

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Всероссийская конференция
«III Российский день редких земель»**

РДРЗ- III

Тезисы конференции

20-21 февраля 2017

Новосибирск, 2017

УДК 546.6

Программа и тезисы Всероссийской конференции «III Российский день редких земель» / Ответственный за выпуск д.х.н. Н.Г. Наумов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017, 59 с.

ISBN 978-5-90168-840-3-0

Конференция посвящена исследованиям в области химии редкоземельных металлов (РЗМ), включая органические, неорганические, координационные и гибридные производные, а также неорганические материалы на основе РЗМ. Основная задача конференции – сплотить ряды российских ученых, занимающихся фундаментальными аспектами химией РЗМ, что послужит развитию фундаментальной химии РЗМ и решению важной народно-хозяйственной проблемы – развитию высокотехнологичного наукоемкого производства современных материалов на основе РЗМ. Идея организации «Российских дней редких земель» принадлежит выдающимся специалистам в этой области, работающим в Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Именно там прошли первые два форума. Ввиду высокой значимости поднимаемых вопросов, участники первых встреч отметили необходимость расширения тематики конференции и собираемой аудитории. Весомым добавлением третьего форума стало введение секции высокотемпературного синтеза неорганических соединений и фундаментального материаловедения РЗМ.

© Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, 2017

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель оргкомитета:

д.х.н. проф. Бочкарев Михаил Николаевич (ИМХ РАН)

Организационный комитет:

- зам. председателя – д.х.н. Конченко С.Н. (ИНХ СО РАН)
- зам. председателя – д.х.н. Трифонов А.А. (ИМХ РАН)
- зам. председателя – член-корр. Федюшкин И.Л. (ИМХ РАН)
- зам. председателя – акад. Абакумов Г.А. (ИМХ РАН)
- зам. председателя – член-корр. Федин В.П. (ИНХ СО РАН)
- к.х.н. Пушкаревский Н.А. (ИНХ СО РАН)

Председатель программного комитета:

д.х.н. Конченко Сергей Николаевич (ИНХ СО РАН)

ПРОГРАММА

Научная программа всероссийской конференции «III Российский день редких земель»		
20.02.2017. Сессия 1. Председатель – Конченко С.Н.		
9:30 – 9:40	<i>Открытие конференции</i>	
9:40 – 10:10	<i>Богомяков А.С.</i>	<i>Введение в магнетохимию комплексов лантаноидов</i>
10:10 – 10:40	<i>Грицан Н.П., Дмитриев А.А., Сутурина Е.А.</i>	<i>Возможности релятивистских расчетов из первых принципов электронной структуры и свойств катионов лантанидов и их комплексов</i>
10:40-11:10	<i>Бочкарев М.Н., Фагин А.А.</i>	<i>Особенности реакционной способности иодид-сульфид-нитридных кластеров неодима и диспрозия</i>
11:10-11:30	<i>Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Мухаметшина А.Р., Петров К.А., Жилкин М.Е, Шестопалов М.А., Массон П.</i>	<i>Создание функциональных силикатных наночастиц на основе комплексов лантанидов и возможности их использования в биоанализе</i>
11:30 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА		
Сессия 2. Председатель – Пушкаревский Н.А.		
12:00 – 12:20	<i>Сидоров А.А., Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Еременко И.Л.</i>	<i>Гетерометаллические карбоксилатные комплексы кадмия и редкоземельных элементов</i>
12:20 – 12:40	<i>Васильева И.Г., Николаев Р.Е.</i>	<i>Роль размерного фактора РЗ элементов в формировании твердых растворов высокотемпературного термоэлектрика $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$</i>
12:40 – 13:00	<i>Тайдаков И.В., Витухновский А.Г., Дацкевич Н.П., Вараксина Е.А.</i>	<i>Комплексные соединения РЗЭ с гетероциклическими азолсодержащими 1,3-дикетонами</i>
13:00 – 15:00 – ОБЕД		
Сессия 3. Председатель – Бочкарев М.Н.		
15:00 – 15:30	<i>Горбунова Ю.Г.</i>	<i>Сэндвичевые комплексы РЗЭ с тетрапиррольными лигандами - влияние симметрии и "палубности" на физико-химические свойства</i>
15:30 – 15:50	<i>Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Рахманова М.И., Артемьев А.В., Ларионов С.В.</i>	<i>Синтез, строение и фотолюминесценция комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами</i>
15:50 – 16:10	<i>Третьяков Е.В.</i>	<i>трис-Гексафторацетилацетонат тербия: неизвестное об известном</i>
16:10 – 16:30	<i>Николаевский С.А., Кираев С.Р., Кискин М.А., Ананьев И.В., Богомяков А.С., Ефимов Н.Н., Тайдаков И.В., Вараксина Е.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.</i>	<i>Трёхядерные гетерометаллические комплексы $\{Zn^{II}_2Ln^{III}\}$ и $\{Co^{II}_2Ln^{III}\}$ с пивалат-анионом и 2-фенилтиридином: синтез, особенности строения, люминесцентные и магнитные свойства</i>
16:30 – 17:00 – КОФЕ-ПАУЗА		
Сессия 4. Председатель – Сидоров А.А.		
17:00 – 17:20	<i>Кискин М.А., Николаевский С.А., Кираев С.Р., Шмелев М.А.</i>	<i>Влияние природы N-донорного лиганда на состав и строение Zn-Ln карбоксилатов</i>
17:20 – 17:40	<i>Бабайлов С.П., Стабников П.А., Шэнь Хуан, Ку Янян</i>	<i>Строение, изомеризация, конформационная динамика, парамагнитные и термосенсорные свойства бета-дикетонаных комплексов лантаноидов и их производных по данным ЯМР в растворах</i>
17:40 – 18:00	<i>Баковец В.В., Антонова О.В., Белая С.В., Корольков И.В.</i>	<i>Аномалии ближнего порядка в растворах $[(Gd_2O_3)_x(Y_2O_3)_{(1-x)}]:Eu^{3+}$ и $[(CaMoO_4)_x(CaWO_4)_{(1-x)}]:Eu^{3+}$</i>
18:00 – 20:00	Стендовая сессия (см. в конце)	

21.02.2017

Сессия 5. Председатель – Кискин М.А.

9:30 – 9:50	<u>Грачева Е.В., Гитлина А.Ю., Хистяева В.В., Соловьев И.В.</u>	<i>Дизайн d-f молекулярных эмиттеров: моноядерные комплексы Au(I) в роли сенситизаторов лантаноидов</i>
9:50 – 10:10	<u>Тарасенко М.С., Киряков А.С., Наумов Н.Г.</u>	<i>Халькоген-силикаты РЗЭ как новые люминесцентные материалы</i>
10:10 – 10:25	<u>Купряков А.С., Плюснин В.Ф., Брылева Ю.А., Ларионов С.В.</u>	<i>Механизм тушения люминесценции фенантролин-дитиолатных комплексов Eu^{3+}</i>
10:25 – 10:40	<u>Ильичев В.А., Блинова Л.И., Бочкарев М.Н.</u>	<i>Особенности сенситизации люминесценции лантаноидов перфторированным 2-меркаптобензотиазолом</i>
10:40 – 11:00	<u>Пушкаревский Н.А., Галашов А.Е., Афонин М.Ю., Конченко С.Н.</u>	<i>Восстановительный подход к синтезу халькогенидных и пниктидных комплексов лантаноидов</i>
11:00 – 11:15	<u>Федюшкин И.Л., Скатова А.А., Ямбулатов Д.С., Гришин И.Д., Богомяков А.С.</u>	<i>Первые гетеролантаноидные комплексы, содержащие редокс-активные лиганды</i>
11:15 – 11:30	<u>С.В. Беляя, В.В. Баковец, П.А. Стабников, М.И. Рахманова</u>	<i>Газофазный синтез пленок оксидов и окисульфидов РЗЭ</i>

11:25 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА

Сессия 6. Председатель – Наумов Н.Г.

12:00 – 12:15	<u>Соколов В.В., Филатова И.Ю., Кучумов Б.М., Наумов Н.Г.</u>	<i>Концентрирование содержания редкоземельных элементов в Ордынских ильменит-цирконовых песках</i>
12:15 – 12:30	<u>Литвинова Ю.М., Гайфулин Я.М., Миронов Ю.В.</u>	<i>Синтез соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^4-$ ($Q = S, Se, Te$) и катионных комплексов РЗЭ с орто-фенантролином</i>
12:30 – 12:45	<u>Семерикова А.Н., Мацкевич Н.И., Гельфонд Н.В., Wolf T., Adelman P., Greaves C.</u>	<i>Новые соединения на основе дельта формы оксида висмута, замещенного редкоземельными элементами: синтез, термохимия</i>
12:45 – 13:00	<u>Костин Г.А., Бородин А.О.</u>	<i>Гетерометаллические комплексы лантаноидов с анионом $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ в качестве лиганда</i>
13:00 – 13:15	<u>Сухих Т.С., Колыбалов Д.С., Баширов Д.А., Потапов А.С., Конченко С.Н.</u>	<i>Дибензоилметанатные комплексы лантаноидов</i>
13:15 – 13:35	<u>Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Васильева И.Г.</u>	<i>Термодинамическое исследование фазовых равновесий и синтез промежуточных фаз в системах $MSe_{2-8}-MSe_{1.5}$ ($M = La-Nd, Y, Sm, Gd, Dy, Ho$)</i>
13:35 – 13:50	<u>Лебедев М.С., Афонин М.Ю., Кручинин В.Н., Трубин С.В., Жихарева С.С., Корольков И.В., Максимовский Е.А.</u>	<i>Тонкие пленки оксида скандия, полученные методом атомно-слоевого осаждения из паров трис(метилциклопентадиенила) скандия (III) и воды</i>
13:50 – 14:00	<i>Закрытие конференции</i>	

20.02.2017. 18:00 – 20:00		Стендовая сессия
1	<i>Балашова Т.В., Пушкарёв А.П., Румянцев Р.В., Бочкарев М.Н.</i>	<i>Фосфоресценция комплексов лантана и лития</i>
2	<i>Кузнецова А.С., Халявина Ю.Г., Потапов А.С.</i>	<i>Синтез полидентатных лигандов на основе 2,1,3 бензоксадиазолов</i>
3	<i>Халявина Ю.Г., Кузнецова А.С., Талдыкина Д.С., Светлякова О.В., Горностаев Л.М.</i>	<i>Синтез нафтохинономоноксимонов и нафтохиноноксиммоиминов – потенциальных лигандов для комплексообразования</i>
4	<i>Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Новожилов И.Н., Баширов Д.А., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Конченко С.Н.</i>	<i>Комплексы d- и f-элементов с кетиминатными лигандами на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола</i>
5	<i>Потапов А.С., Семитут Е.Ю., Сухих Т.С., Кузнецова А.С., Халявина Ю.Г.</i>	<i>Координационные соединения лантаноидов с битопными азотсодержащими лигандами</i>
6	<i>Фомина И.Г., Богомяков А.С., Редкоп Е.В., Илюхин А.Б., Еременко И.Л.</i>	<i>Пивалаты РЗМ(III): переход димер ↔ димер, молекулярное и кристаллическое строение и магнитные свойства</i>
7	<i>Шэнь Хуан, Берёзин А.С., Антонова О.В., Зверева В.В., Стабников П.А.</i>	<i>Синтез и люминесцентные свойства летучих дипивалоилметанатов лантаноидов</i>
8	<i>Мосягина С.А., Жерикова К.В., Стабников П.А., Куратьева Н.В., Трубин С.В.</i>	<i>Летучие комплексы РЗМ и циркония: синтез, структура и термические свойства</i>
9	<i>Клементьева С.В., Афонин М.Ю., Сухих Т.С., Абрамов П.А.</i>	<i>Комплексы лантаноидов на основе редокс-активного 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензохинона</i>
10	<i>Кузьяев Д.М., Ворожцов Д.Л., Бочкарёв М.Н.</i>	<i>Применение нитрида самария в синтезе органосамариевых производных</i>
11	<i>Лазарев Н.М., Петров Б.И., Малеев А.А., Фагин А.А., Кузьмичёв В.В., Маркин А.В.</i>	<i>Термогравиметрическое исследование пентафторфенолятных комплексов лантаноидов</i>
12	<i>Любов Д.М., Трифонов А.А.</i>	<i>Комплексы редкоземельных металлов, содержащие дианионный амидо-амидинатный лиганд на основе 1,8-диаминонафталина</i>
13	<i>Пушкарёв А.П., Балашова Т.В., Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Бочкарев М.Н.</i>	<i>Сенсибилизация ИК люминесценции Yb³⁺ цинксодержащими хромоформными группами в гетерометаллических комплексах с мостиковыми основаниями Шиффа и терминальными гексафторизопропоксидными лигандами</i>
14	<i>Фаюми А., Любов Д.М., Трифонов А.А.</i>	<i>Алкильные комплексы иттрия, содержащие замещенные дифенилметильные лиганды – синтез и каталитическая активность в полимеризации изопрена</i>
15	<i>Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А.</i>	<i>Алкильные комплексы редкоземельных металлов и кальция – синтез, строение и реакционная способность в каталитическом образовании связей C-E (E = N, P, Si, S)</i>
16	<i>Хистяева В.В., Грачева Е.В.</i>	<i>Комплексы лантаноидов на основе гетероциклического политопного лиганда: синтез и фотофизические свойства</i>
17	<i>Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Тихомирова А.В., Бобровникова А.А., Исакова И.В.</i>	<i>Двойные комплексные соединения лантаноидов(III) с инертными комплексными анионами переходных металлов</i>
18	<i>Галимов Д.И., Газеева Д.Р., Булгаков Р.Г.</i>	<i>Каталитически активная поверхность кристаллов (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ как генератор электронно-возбужденных состояний ионов церия и кислорода</i>
19	<i>А.Ю. Андреева, С.Г. Козлова, Т.С. Сухих</i>	<i>Рентгеноэлектронное и магнетохимическое изучение электронного строения полядных комплексов с редкоземельными металлами и слабых обменных взаимодействиях в них</i>
20	<i>М.В. Чайкина, Н.В. Булина, И.Ю. Просанов</i>	<i>Лантан-замещенный апатит: механохимический синтез, структура и перспективы использования</i>

