес, проявленный к работе, помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов А.В. Вировцу, Е.В. Пересыпкиной, Н.В. Подберезской, Н.В. Куратьевой, Н.В. Первухиной, Т.Г.Черкасовой, Ю.Ф. Патракову.

**e-mail:** ctg.htnv@kuzstu.ru

## Влияние допирования $\text{Eu}^{3+}$ на фотолюминесценцию наноструктурированного $\text{ZnO}$ , синтезированного методом осаждения с пиролизом

Я.Г. Зернов, С. М. Писарев, В.И. Немтинов, Д. Х. Дакамин, А.В. Шурыгин

*Дальневосточный Федеральный Университет*

Наноструктурированный оксид цинка, активированный ионами европия ( $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ ), представляет собой перспективный гибридный материал, сочетающий преимущества широкозонного полупроводника и уникальные оптические свойства редкоземельных ионов. Интерес к таким системам обусловлен возможностью использования квантово-размерных эффектов полупроводниковой матрицы  $\text{ZnO}$  для эффективной сенсбилизации узкополосной f-f-люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , что открывает широкие перспективы для оптоэлектроники, фотокатализа и биовизуализации.

Синтез нанокристаллического оксида цинка, допированного ионами европия (3% масс.), осуществлялся золь-гель методом с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовались  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Растворы солей смешивали при постоянном нагреве с последующим капельным добавлением 25% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  для осаждения гидроксидов. Полученный осадок растворяли в ледяной уксусной кислоте с образованием смешанных ацетатов цинка и европия. После выпаривания и сушки при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, прекурсор подвергался финальному отжигу в муфельной печи при  $600^\circ\text{C}$  (выдержка 2 часа). Для сравнения был синтезирован чистый  $\text{ZnO}$  по аналогичной методике.

Структурная характеристика синтезированных образцов проводилась методом рентгеновской дифракции (рис. 1). Анализ дифрактограмм подтвердил формирование чистой фазы  $\text{ZnO}$  с гексагональной структурой (тип вюрцита) как для чистого, так и для допированного образца. Отсутствие дополнительных рефлексов, соответствующих фазам оксида европия или другим прекурсорам, свидетельствует о отсутствии химического взаимодействия между компонентами в процессе синтеза. Незначительное смещение пиков на рентгенограмме  $\text{ZnO}:\text{Eu}$  отсутствует, что может указывать на вхождение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  преимущественно в поверхностные слои или межузлия кристаллитов  $\text{ZnO}$ .

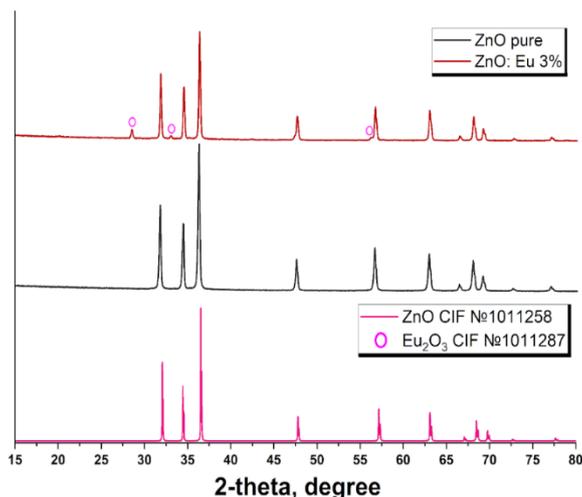


Рисунок 1. Дифрактограммы ZnO и ZnO:Eu.

Исследование показало фотолюминесцентных свойств, что допирование ZnO европием подавляет широкую полосу собственного свечения материала (пик на 565 нм) и приводит к появлению характерных узких линий ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (613 нм). Это тушение является прямым доказательством переноса энергии от дефектов матрицы ZnO к ионам европия. Анализ спектров возбуждения подтвердил наличие двух каналов заселения уровней  $\text{Eu}^{3+}$ : прямой (непосредственное поглощение ионами) и непрямой (сенсibilизированный через матрицу ZnO).