ВВЕДЕНИЕ В МАГНЕТОХИМИЮ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

А.С. Богомяков

Институт «Международный Томографический центр» СО РАН

Магнетохимия – развивающаяся область физической химии, которая изучает магнитные свойства химических соединений, а также их связь со строением молекул. Под «магнитными свойствами» подразумевается не только возможность использования материала в качестве постоянного магнита, а, главным образом, изучение его поведения в магнитном поле. Магнитные свойства соединений определяются, в первую очередь, наличием магнитных центров. Взаимодействия между магнитными центрами также играют важную роль и могут значительно влиять на магнитные свойства.

Магнитные свойства лантаноидов определяются $4f$ -электронами, которые хорошо экранированы расположенными на высших $5s$ и $5p$ -оболочках электронами. По этой причине для лантаноидов обменные взаимодействия незначительны, в отличие от комплексов парамагнитных ионов $3d$ -металлов. Другой важной особенностью лантаноидов является наличие орбитального углового момента, который обычно не подавляется кристаллическим полем.

В докладе будут кратко даны основы магнетохимии и рассмотрены особенности магнитных свойств комплексов лантаноидов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых ученых, гранты МК-8345.2016.3) и ФАНО (0333-2015-0005)

e-mail: bus@tomo.nsc.ru

ВОЗМОЖНОСТИ РЕЛЯТИВИСТСКИХ РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАТИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Н.П. Грицан^{а,б}, А.А. Дмитриев^{а,б}, Е.А. Сугурина^а

а) Новосибирский государственный университет

б) Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск

Сложности расчетов из первых принципов свойств комплексов лантаноидов связаны с тем, что спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) для них существенно превосходит электронное отталкивание, приводящее к расщеплению термов в поле лигандов. Адекватные теоретические подходы для учета СОВ вне рамок теории возмущения появились только в последние годы и находятся еще в стадии развития и апробации. Следовательно, тестирование точности результатов, полученных с использованием новых процедур, является необходимым этапом исследований.

В докладе будут представлены и проанализированы результаты релятивистских полно-электронных расчетов энергетических спектров и магнитных свойств катионов лантаноидов (Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}) и проведено их сравнение с экспериментом. Основное внимание будет уделено анализу электронной структуры и магнитных свойств новых комплексов лантаноидов с редокс-активным тиадимидным лигандом (Рис. 1А, $\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu , Yb), недавно синтезированных и экспериментально изученных С.Н. Конченко с соавторами. Установлено, что все исследованные комплексы имеют электронную структуру $[\text{Ln}(\text{III})\text{Cp}^*_2]^+ \text{L}^-$, т.е. при образовании комплексов происходит полный перенос электрона с лантаноида на лиганд. На рис. 1В,С приведены расчетные и экспериментальные данные для катиона самария и его комплексов.

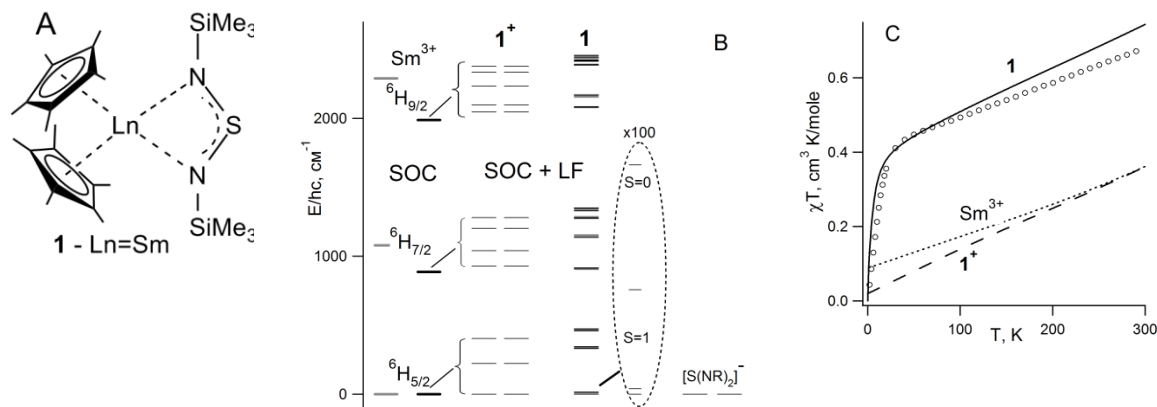


Рис. 1. Структура исследованных комплексов лантаноидов (А), расчетные энергетические спектры Sm^{3+} , комплекса **1** и его катиона $\mathbf{1}^+$ (В) и экспериментальные (кружки) и расчетные температурные зависимости магнитной восприимчивости (С).

Благодарности: Авторы благодарят РНФ за финансовую поддержку (проект 16-13-10155).

e-mail: gritsan@kinetics.nsc.ru

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИОДИД-СУЛЬФИД-НИТРИДНЫХ КЛАСТЕРОВ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ

М.Н. Бочкарев, А.А. Фагин

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН

Синтезированные недавно необычные комплексы неодима и диспрозия $\text{Ln}_3\text{I}_5\text{S}_2(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$ [Dalton Trans., 45 (2016) 4558] обнаружили не менее необычную реакционную способность. Соединения не взаимодействуют с оксидом углерода, фуллереном C_{60} , белым фосфором (ТГФ, 70°C), но легко реагируют с ацетонитрилом и акрилонитрилом. При этом молекулы CH_3CN и $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ изменений не претерпевают тогда, как каркас кластера полностью распадается. В отличие от этого, 1,10-фенантролин не вызывает разрушения кластера, но замещает координационный ТГФ. Реакции с $\text{Ln}_3\text{I}_5\text{S}_2(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$ с диоксидом углерода и иодбензолом протекают одновременно по нескольким направлениям (многовекторные реакции), давая набор 3-4 продуктов, некоторые из которых не удается расшифровать.

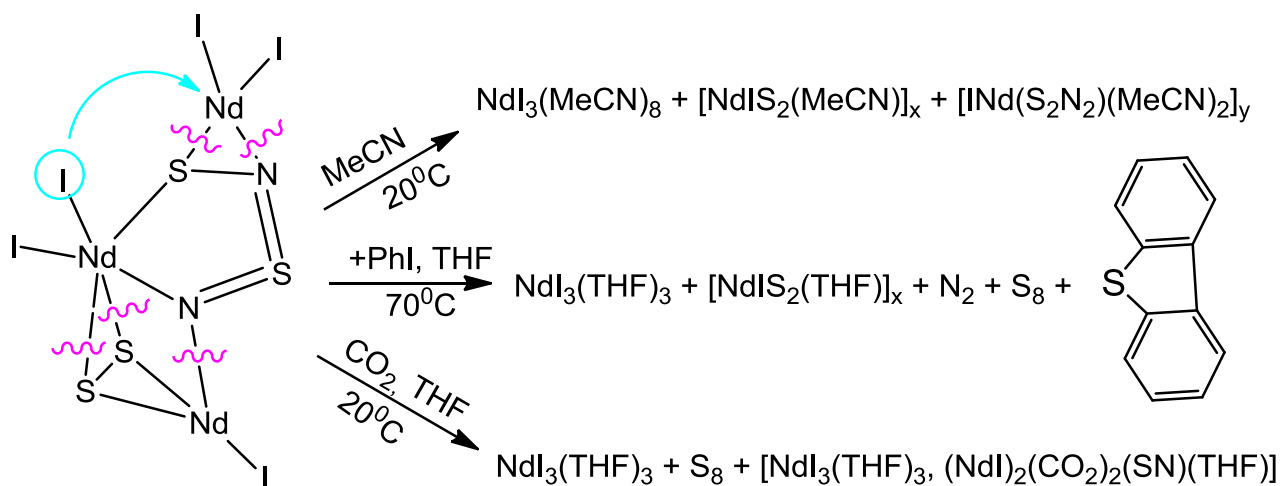


Рис. 1. Реакции $\text{Ln}_3\text{I}_5\text{S}_2(\text{S}_2\text{N}_2)(\text{THF})_{10}$ с ацетонитрилом, иодбензолом и диоксидом углерода.

Обсуждаются возможные пути превращения соединений и их связь с электронным строением кластеров.

Благодарности: Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект 14-13-01158).

e-mail: mboch@iomc.ras.ru

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОАНАЛИЗЕ

С.В. Федоренко^а, А.Р. Мустафина^а, А.Р. Мухаметшина^а, К.А. Петров^а, М.Е. Жилкин^б,
М.А. Шестопапов^в, П. Массон^б

а) ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

б) Казанский Приволжский федеральный университет

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

Одним из приоритетных направлений нанохимии является синтез новых полимерных наночастиц с контролируруемыми размерами и заданными свойствами с возможностью их дальнейшего использования в биоанализе в условиях *in vivo* и *ex vivo*. В рамках данной работы синтезированы высоколюминесцентные силикатные наночастицы размером 20 ± 3 нм и 35 ± 6 нм (SN₂₀ и SN₃₅), допированные комплексом Tb(III) с *para*-сульфонато-тиакаликс[4]ареном ([Tb(TCAS)]). Изучена цитотоксичность наночастиц SN₂₀ и SN₃₅ по отношению к клеткам Нер-2. Показано, что силикатные наночастицы включаются в полость, образуемую клеточной мембраной, и проникают в клетку по эндоцитозному механизму. Разработаны новые флуоресцентные методики мониторинга энзиматического гидролиза ацетилхолина с использованием неорганических наноразмерных сенсоров с низкой цитотоксичностью, пригодных для оценки активности ацетилхолинэстеразы в условиях *ex vivo*.

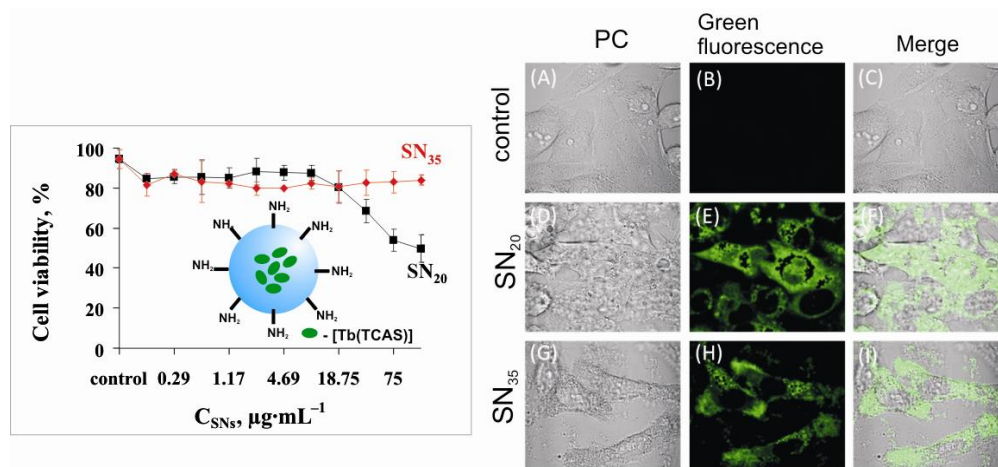


Рис. 1.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (14-50-00014). Авторы выражают благодарность ЦКП “Современные оптические системы”, Институт экспериментальной и клинической медицины (Новосибирск, Россия).

e-mail: Svetlana.fedorenko@yahoo.com

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Сидоров, Н.В. Гоголева, М.А. Шмелев, И.Л. Еременко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Получены и структурно охарактеризованы карбоксилатные комплексы, в которых сочетаются атомы кадмия и лантанидов. Для анионов 3,5-ди-трет-бутилбензойной и 2-фуранкарбоновой кислот (выбранных в качестве ароматических монокарбоновых кислот) легко могут быть получены молекулярные или 1D полимерные гетерометаллические Cd-Ln комплексы. Как и аналогичные комплексы 3d-элементов, 3,5-ди-трет-бутилбензоаты содержат фрагмент $\{M_2Ln(OOCR)_7\}$ или $\{M_2Ln(NO_3)(OOCR)_6\}$ ($M = Cd$), который достраивается связанными с атомами кадмия нейтральными N- или O-донорными лигандами. Менее объемный фурановый заместитель позволяет получать (как и в случае 3d-элементов) четырехъядерные комплексы с металлоостовом $\{M_2Ln_2(NO_3)_2(OOCR)_6\}$, но за счет координации атома кислорода фуранового фрагмента координационное число кадмии увеличивается до 7.