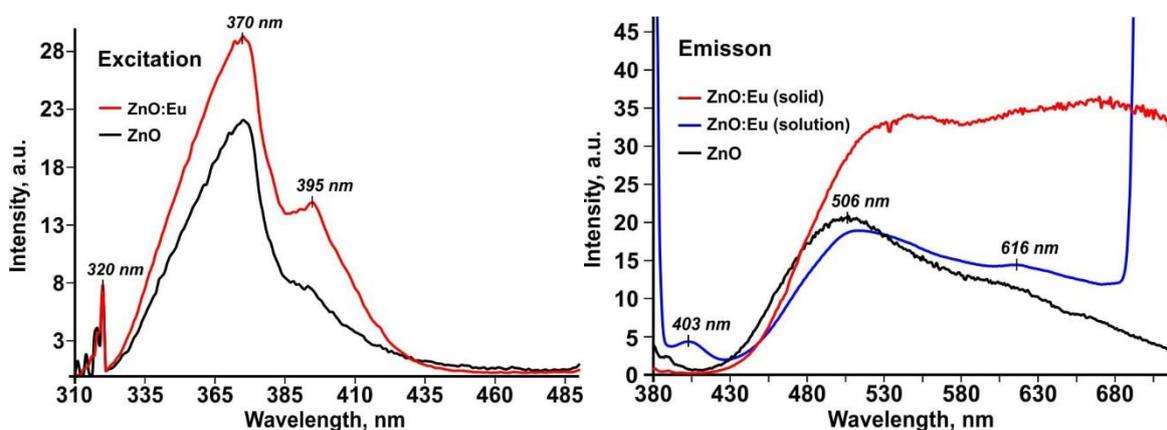


Рисунок 2. Оптические спектры возбуждения (справа) и эмиссии (слева) ZnO:Eu в твердой фазе и растворе этанола.

Синергетическое взаимодействие между ZnO и ионами редкоземельного элемента приводит к значительному усилению видимой фотолюминесценции, что делает материал перспективным люминофором для оптоэлектроники.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2024-0013)

e-mail: [zernov.yg@dvfu.ru](mailto:zernov.yg@dvfu.ru), [shurygin.av@dvfu.ru](mailto:shurygin.av@dvfu.ru)

## Синтез порошков силиката иттрия и иттербия для теплозащитных покрытий композитов системы SiC/SiC

А.Б. Лисафин

*ООО «Технокерамика», Калужская область, г. Обнинск*

В авиационной и энергетической отраслях промышленности постоянно растет спрос на более эффективные и экологичные газовые турбины и двигатели самолетов. Достоинством этих турбин является снижение расхода топлива, повышение рабочих температур и как следствие повышение эффективности, снижение выбросов загрязняющих веществ. Керамические матричные композиты (англ. СМС), состоящие из матрицы на основе SiC, армированной волокнами SiC, в последнее десятилетие, особенно за рубежом, становятся передовыми материалами для нового поколения газовых турбин и двигателей самолетов. Керамические матричные композиты имеют защиту от воздействия водяного пара и расплавленных солей. Теплозащитные покрытия для системы SiC/SiC обычно содержат верхний слой силиката с редкоземельными элементами, такими как иттрий, иттербий, комплексное соединение РЗМ, при этом дисиликат иттербия считается одним из наиболее многообещающих материалов. Эти материалы наносятся на поверхность SiC/SiC композита поверх металлического подслоя (Si легированный Al), иногда реализуется схема с многослойным покрытием различными силикатами, например моносиликат иттрия и дисиликат иттербия.

В работе был синтезирован дисиликат иттербия и моносиликат иттрия по технологии высокочастотной индукционной плавки в «холодном» тигле с последующим размолом слитка. Размолотый порошок моносиликата иттрия был подвергнут рассеvu на ситах с целью получения узкой фракции для последующего плазменного напыления покрытия. Из измельченного порошка дисиликата иттербия с помощью распылительной сушки были изготовлены гранулы (рис.1), которые улучшают текучесть порошка, а также структуру покрытий.

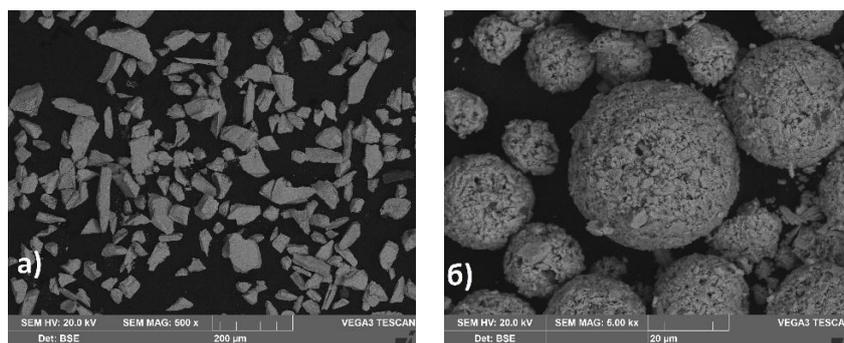


Рис.1. Микрофотографии СЭМ частиц моносиликата иттрия (а) и дисиликата иттербия(б)

**e-mail:** a.lisafin@technokeramika.ru