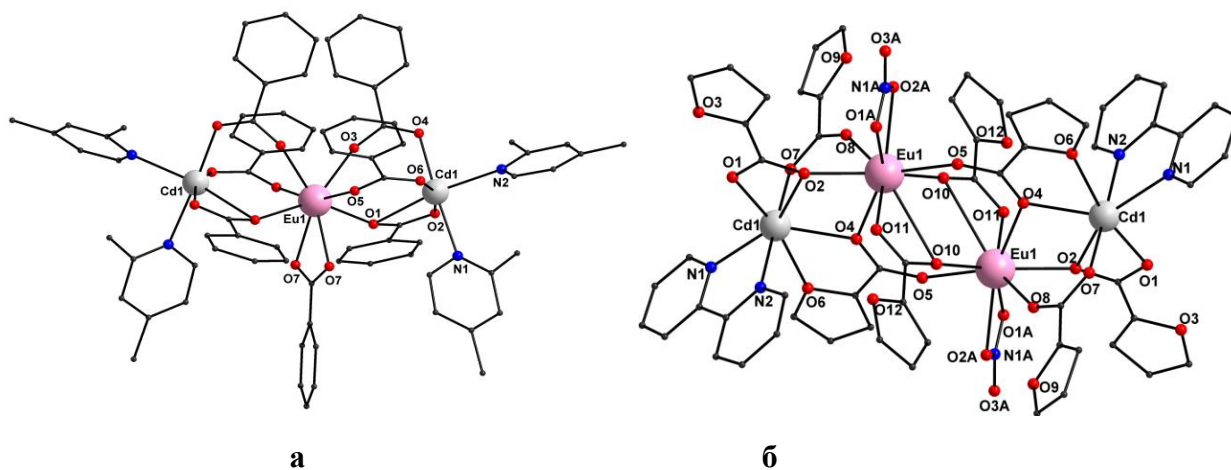


Рис. 1 Структура $[Cd_2Eu(2,4-Lut)_2(OOCR)_7]$ (а, $OOCR = 3,5$ -ди-трет-бутилбензоатный анион, трет-бутильные заместители не показаны) и $[Cd_2Eu_2(bpy)_2(NO_3)_2(OOCR)_8]$ (б, $OOCR = 2$ -фуранкарбоксилатный анион)

При попытках получения Cd-Ln молекулярных комплексов с пивалатными анионами выделялась смесь гомометаллических продуктов или Cd-Ln 1D полимеры, распадающиеся на гомометаллические соединения при действии хелатирующих лигандов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00743.

e-mail: sidorov@igic.ras.ru

РОЛЬ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА РЗ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОРМИРОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИКА $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

И.Г. Васильева, Р.Е. Николаев

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

Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ интересно в качестве высокотемпературного термоэлектрического материала для космических источников электроэнергии. Однако обнаруженная недавно высокая скорость сублимации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ при 1000°C в вакууме с потерей летучего Yb является критическим фактором, ограничивающим практическое применение этого объекта. Для увеличения термической устойчивости $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ было реализовано замещение Yb^{2+} менее летучими РЗ от La до Lu.

Две серии кристаллов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ с $x = 0,1-0,9$ и $x = 0,4$, выращенные из раствора в расплаве олова, были исследованы методами микронзондового анализа, РФА и высокоскоростного термического анализа. Определена предельная растворимость Ln в $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ равная для La-Nd $0,37 \pm 0,04$, для Sm-Tm – $0,45 \pm 0,04$. Установлена закономерность размещения больших La-Nd, средних Sm-Er и малых Tm-Lu атомов в разных геометрически им соответствующих кристаллографических позициях Yb(2), Yb(3) и Yb(1). Замещение увеличивает ионную компоненту химической связи в структуре $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и термодинамическую стабильность твердых растворов через возрастание их температуры плавления на $30-50^\circ\text{C}$ относительно $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (Рис.1). Исследование общего состава пара твердых растворов с La и Lu в функции температуры показало также существенное увеличение их термической устойчивости относительно недопированного $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

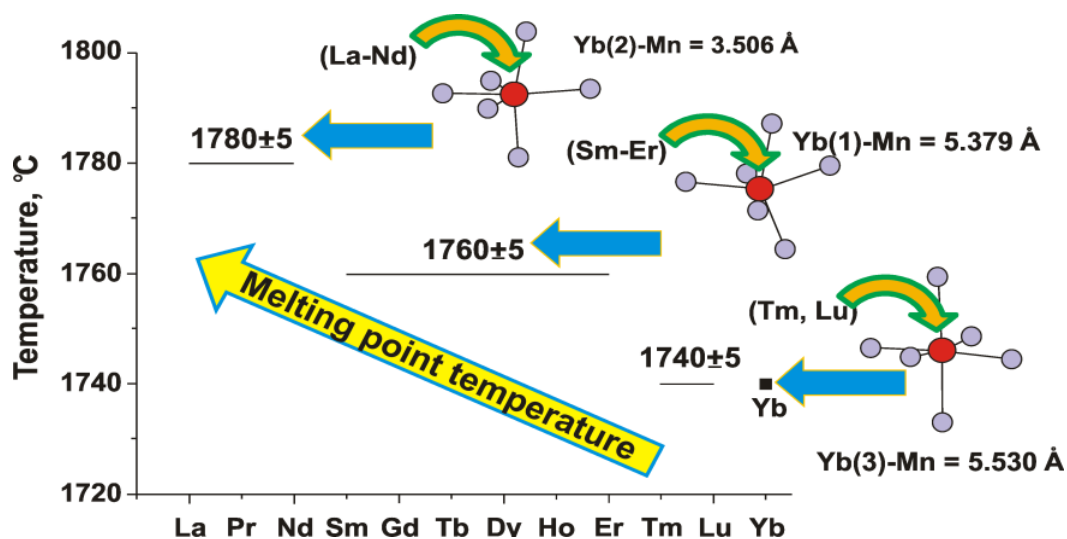


Рис. 1. Температура плавления твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ с $\text{Ln}_{0,30-0,40}$

Благодарности: д.х.н. Абдусаламовой М.Н. за предоставленные кристаллы, д.х.н. Наумову Н.Г. и к.х.н. Тарасенко М.С. за выполнение структурного эксперимента.

e-mail: nikolaev@niic.nsc.ru

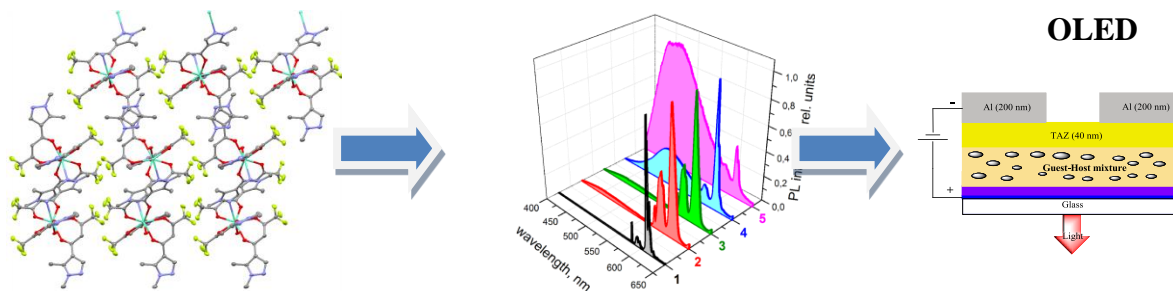
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ 1,3-ДИКЕТОНАМИ

И.В. Тайдаков^{а,б}, А.Г. Витухновский^{а,б}, Н.П. Дацкевич^б, Е.А. Вараксина^{а,б}

а) Московский физико-технический институт

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

Введение гетероциклических фрагментов в молекулы 1,3-дикетонатов позволяет существенно расширить возможности варьирования электронных и стерических свойств данных лигандов, что позволяет тонко «подстраивать» их свойства. В докладе будут рассмотрены особенности синтеза, строения, изменения некоторых физических свойств нейтральных комплексов соединений РЗЭ с 1,3-дикетонами, содержащими пиразольные фрагменты. Отдельно будут рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства таких соединений, позволяющих использовать их в качестве эмиссионных материалов в оптических и оптоэлектронных устройствах, в том числе, изготавливаемых технологией струйной печати.



Благодарности: Работа частично финансово поддержана грантом РФФИ №15-19-00205.

e-mail: taidakov@mail.ru

СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ – ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ И "ПАЛУБНОСТИ" НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

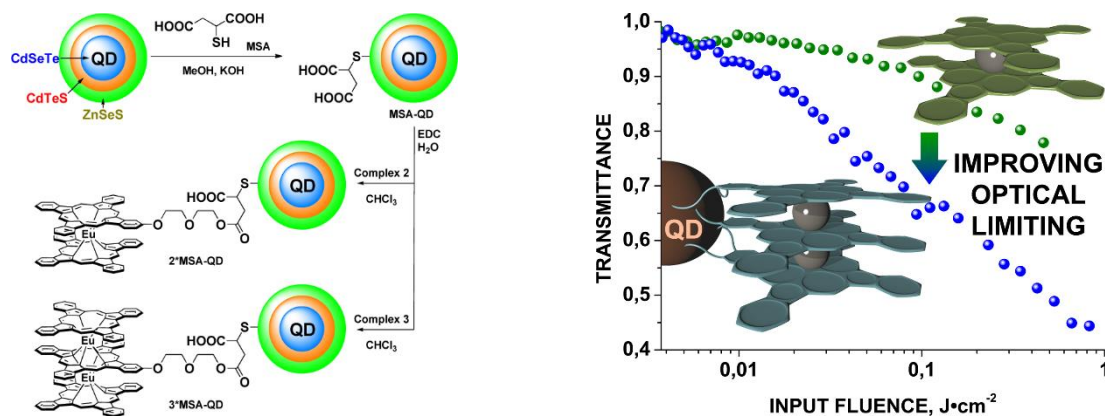
Ю.Г. Горбунова^{а,б}

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

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

Порфирины и фталоцианины занимают одно из лидирующих мест в химии гетероциклических соединений, так как по аналогии с природными процессами материалы на их основе широко применяются в электронике, катализе, сенсорике, медицине и тд. С другой стороны в последнее время все больше внимания уделяется синтезу и исследованию сэндвичевых комплексов РЗЭ с тетрапиррольными лигандами, свойствами которых можно управлять как за счет варьирования количества и природы тетрапиррольных «палуб», так и природой РЗЭ в составе комплексов.

Для разработки таких материалов перспективными являются краун-замещенные фталоцианины [1], для которых установлено, что их супрамолекулярная сборка в проводящих полимерных композитах играет ключевую роль в нелинейно-оптических свойствах соответствующих материалов [2]. С другой стороны понижение симметрии молекулы также существенно сказывается на улучшении нелинейно-оптических свойств фталоцианинов [3]. Увеличение же количества палуб и дальнейшая пришивка сэндвичевых фталоцианинов к квантовым точкам позволяет достичь рекордных нелинейно-оптических характеристик для этого класса соединений (рис.) [4].



В докладе также будет обсуждаться влияние строения сэндвичевых фталоцианинов РЗЭ на магнитные свойства материалов на их основе [5,6].

1. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., and Tsivadze A.Y., in Handbook of Porphyrin Science, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, World Scientific Publishing, **2012**, vol. 24, pp. 271–388.
2. Gorbunova Y.G., Grishina A.D., Martynov A.G. et al. // J. Mater. Chem. C, **2015**, 3, 6692.
3. Britton J., Martynov A.G., Oluwole D.O. et al. // J. of Porph.&Phthal., **2016**, v. 20, №8-11, 1296-1306.
4. Oluwole D. O., Yagodin A. V., Mhkize N. C. et al. // Chem.- A Eur. J., **2017**, doi: 10.1002/chem.201604401
5. Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // Inorganic Chemistry, **2016**, v.55, №18, 9258–9269.
6. Holmberg R., Polovkova M.A., Martynov A.G. et al.// Dalton Trans., **2016**, v. 45, № 22, 9320-9327.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-03-16-29-05284.
e-mail: yulia@igic.ras.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С 1,1-ДИТИОЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ю.А. Брылева^а, Л.А. Глинская^а, М.И. Рахманова^а, А.В. Артемьев^а, С.В. Ларионов^{а^б}

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

б) Новосибирский государственный университет

Синтез люминесцирующих комплексов лантанидов (Ln) с органическими лигандами является актуальным направлением координационной химии [1]. В отличие от комплексов Ln с N-, O-содержащими лигандами, люминесценция координационных соединений с S-содержащими лигандами изучена в меньшей степени [2, 3].

В докладе будут рассмотрены и обобщены данные о синтезе и люминесцентных свойствах полученных ранее комплексов Ln с такими 1,1-дитиолатными лигандами, как дитиокарбамат-, дитиофосфат- и дитиофосфинат-ионы.

Получены и исследованы новые разнолигандные комплексы ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} с бис(2-фенэтил)дитиофосфинат-ионами (L) (рис. 1а) и 1,10-фенантролином (Phen). Обнаружено, что соли $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Tb, Sm) взаимодействуют с L и Phen в органических средах с образованием устойчивых комплексных соединений состава $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{L})_2(\text{NO}_3)$ или $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{L})_3]$ (в зависимости от условий синтеза). По данным РСА кристаллическая структура комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{L})_3]$ состоит из молекул одноядерного комплекса, координационный узел EuN_2S_6 (рис. 1б). Полученные соединения обладают фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра. Проведён анализ спектров ФЛ, оценены квантовые выходы люминесценции и сделаны выводы о влиянии состава и структуры комплексов на их люминесцентные свойства.

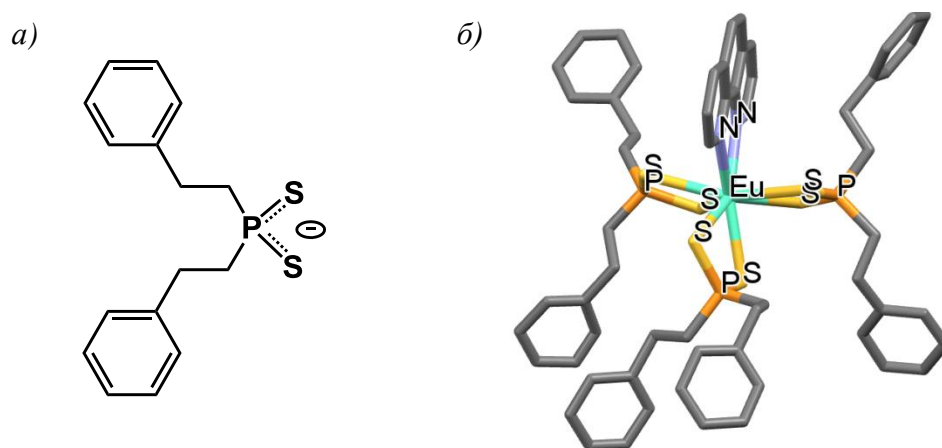


Рис. 1. а) лиганд L; б) молекулярная структура комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{L})_3]$ (атомы H не показаны).

[1] Katkova M.A., Vochkarev M.N. // Dalton Trans. 2010. V. 39, N 29. P. 6599.

[2] Katkova M.A., Ilishev V.A., Konev A.N. et al. // Organic Electronics. 2009. V. 10, N 4. P. 623.

[3] Ларионов С.В., Брылева Ю.А. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 5. С. 259.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-7178.2016.3 и программы совместных лабораторий НГУ (Лаборатория молекулярной фотоники).

e-mail: bryleva@niic.nsc.ru

трис-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ТЕРБИЯ: НЕИЗВЕСТНОЕ ОБ ИЗВЕСТНОМ

Е.В. Третьяков

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Разнолигандные комплексы на основе гексафторацетилацетоната Tb(III) активно используются в области молекулярного дизайна магнетиков, в газофазных процессах разделения, анализа и нанесения металлосодержащих покрытий и пленок, при создании люминесцентных материалов. И хотя ключевым предшественником в синтезе многих из таких комплексов служит соединение $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, надежные методы его получения, данные о строении описаны не были.

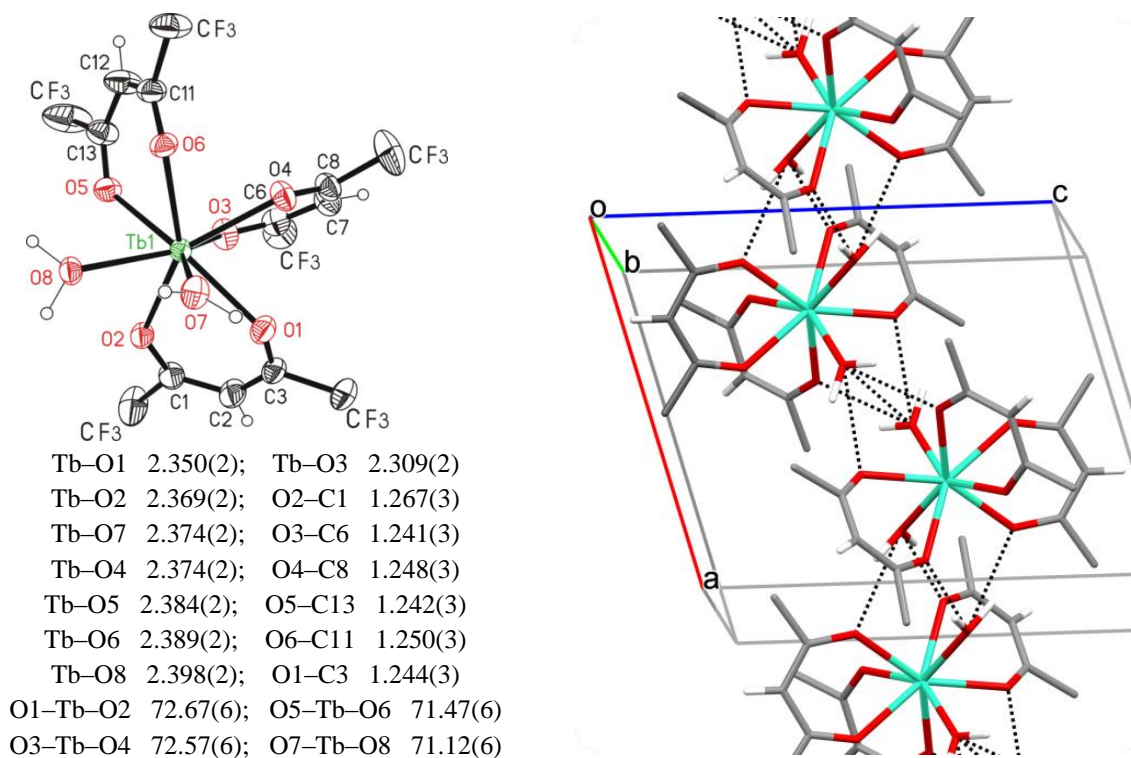


Рис. 1. Молекулярная структура, избранные геометрические параметры (Å, °) и фрагмент кристаллической упаковки комплекса $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (атомы фтора удалены).

В докладе обсуждаются особенности получения комплекса $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, его молекулярная и кристаллическая структура, термическая стабильность, применение в синтезе гетероспиновых комплексов, включая мономолекулярные магниты, а также получение координационных соединений $\text{Tb}(\text{hfa})_3$ с алкоксиаминами и влияние координации на константу гомолиза алкоксиаминов.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-20020).

e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ {Zn^{II}₂Ln^{III}} И {Co^{II}₂Ln^{III}} С ПИВАЛАТ-АНИОНОМ И 2-ФЕНИЛПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

С.А. Николаевский^а, С.Р. Кираев^а, М.А. Кискин^а, И.В. Ананьев^б, А.С. Богомяков^в,
Н.Н. Ефимов^а, И.В. Тайдаков^г, Е.А. Вараксина^г, А.А. Сидоров^а, И.Л. Еременко^а

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

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

в) *Институт «Международный томографический центр» СО РАН*

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

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы, содержащие одновременно ионы 3d- и 4f-металлов, обладают уникальными фотофизическими и/или магнитными свойствами и являются перспективными объектами для направленного дизайна функциональных материалов. Идентификация факторов, влияющих на физико-химические свойства таких соединений, является актуальной задачей современной координационной химии. В связи с этим, исследование систематических серий комплексных соединений близкой структуры, свойства которых могут быть направленно модифицированы вариацией электронной структуры одного из ионов металлов, являются важными для построения корреляций по типу «структура-свойство».

Нами синтезированы две систематические серии координационных соединений [Zn₂Ln(NO₃)(Piv)₆(Ph-Py)₂] и [Co₂Ln(NO₃)(Piv)₆(Ph-Py)₂] (Ln = Y, La – Nd, Sm – Lu; Piv – пивалат-анион, Ph-Py – 2-фенилпиридин). Рентгеноструктурное исследование выявило, что в доступном температурном интервале (100–300 К) соединения Zn(II) и Co(II) с Ln = Y, Sm–Yb претерпевают структурный фазовый переход, сопровождающийся сменой пространственной группы симметрии. В результате детального магнетохимического исследования серии Co₂Ln-соединений было установлено, что комплексы с Ln = Y, La, Eu являются молекулярными магнетиками и имеют близкие значения времени релаксации $\tau_0 = 2.0 \cdot 10^{-8}$, $2.5 \cdot 10^{-8}$, $1.0 \cdot 10^{-8}$ с, а так же эффективного энергетического барьера $\Delta E_{\text{эфф}}/k_B = 26, 24, 29$ К. Исследование спектрально-люминесцентных свойств комплексов Zn₂Ln с Ln = Eu, Tb выявило наличие у этих соединений интенсивной металл-центрированной люминесценции с чрезвычайно высоким для пивалатных комплексов квантовым выходом, который одинаков для обоих соединений и составляет 40%.

В докладе основное внимание будет уделено синтезу и взаимосвязи между особенностями строения и физическими свойствами обсуждаемых соединений.

Благодарности: Синтез и исследование серий координационных соединений [Zn₂Ln(NO₃)(Piv)₆(Ph-Py)₂] и [Co₂Ln(NO₃)(Piv)₆(Ph-Py)₂] выполнены в рамках проектов РФФ 16-13-10537 и 14-23-00176 соответственно.

e-mail: sanikol@igic.ras.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ N-ДОНОРНОГО ЛИГАНДА НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ Zn-Ln КАРБОКСИЛАТОВ

М.А. Кискин, С.А. Николаевский, С.Р. Кираев, М.А. Шмелев
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Одним из направлений в области дизайна комплексов лантанидов является синтез гетерометаллических комплексов, как 4f-4f, так и 3d-4f. Интерес к 3d-4f комплексам вызван следующими перспективами: 1) внедрение новых лигандов-антенн, которые координированы на ионе 3d-металла или ионах 3d- и 4f-металлов, что актуально для синтеза люминесцентных соединений, 2) модификация локального окружения иона 4f-металла и настройка обменных каналов между ионами гетерометаллов, что может приводить к реализации уникальных магнитных свойств парамагнитных 3d-4f молекул, 3) использование молекулярных комплексов в качестве новых типов вторичных блоков для формирования функциональных пористых координационных полимеров и др.

В докладе будут представлены результаты исследований в области синтеза, строения, люминесцентных и магнитных свойств Zn-Ln гетерометаллических комплексов с анионами карбоновых кислот и ароматическими N-донорными лигандами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ 16-13-10537.

e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ, КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА, ПАРАМАГНИТНЫЕ И ТЕРМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА БЕТА-ДИКЕТОНАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПО ДАННЫМ ЯМР В РАСТВОРАХ

С.П. Бабайлов^а, П.А. Стабников^а, Хуан Шэнь^б, Yanyang Qu^в

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

б) Хэйлунзянский китайско-русский университет

в) Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics, Mianyang

Впервые осуществлен синтез и определено молекулярное строение в растворе и кристаллической фазе (с помощью РСА и парамагнитного ЯМР) комплексов *трис*-пивалоилтрифтор-аценонатов тулия [Tm₂(ptf)₆], а также его производных [Tm(Vipy)(ptf)₃], [Tm(Phen)(ptf)₃], [Tm(H₂O)(ptf)₃] и [Tm(H₂O)(ptf)₃](18-crown-6), где ptf= пивалоилтрифтораценонато, Vipy = бипиридил и Phen = фенантролин. Исследованные комплексы могут служить в качестве ЯМР термосенсоров для *in situ* контроля локальной температуры в жидкостях благодаря существенной температурной зависимости парамагнитных сдвигов в спектрах ¹H и ¹⁹F ЯМР (2 р.р.м./К). Обнаружено, что комплексы [Tm(Vipy)(ptf)₃] имеют структурные изомеры. Впервые методом динамического ЯМР обнаружен обмен молекул воды между связанным и свободным состояниями (свободная энергия активации процесса химического обмена $\Delta G^\ddagger(298) = 55 \pm 3$ КДж/моль). Полученные результаты в докладе сопоставлены с результатами ранее проведенных нами исследований в комплексах [Ln(18-краун-6)(ptf)₂]⁺[Ln(ptf)₄]⁻, [Ln(18-краун-6)(ptf)₃], [Ln(диаза-18-краун-6)(ptf)₂]⁺[Ln(ptf)₄]⁻, [Ln(18-краун-6)(NO₃)₃] (где Ln = La, Ce, Pr, Nd). Проанализированы значения свободной энергии активации процессов конформационной динамики в зависимости от катионного радиуса Ln. Найдено, что изменение ΔG^\ddagger коррелирует с изменением катионного радиуса Ln (т.е. одно из проявлений эффекта лантанидного сжатия).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00386).

АНОМАЛИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАСТВОРАХ [(Gd₂O₃)_x(Y₂O₃)_(1-x)]:Eu³⁺ И [(CaMoO₄)_x(CaWO₄)_(1-x)]:Eu³⁺

В.В. Баковец, О.В. Антонова, С.В. Белая, И.В. Корольков
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Функциональные свойства материалов являются следствием их специфической реальной структуры: химическим составом и кристаллографической упаковкой атомов или ионов, примесными, вакансионными и дислокационными дефектами решетки. Изучение природы образования реальной структуры твердого тела в настоящее время базируется на физико-химических методах детального исследования химического, структурного и электронного состояния твердого тела, набор которых велик и постоянно расширяется. Особую роль в ряду таких методов играют методы внесения активных меток в объем или на поверхность твердого тела. Специфическими примерами таких меток являются ионы Cu, Ag, Au, Mn и РЗЭ, характеризующиеся внутрицентровой ФЛ при участии возбуждения решетки матрицы и, таким образом, отражающие ближайшее химическое и структурное окружение.

Анализ спектров ФЛ твердых растворов кубической модификации [(Gd₂O₃)_x(Y₂O₃)_(1-x)]:Eu³⁺ (7 моль. %) показал, что интенсивность основной ФЛ полосы 611 нм увеличивается с ростом x от 0.0 до 1.0. Однако в области $x = 0.5$ монотонность изменения интенсивности ФЛ и параметра решетки твердого раствора нарушаются. Изменение размеров кристаллитов (ОКР согласно РФА) описывается волнообразной кривой с минимумом при $x = 0.5$. Анализ совокупности полученных данных позволяет сделать заключение, что при росте x от 0.0 до 0.5 концентрация ионов Eu³⁺ в C_{3i} позиции решетки уменьшается за счет понижения степени кристалличности и преимущественной локализации ионов Gd³⁺ в C₂ позиции решетки, которые и замещаются ионами Eu³⁺, а в области $x > 0.5$ увеличивается за счет обратных тенденций. В пленочном CVD исполнении растворы [(Gd₂O₃)_x(Y₂O₃)_(1-x)]:Eu³⁺ (11-14 моль.%) при росте x от 0.55 до 0.75 имеют еще большее число Eu³⁺ в позиции C_{3i}, что связано с анизотропной структурированностью пленок.

Для твердых растворов [(CaMoO₄)_x(CaWO₄)_(1-x)]:Eu³⁺ (2 моль.%) установлено, что повышение интенсивности полосы ФЛ 615 нм при увеличении содержания CaWO₄:Eu³⁺ связано с повышением концентрации активатора Eu³⁺ в «молибдатной» подрешетке за счет перехода части этих ионов из «вольфраматной» подрешетки. Наблюдаемая centrosymmetric локализация значительной части ионов Eu³⁺ не поддается логичному кристаллохимическому объяснению для решетки типа шеелита при замещении ионов Ca²⁺. Представляется, что этот факт можно объяснить образованием centrosymmetric структурных комплексов [(EuO₈)_{cs}•z(EuO₈)]_{as} в матрице шеелита.

Благодарности: Выражаем признательность Л. Н. Трушниковой, Т.Д. Пивоваровой и Е.С. Золотовой за синтез образцов.

e-mail: becambe@niic.nsc.ru

ДИЗАЙН d-f МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭМИТТЕРОВ: МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Au(I) В РОЛИ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ЛАНТАНОИДОВ

Е.В. Грачева, А.Ю. Гитлина, В.В. Хистяева, И.В. Соловьев
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Люминесценция молекулярных эмиттеров на основе ионов лантаноидов имеет несколько практически значимых отличительных преимуществ в сравнении с традиционными органическими люминофорами и люминесцентными комплексами d-элементов, например, таких как очень узкие характеристические полосы излучения, высокая фотостабильность и длительные времена жизни возбужденного состояния. В последние годы количество органических лигандов и/или хромофорных групп, которые могут быть использованы для сенсibilизации лантаноидов, невероятно расширилось, но только недавно хромофоры на основе комплексов переходных металлов стали использоваться в качестве энергетических доноров для передачи энергии на ион f-элемента.

Имеющаяся на сегодня информация о методах синтеза d-f гетерометаллических комплексов показывает, что основной проблемой сборки таких полиядерных молекулярных ансамблей является выбор подходящего по природе политопного мостикового лиганда, который должен селективно связывать d- и f- «строительные блоки». К таким лигандам предъявляется ряд определенных требований, в частности, стереохимическая жесткость, комбинация различных «функций», отсутствие влияния на свойства d-хромофорного центра и т.п.

В рамках настоящей работы будут рассмотрены общие принципы сборки d-f молекулярных эмиттеров, а также будет представлен ряд новых политопных гетерофункциональных лигандов, набор хромофорных комплексов d-элементов (Au, Pt, Re, Ir) на их основе, и продемонстрирована возможность использования этих d-хромофоров в качестве сенсibilизаторов для дизайна люминесцентных d-f гетерометаллических молекулярных ансамблей.

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

e-mail: bird231102@mail.ru

ХАЛЬКОГЕН-СИЛИКАТЫ РЗЭ КАК НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

М.С. Тарасенко^а, А.С. Киряков^{а,б}, Н.Г. Наумов^{а,б}

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

б) *Новосибирский Государственный Университет*

Силикаты РЗЭ привлекают внимание исследователей своей прозрачностью, твердостью влаго- и термостойкостью, а также фотофизическими свойствами, присущими катионам РЗЭ. Например, оксо-ортосиликаты иттрия-лютеция, допированные церием – $Y_{2-x}Lu_xSiO_4O:Ce$, нашли свое применение в позитрон-эмиссионной томографии как высокочувствительные и эффективные сцинтилляторы. Оптимизация фотофизических свойств данного материала достигнута за счет замещений в катионной подрешетке. Анионная подрешетка содержит орто-силикат- и оксид-ионы. Введение тяжелых атомов халькогена в структуру соединения должно сказываться на люминесцентных и сцинтилляционных характеристиках материала за счет увеличения плотности материала и сдвига максимума эмиссии.

В качестве объектов исследования был выбран класс халькоген-силикатов РЗЭ – соединений, Ln_2QSiO_4 и $Ln_4Q_3(Si_2O_7)$, $Ln = Y, La-Lu$, $Q=S, Se, Te$, содержащих в структуре наряду с халькогенид-ионами анионы ортосиликата и дисиликата, соответственно:

Нами впервые были получены соединения Y_2SiO_4Q где $Q=S, Se$, установлено их строение методом РСтА. Данные соединения изоструктурны. Разработаны препаративные методики получения, определены температуры плавления веществ.

Была отработана методика синтеза, получены и охарактеризованы твердые растворы $Ln_4S_3(Si_2O_7)$, где $Ln=Y, Eu, Tb$. Для твердых растворов состава $Y_2Tb_2S_3(Si_2O_7)$ и $Y_{3.74}Eu_{0.26}S_3(Si_2O_7)$ методом РСтА определена кристаллическая структура, уточнены заселенности катионов по позициям. Измерены спектры люминесценции для $Y_4S_3(Si_2O_7):1\%Eu/1\%Tb$. Люминесценция ионов тербия в матрице $Y_4S_3(Si_2O_7)$ типична для Tb^{3+} , для европия наблюдается тушение люминесценции.

e-mail: tarasen@niic.nsc.ru

МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФЕНАНТРОЛИН-ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНА Eu^{3+}

А.С. Купряков^{а,б}, В.Ф. Плюснин^{а,б}, Ю.А. Брылева^б, С.В. Ларионов^б

а) Новосибирский государственный университет

б) Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,

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

Комплексы $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ обладают слабой красной люминесценцией ($\phi \leq 4 \times 10^{-4}$) несмотря на то, что фенантролин обычно выступает в роли эффективной антенны для возбуждения ионов лантаноидов. Целью проделанной работы [1] было выяснение причины резкого уменьшения квантовых выходов люминесценции фенантролиновых комплексов Eu^{3+} при появлении в координационной сфере ионов дитиолатов. В работе использовали методы наносекундного импульсного фотолиза (266 нм, 6 нс) и пикосекундной люминесценции.

Для выяснения причины отсутствия характерной красной люминесценции $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ были исследованы фотопроецессы в растворах ацетонитрила, содержащих свободный фенантролин и ионы дитиолатов – дитиокарбамата ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$) и дитиофосфината ($(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^-$). Показано, что, в растворе происходит перенос электрона с иона дитиолатата на фенантролин, находящийся в возбужденном триплетном состоянии. Зарегистрированы оптические спектры анион-радикала фенантролина и нейтральных дитиолатных радикалов. Бимолекулярные константы скорости переноса электрона близки к диффузионному пределу ($k_{\text{et}} \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$).

В координационной сфере иона европия эффективная концентрация иона дитиолатата для возбужденного фенантролина близка к 10 М, поэтому перенос электрона происходит за 10-100 пс. Перенос энергии с триплета фенантролина на ион европия обычно лежит в микросекундном диапазоне времени и не может в этом случае конкурировать с быстрым переносом электрона, что и объясняет отсутствие красной люминесценции для комплексов $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$. Схема процессов для этих комплексов представлена на Рис.1. Появившееся бирадикальное состояние комплекса исчезает за время меньше 10 нс.

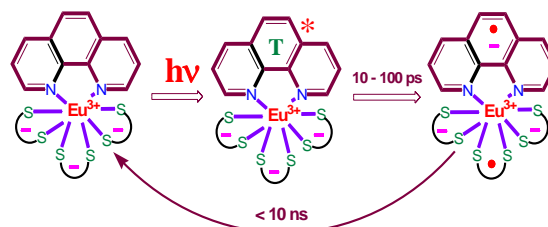


Рис. 1. Механизм фотопроецессов для комплексов $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$.

[1] Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ complexes // J. Luminescence, 2016, V.176, P.130-135.

e-mail: a-kupryakov@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНОИДОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫМ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

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

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

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

Комплексы лантаноидов с перфторированными органическими лигандами являются специфическим классом люминесцентных соединений. Отсутствие в этих комплексах связей С-Н, О-Н и N-Н, обладающих высокой энергией колебаний, приводит к увеличению квантового выхода ФЛ и времени жизни возбужденных состояний лантаноидов, люминесцирующих в ИК области. Круг моноанионных перфторированных органических лигандов, содержащих системы сопряженных π -электронов и способных сенсibilизировать ФЛ лантаноидов ограничен гептафторацетилацетоном и несколькими пентафторфенильными производными. С целью поиска новых перфторированных ароматических систем, способных сенсibilизировать ФЛ лантаноидов в видимой и ИК области, нами были синтезированы комплексы лантаноидов с перфторированным 2-меркаптобензотиазолом и исследованы их ФЛ и ЭЛ свойства (рис. 1).

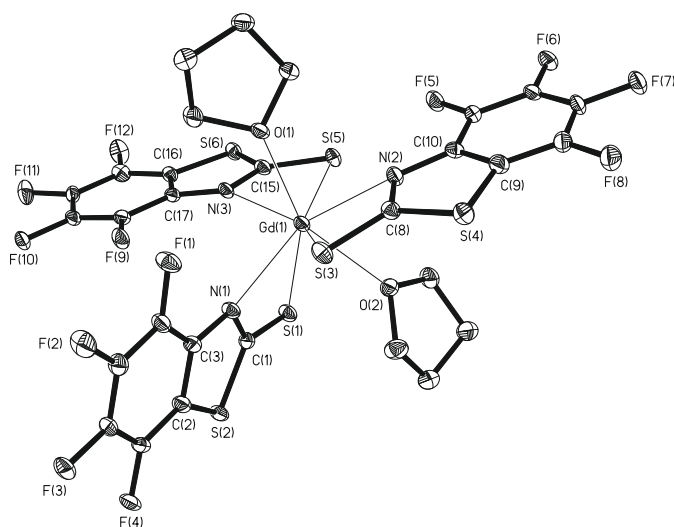
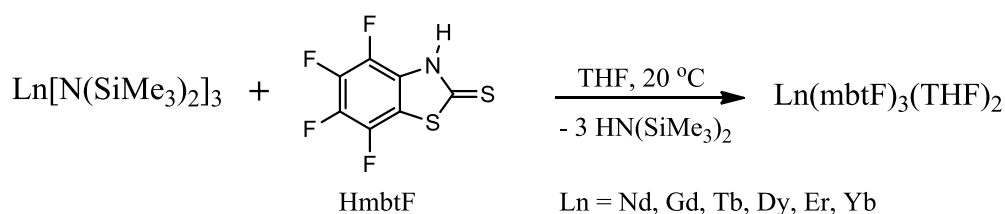


Рис. 1. Синтез и строение комплексов лантаноидов с перфторированным 2-меркаптобензотиазолом.

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

e-mail: ilichev@iomc.ras.ru

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ПНИКТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н.А. Пушкаревский^{а,б}, А.Е. Галашов^б, М.Ю. Афонин^а, С.Н. Конченко^{а,б}

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

б) Новосибирский государственный университет

Химия и практическое использование комплексов лантаноидов с «нетрадиционными» лигандами, координированными атомами тяжёлых элементов 15 и 16-й групп (E = S, Se, Te, P, As, Sb) активно развиваются в настоящее время. Для синтеза таких комплексов наиболее часто используются следующие три подхода: реакции ионного обмена с галогенидными комплексами лантаноидов ($R\text{LnX}_2$, $R_2\text{LnX}$ и аналогичные; R = дополнительный лиганд, Ln = лантаноид, X = галоген), реакции протолиза (например, алкильных или амидных комплексов Ln) и восстановительные процессы, в ходе которых при восстановлении комплексами лантаноидов образуются анионные формы лиганда, координирующиеся атомом E к Ln. Потенциально, восстановительный подход обладает преимуществом в том, что можно свести к минимуму образование побочных продуктов и избежать примеси атных комплексов. Действительно, мы показали, что взаимодействие формамидинатных комплексов $[\text{dippForm}_2\text{Ln}^{\text{II}}(\text{thf})_2]$ (Ln = Sm, Yb; $\text{dippForm}^- = \text{HC}(\text{N}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Pr}^i)_2)^-$) с диарилдихалькогенидами Ar_2Q_2 (Q = S, Se, Te) проходит с практически количественным образованием комплексов $[\text{dippForm}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{thf})(\text{QAr})]$ (рис. 1а). С другой стороны, попытка использования подобный подход для синтеза дифенилфосфидных комплексов в реакциях $\text{Cp}^x\text{Sm}^{\text{II}}(\text{thf})_n$ с P_2Ph_4 привела к разным результатам в зависимости от лиганда Cp^x ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ или $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}^t_2$) и условий реакции. Строение продуктов реакций (рис. 1б,в) позволило предположить вероятную последовательность протекающих процессов.

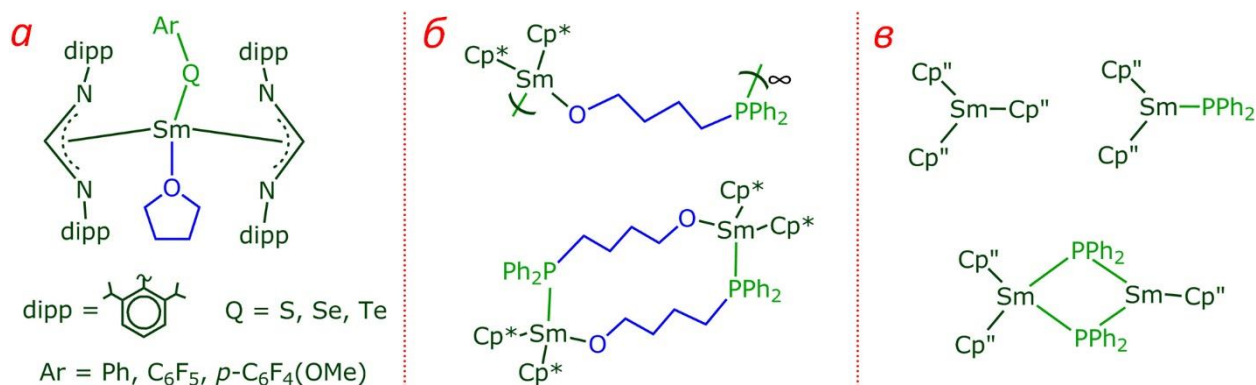


Рис. 1. Продукты реакций комплексов $[\text{dippForm}_2\text{Ln}(\text{thf})_2]$ с Ar_2Q_2 (а); продукты, образующиеся в смеси в реакциях $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{thf})_n$ (б) и $\text{Cp}''\text{Sm}(\text{thf})_n$ (в) с P_2Ph_4 .

Благодарности: Благодарим Российский научный фонд за финансовую поддержку (проект № 16-13-10294).

e-mail: nikolay@niic.nsc.ru

ПЕРВЫЕ ГЕТЕРОЛАНТАНОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ

И.Л. Федюшкин^а, А.А. Скатова^а, Д.С. Ямбулатов^а, И.Д. Гришин^б, А.С. Богомяков^в

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

б) ФГБОУ ВПО ННГУ им. Н.И. Лобачевского

в) Институт «Международный томографический центр» СОРАН,

В настоящее время известно лишь две публикации, в которых описаны молекулярные комплексы, содержащие одновременно два различных редкоземельных металла. Нами синтезированы первые гетеролантаноидные комплексы, содержащие редокс-активный дииминовый лиганд. Например, реакция гомометаллических димерных комплексов иттербия и европия приводит к образованию гетеродимера (Схема 1). Важно отметить, что при образовании гетеродимера изменяется состояние окисления атома иттербия ($\text{Yb}^{\text{II}} \rightarrow \text{Yb}^{\text{III}}$). Полученные соединения представляют интерес с точки зрения реализации на них явления редокс-изомерии, а также как прекурсоры получения новых магнитных и светоизлучающих материалов.

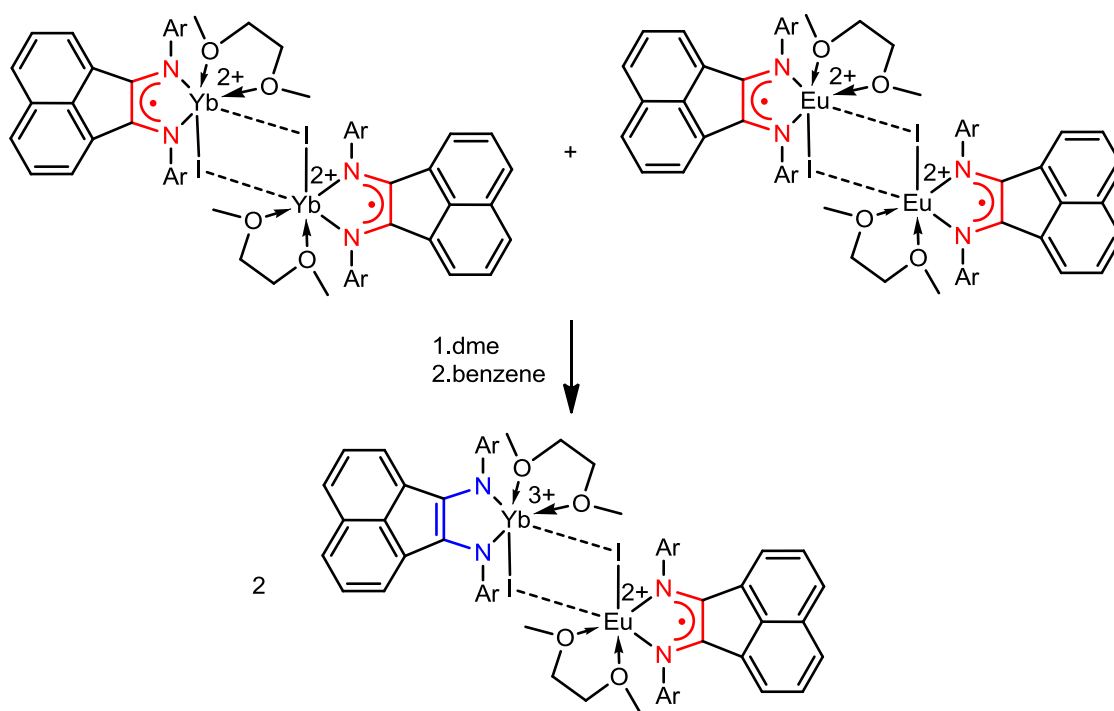


Схема 1.

Благодарности: Кузнецова О.В., Фукин Г.К.

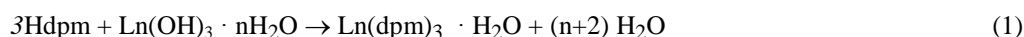
e-mail: yambulatov@yandex.ru

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ОКСИДОВ И ОКСИСУЛЬФИДОВ РЗЭ

С.В. Белая, В.В. Баковец, П.А. Стабников, М.И. Рахманова
Институт неорганической химии СО РАН

Оксиды и оксисульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ), активированные ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , являются эффективными люминофорами красного и зеленого свечения, широко используемыми в оптоэлектронике, медицине, для изготовления цветных дисплеев. В связи с развитием планарных технологий, актуальным является развитие газотранспортных методов получения пленочных люминесцентных покрытий.

Предложен метод синтеза эффективных прекурсоров, трис-дипивалоил-метанатных комплексов $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, альтернативный наиболее известным методам (Eisentraut and Sievers 1965), когда проведение реакции $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с Ndpm в водно-спиртовом растворе приводит к низкому выходу конечного продукта (50-70%), в том числе, в результате сублимационной очистки, и (Gleizes, et al 1993), когда синтез проводится в строго безводной среде, что требует специального оборудования. В данной работе синтез $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ проводили взаимодействием свежеприготовленного и отфильтрованного $\text{Ln}(\text{OH})_3$ с Ndpm по реакции (1). После испарения ацетона и воды сухой порошок $\text{Ln}(\text{dpm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ очищали сублимацией при $P = 10^{-2}$ Торр, $T = 180$ °С.



Пленки состава $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ (4-20 ат.%) и $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (11-14 ат.%) были получены методом МО CVD на подложках Si(100) и SiO_2 в токе аргона, при $T_{\text{прекурс}} = 190 \div 230$ °С, $T_{\text{подлож}} = 500 \div 540$ °С и отожжены на воздухе при 800 °С. Дипивалоилметанаты двух или трех металлов, соответственно, испаряли из одного источника. Смесь предварительно гомогенизировали, растворяя в хлороформе и высушивая.

Для получения пленок оксисульфида гадолиния, легированного тербием, пленки $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ сульфидировали в атмосфере аргона продуктами разложения паров роданида аммония до полного превращения в $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$.

Фазовый состав пленок был идентифицирован методом порошковой дифракции. Пленки охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ЭДС, КР – спектроскопии, эллипсометрии, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминесцентной спектроскопии. Показано, что в полученных пленках обеих систем при УФ возбуждении 250-280 нм наблюдается эффективная ФЛ вплоть до концентрации активатора 20 ат.%. При этом не происходит концентрационного тушения люминесценции.

Благодарности: Королькову И.В., Максимовскому Е.А., Кожемяченко С.И., Шаяпову В.Р., Юшиной И.В. за получение характеристических данных.

e-mail: sveta@niic.nsc.ru

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРДЫНСКИХ ИЛЬМЕНИТ-ЦИРКОНОВЫХ ПЕСКАХ

В.В. Соколов, И.Ю. Филатова, Б.М. Кучумов, Н.Г. Наумов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Ордынская ильменит-цирконовая россыпь, Филипповский участок, зарегистрирована с 2004 г в качестве месторождения титано-циркониевых руд. Особенностью ильменит-цирконовых песков Филипповского участка является заметное содержание редкоземельных элементов средней и тяжелой группы, таких как Eu, Gd, Dy, Er. Содержание их в магнитной фракции уже приемлемо для их извлечения в промышленности.

Для очистки песков от примесей мы предлагаем использовать процесс сульфидирования с последующим кислотным растворением сульфидов примесей и отделением их от диоксида кремния. В качестве сульфидирующего агента используются полисульфиды натрия, образующиеся при нагревании шихты песок + карбонат натрия + сера. Нагревание шихты проводили до 800-850⁰ в восстановительной атмосфере под углём. Выщелачивание спёка проводили горячей водой. Осадок сульфидов металлов и диоксида кремния после фильтрации и промывки обрабатывается разбавленной соляной кислотой, раствор отфильтровывается, а осадок диоксида кремния промывается водой. Из солянокислого раствора гидроксидом аммония осаждаются гидроксиды металлов, которые после прокалки переводятся в оксиды металлов. Результаты анализа показали, что только за счет отделения диоксида кремния почти на полтора порядка увеличено содержание редкоземельных металлов а продукте.

Таблица 1. Данные анализа исходного песка и продуктов переработки

Проба	Содержание, масс. %									
	Dy	Eu	Er	Gd	La	Ce	Fe	Ti	Si	Al
Исходный песок	0,11	0,02	0,01	н.о.	н.о.	н.о.	0,82	0,45	36,6	2,8
Отмагниченная фракция	0,62	1,3	0,20	0,48	0,48	0,34	18,2	9,7	19,6	3,0
Концентрат	3,0 – 5,6	1,8- 3,3	0,07	0,1- 0,42	1,5- 2,3	0,23	14,2- 19,8	13,0- 20,0	0,2- 0,7	0,7- 1,3

Отделение железа и титана позволит получить более богатый редкоземельный концентрат.

Благодарности: Пробы ильменит-цирконового песка для исследования предоставлены Ю.А. Калининым (ИГМ СО РАН).

e-mail: sokolov@niic.nsc.ru

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ РЕНИЯ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С ОРТО-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Ю.М. Литвинова^а, Я.М. Гайфулин^а, Ю.В. Миронов^{а,б}

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

б) Новосибирский Государственный Университет

В последние годы наблюдается интерес к самособирающимся системам из предварительно созданных строительных блоков. Данные системы открывают простой путь к конструированию соединений с заданной размерностью и физико-химическими свойствами для создания технологически важных материалов. Тетраэдрические халькоцианидные кластерные анионы рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) являются удобными строительными блоками, благодаря большому количеству амбидентатных разнонаправленных цианидных групп. В сочетании с катионами *d*- и *f*- металлов данные кластерные анионы могут выступать как объемные жесткие фрагменты для сборки циано-мостиковых координационных полимеров с различной архитектурой и физико-химическими свойствами. Включение катионных комплексов лантанидов в структуру получаемых координационных полимеров на основе кластерных анионов может придать магнитные и люминесцентные свойства материалам на основе этих соединений. Было показано, что присутствие органических молекул в системе $\text{Ln}^{3+}/[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ влияет на структуру и размерность полученного координационного полимера. Целью нашей работы является синтез координационных полимеров, включающих кластерный анион рения $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, катионы лантанида Ln^{3+} и N-донорный лиганд. В качестве лиганда был выбран 1,10-фенантролин. Нами был получен ряд ионных соединений, а также координационных полимеров, содержащих кластерный анион, и катионные комплексы РЗЭ с 1,10-фенантролином. Большая часть соединений представлена соединениями цепочечной структуры, однако также получена серия соединений с достаточно редкой «лестничной структурой»:
$$\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_{3.36}\text{Te}_{0.64}(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$$

и $\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Q = Se, Te). В данных соединениях парамагнитные димерные катионные фрагменты $[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$ изолированы друг от друга диамагнитными кластерными анионами, что делает данные соединения перспективными с точки зрения молекулярного магнетизма. Также были получены соединения со слоистыми структурами, исследование их физико-химических свойств ведется на данный момент.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00013).

e-mail: litvjm@gmail.com

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДЕЛЬТА ФОРМЫ ОКСИДА ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: СИНТЕЗ, ТЕРМОХИМИЯ

А.Н. Семерикова^а, Н.И. Мацкевич^а, Н.В. Гельфонд^а, Т. Wolf^б, Р. Adelman^б, С. Greaves^в

а) Институт неорганической химии СО РАН

б) Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany

в) Birmingham University, Birmingham, United Kingdom

Соединения на основе оксида висмута, замещенные редкоземельными и другими элементами, являются перспективными материалами для использования в керамических кислородных генераторах, электролитах твердооксидных топливных элементов, в качестве пигментов и др. Одно из перспективных применений базируется на высокой ионной проводимости δ формы оксида висмута. δ - Bi_2O_3 обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди существующих оксидов в области средних температур. Однако проблема заключается в том, что δ - Bi_2O_3 устойчив в достаточно узком интервале условий: 730–830°C. Поэтому предпринималось очень много попыток стабилизировать δ - Bi_2O_3 .

В настоящей работе мы приводим синтез и термохимические исследования новых соединений общей формулы: $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (R – редкоземельный элемент).

Методом твердофазных реакций получены соединения общей формулы $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ для R = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu. Исходными веществами для синтеза служили Bi_2O_3 , R_2O_3 (R – РЗЭ) и Re_2O_7 или NH_4ReO_4 . Соединения имеют кубическую структуру (структура флюорита), пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Определены параметры решетки для всех фаз. Построена зависимость параметров решетки от радиуса редкоземельного элемента. Приводятся данные по температурной зависимости ионной проводимости некоторых из полученных соединений. Значение ионной проводимости того же порядка как для наиболее используемого соединения BICUVOX.

Методом калориметрии растворения в 2 М соляной кислоте измерены теплоты растворения оксидов висмута, рения, редкоземельных элементов, металлического лютетия, а также соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ для R = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu. Рассчитаны стандартные энтальпии образования для $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Показано, что величины стандартных энтальпий образования плавно меняются с изменением радиуса редкоземельного элемента.

С использованием цикла Борна-Габера рассчитаны энергии решетки для исследуемых соединений и построена зависимость энергии решетки от радиуса редкоземельного элемента. Показано, что зависимость E_{lat} от r является линейной.

Благодарности: Настоящая работа поддержана Karlsruhe Institute of Technology, Государственным заданием для ИХХ СО РАН, NATO grant “Science for Peace”, DFG grant, и EPSRC.

e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Ru/Ln – ТЕРМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.

Г.А. Костин, А.О. Бородин

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

Реакция аниона $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с нитратами лантаноидов в присутствии пиридина в органических растворителях приводит к образованию тетраядерных гетерометаллических комплексов с ядром $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHLn}]_2$ в котором атомы металлов связаны μ_3 -гидроксо и (O, N) – нитрито мостиковыми лигандами. Основной структурный мотив сохраняется для всех исследованных лантаноидов с дополнением их координационной сферы пиридином, нитрато- и аква-лигандами.

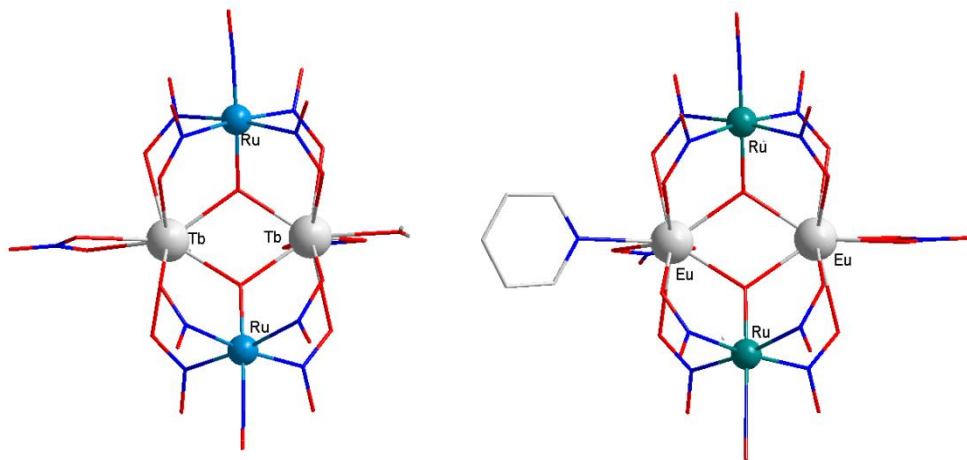


Рис. 1. Структура координационного фрагмента в гетерометаллических комплексах Ru/Tb и Ru/Eu

Термическое разложение комплексов в восстановительной атмосфере приводит к образованию систем включающих оксид лантаноида и металлический рутений, в окислительной атмосфере происходит образование перовскитоподобных двойных оксидов состава $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Магнитные свойства полученных комплексов определяются природой лантаноида – для легких лантаноидов (Ce – Eu) зависимость магнитного момента от температуры описывается законом Кюри-Вейса практически во всем диапазоне температур. Для комплексов с Tb, Dy, Ho при температурах ниже 50 К наблюдается резкое возрастание магнитного момента, типичное для мономолекулярных магнетиков на основе Ln_2O_2 фрагментов. Температурные зависимости χ' (χ'') для комплекса диспрозия подтверждают наличие SMM-свойств при низких температурах. Фотохимическая изомеризация нитрозогруппы в рутениевом фрагменте полученных комплексов приводит к образованию метастабильных изонитрозильных изомеров с заселенностью метастабильных состояний на уровне 10 %.

e-mail: kostin@niic.nsc.ru

ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ

Т.С. Сухих^{а,б}, Д.С. Колыбалов^а, Д.А. Баширов^{а,б}, А.С. Потапов^в, С.Н. Конченко^{а,б}

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

б) Новосибирский государственный университет

в) Национальный исследовательский Томский политехнический университет

В последние годы активно изучается химия комплексов лантаноидов, интерес к которым обусловлен в первую очередь их магнитными и люминесцентными свойствами. Большое внимание уделяется соединениям с производными β-дикетонов. Известен ряд моно-, четырёх-, пятиядерных и полимерных комплексов с β-дикетоном – дибензоилметанатом (dbm), которые проявляют свойства мономолекулярных магнетиков (Dy), а также люминесценцию в видимой (Sm, Eu) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра. Несмотря на их перспективность, не были детально изучены условия образования комплексов различной нуклеарности. В данной работе заполнен ряд пробелов в химии этих комплексов: определены факторы, влияющие на состав и строение при синтезе известных соединений, а также получены новые комплексы, в частности, двух- и трехъядерные.

Используя полученные дибензоилметанатные комплексы лантаноидов, синтезирован ряд гетеролигандных соединений с 1,1,2,2-тетра(пиразол-1-ил)этаном (Pz⁴) состава [Ln₂Pz⁴(dbm)₆] (Рис. 1). По данным РСА, лиганд Pz⁴ является битопным, хелатно связывая два Ln(III). Были изучены люминесцентные свойства полученных комплексов как в твердом виде, так и в растворе, и проведено сравнение этих свойств с таковыми для исходных соединений с dbm.

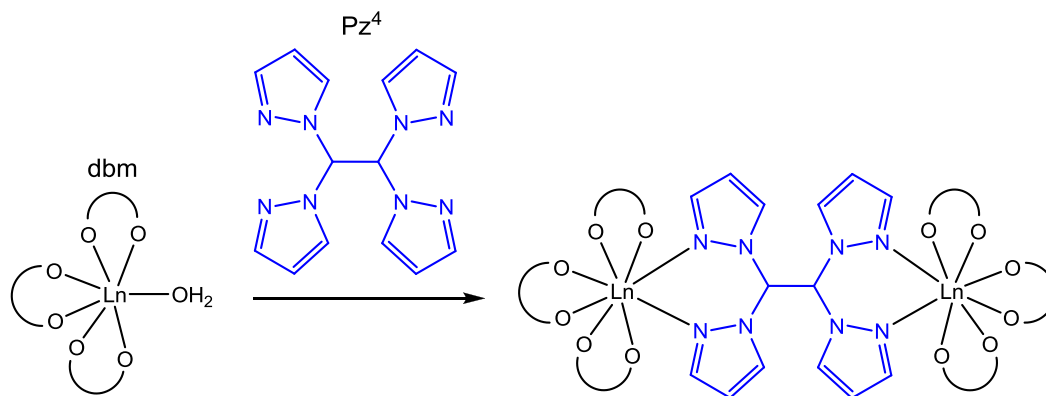


Рис. 1. Получение комплексов [Ln₂Pz⁴(dbm)₆]

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда научных исследований (проект 15-13-10023).

e-mail: sukhilh@niic.nsc.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И СИНТЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $MSe_{2-\delta}$ – $MSe_{1.5}$ ($M = La-Nd, Y, Sm, Gd, Dy, Ho$)

Л.Н. Зеленина^{а,б}, Т.П. Чусова^а, И.Г. Васильева^а

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

б) *Новосибирский государственный университет*

Полиселениды редкоземельных металлов (*рзм*) являются низкоразмерными соединениями и представляют интерес из-за своей способности к образованию анионных кластеров. Изучение катионных кластеров уже внесло вклад в объяснение таких явлений как сверхпроводимость, электронно-структурные переходы, волны зарядовой плотности и позволило получить материалы с уникальными свойствами. Соединения с низкоразмерными анионными образованиями, к которым принадлежат полиселениды *рзм*, исследовались не столь интенсивно. Они содержат слои из атомов селена, который, благодаря своим геометрическим и электронным особенностям, способен реализовать протяженные Se-Se анионные связи, формируя сверхструктуры. Для экспериментального изучения свойств полиселенидов *рзм* требуются качественные монокристаллы состава MSe_x , $1.5 < x < 2.0$, получить которые крайне проблематично без знания термодинамических параметров (p_{Se} , T), определяющих условия их роста. Литературные данные по этим соединениям имеют отрывочный и противоречивый характер, большинство данных о фазах MSe_x оказались недостоверными, так как относились к неравновесным условиям получения.

Используемый в нашей работе метод статической тензиметрии с кварцевыми мембранными нуль-манометрами позволяет корректно исследовать медленно текущие процессы типа твердое–пар. Этот метод не ограничен временем фиксации равновесия и позволяет идентифицировать нестехиометрические фазы по составу с высокой точностью (на уровне 0.01 ат.%) непосредственно в ходе проведения тензиметрического эксперимента, без необходимости выделения их в чистом виде.

В работе были изучены полиселениды *РЗМ* цериевого и иттриевого ряда: определены составы и области гомогенности промежуточных фаз в системах $MSe_{2-\delta}$ – $MSe_{1.5}$, получены термодинамические характеристики процессов диссоциации полиселенидов и рассчитаны их стандартные термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}$, S°_{298} , $\Delta_f G^\circ_{298}$). Состав промежуточных фаз в системах описывается общей формулой $M_n Se_{2n-1}$ ($n = 3, 4, 5, 7, 8, 10, 20$), большинство из этих составов были обнаружены впервые в наших исследованиях. На основе полученных данных проведено термодинамическое моделирование процессов роста монокристаллов MSe_x транспортными реакциями на иоде. Рассчитанные условия синтеза были воспроизведены в закрытых кварцевых реакторах и получены кристаллы промежуточных полиселенидов празеодима, гадолиния и диспрозия.

Благодарности: Работа частично поддержана РФФИ (проект № 14-03-00619).

e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА СКАНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВ ТРИС(МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛА) СКАНДИЯ (III) И ВОДЫ

М.С. Лебедев^а, М.Ю. Афонин^а, В.Н. Кручинин^б, С.В. Трубин^а, С.С. Жихарева^{а,в},
И.В. Корольков^а, Е.А. Максимовский^а

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

б) *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН*

в) *Новосибирский государственный университет*

Оксид скандия перспективен для практического применения: высокоэмиссионные катоды в термоионных генераторах, легирующий компонент твердых электролитов на основе ZrO_2 , материал активных сред твердотельных лазеров, в качестве high-k диэлектрика. Представлены результаты экспериментальных исследований процессов атомно-слоевого осаждения (АСО, англ. ALD – atomic layer deposition) пленок Sc_2O_3 из паров летучего $Sc(CH_3C_5H_4)_3$ и воды. Пленки охарактеризованы с применением комплекса методов. $Sc(CH_3C_5H_4)_3$ синтезирован посредством проведения реакции между $KCH_3C_5H_4$ и $ScCl_3$ в диэтиловом эфире с последующим испарением растворителя и возгонкой. В условиях сухой камеры гигроскопичный комплекс загружался в герметичный испарительный контейнер, который подключался к установке атомно-слоевого осаждения *Sunale R-200 Picosun OY, Finland*.

Пленки толщиной $d=20-80$ нм получены в диапазоне температур $T_{осажд}=200-400^\circ C$. Величина прироста толщины за 1 реакционный цикл в диапазоне $T_{осажд}=230-370^\circ C$ составляла $\Delta h=0.80-0.84 \text{ \AA/цикл}$. При $T_{осажд}=200^\circ C$ и $T_{осажд}=400^\circ C$ наблюдалось увеличение Δh до величин $\Delta h_{200}=0.92-0.94 \text{ \AA/цикл}$ и $\Delta h_{400} > 1 \text{ \AA/цикл}$ соответственно.

Углерода в пленках обнаружено не было (РФЭС). Скандий находился в одном химическом состоянии. Основное состояние кислорода с энергией связи 529.8 эВ хорошо согласуется с энергией связи Sc-O в массивном образце. Микроскопические исследования показали поликристаллическую структуру пленок. В пленках образуется фаза $c-Sc_2O_3$ (ИК, КРС, РД). Не зафиксировано заметного изменения структуры пленок после их отжига в N_2 ($p \sim 1 \text{ mbar}$) при $700^\circ C$.

Пленка Sc_2O_3 хорошо описывается дисперсионной моделью Коши в рамках модели однослойной отражающей системы (спектральная эллипсометрия). Значения показателя преломления пленок, полученных в температурном диапазоне $230-370^\circ C$ $n(\lambda)$ при $\lambda=632.8 \text{ нм}$ лежат в узком диапазоне $1.954-1.962$. Вне этого температурного диапазона показатель преломления резко сдвигается либо в меньшую ($T=200^\circ C$), либо в большую ($T=400^\circ C$) области, достигая 1.920 и 1.980 соответственно. Показатель преломления возрастает с увеличением толщины пленок. Для пленок, попадающих в температурный диапазон $T_{осажд}=230-370^\circ C$, влияние отжига при $700^\circ C$ незначительно.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН: проект П. 2П/V.45-1 программы СО РАН № П. 2П «Интеграция и развитие». Авторы благодарят д.х.н. Б.А. Колесова и Н.И. Алферову за измерения методами КРС и ИК-спектроскопии соответственно.

e-mail: lebedev@niic.nsc.ru

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА И ЛИТИЯ

Т.В. Балашова, А.П. Пушкарев, Р.В. Румянцев, М.Н. Бочкарев
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Люминесцентные материалы, проявляющие долгоживущую фотолюминесценцию (ФЛ) – фосфоресценцию в ответ на оптическое или электровозбуждение, имеют широкое применение в биоимиджинге, фотокатализе, оптических сенсорах, детекторах и других оптоэлектронных устройствах.

С целью синтеза новых фосфоресцентных материалов нами были получены комплексы $\text{Li}(\text{OON})$ (**1**), $\text{La}_2(\text{OON})_6$ (**2**), где $\text{H}(\text{OON}) = 2$ - $(2$ -гидроксифенил)бензоксазол. Спектры ФЛ соединений в твердом состоянии при 300К и 77К идентичны и содержат суперпозицию сигналов интенсивной флуоресценции с $\lambda_{\text{max}} = 435$ нм и умеренной короткоживущей ($\tau < 0.3$ мс) фосфоресценции с $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм (рис. 1а). В растворе тетрагидрофурана или диметоксиэтана при 300К комплексы проявили фотолюминесцентные характеристики подобные их порошкам, тогда как при 77К оба производных показали длительную фосфоресценцию с временами жизни $\tau = 95.8$ мс для **1** и $\tau = 6.9$ мс для **2** (рис. 1б) из-за уменьшения скорости безызлучательной релаксации триплетного ($^3\text{T}_1$) возбужденного состояния лиганда. Большая интенсивность и меньшее время жизни фосфоресценции **2** по сравнению с **1** объясняется присутствием в молекуле $\text{La}_2(\text{OON})_6$ атомов металла с сильным спин-орбитальным взаимодействием, увеличивающих вероятность интеркомбинационной конверсии и электронного перехода $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$. Отсутствие длительной фосфоресценции для порошков **1** и **2** при 77К, по-видимому, связано с реализацией безызлучательной релаксации $^3\text{T}_1$ состояния, обусловленной межмолекулярным $\pi \dots \pi$ взаимодействием в кристаллической упаковке [*J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 16611]. Это предположение подтверждается длительной фосфоресценцией порошка комплекса $\text{YLi}_3(\text{OON})_6(\text{DME})_2$, для которого $\pi \dots \pi$ взаимодействие между соседними молекулами не наблюдалось [*Russ. J. Coord. Chem.* 2013, **39**, 667].

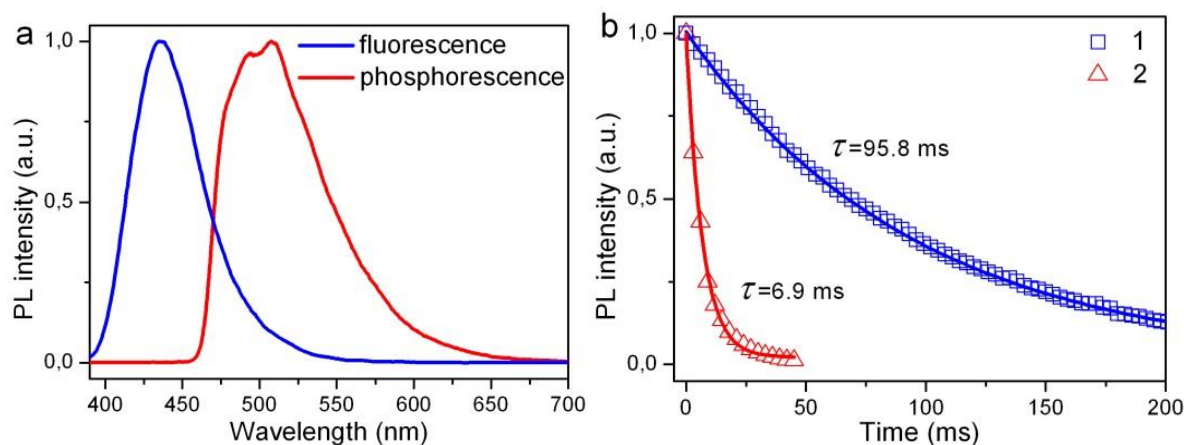


Рис. 1. Спектры флуоресценции и фосфоресценции комплексов **1** и **2** (а) и кинетика затухания фосфоресценции при 77К (б).

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

e-mail: petrovsk@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛОВ

А.С. Кузнецова^{а,б}, Ю.Г. Халявина^б, А.С. Потапов^а

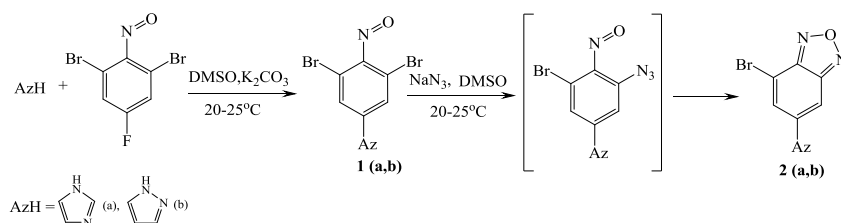
а) Национальный исследовательский Томский политехнический университет

б) Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева

Производные 2,1,3-бензоксадиазолов (бензофуразанов), содержащие в молекулах гетероароматические циклы, проявляют различные виды биологической активности, такие как антивирусная, цитотоксическая. Введение азолов в молекулы 2,1,3-бензоксадиазолов позволяет рассматривать их в качестве потенциальных полидентатных лигандов для построения металлорганических каркасов.

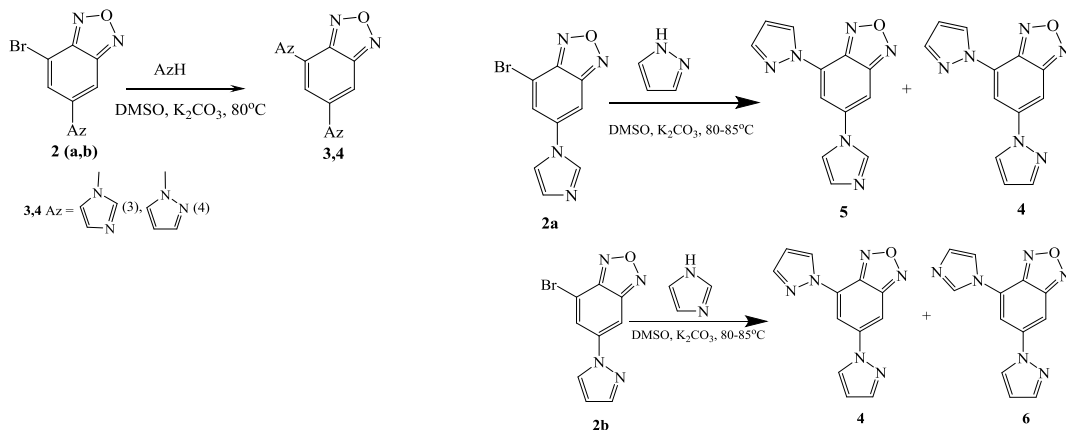
Ранее нами был разработан удобный способ получения 4-бром-6-азолил-2,1,3-бензоксадиазолов на основе 2,6-дибром-4-фторнитрозобензола (Схема 1).

Схема 1



Полученные соединения **2а,б**, содержат нуклеофугный атом галогена, который может быть замещен еще одной молекулой азола. На основе веществ **2а,б** нами был получен ряд диазолилпроизводных 2,1,3-бензоксадиазолов, содержащих в молекулах как одинаковые азольные циклы, так и различные (Схема 2).

Схема 2



Соединения **3-6**, имеющие в молекулах пятичленные азотсодержащие гетероциклы, могут быть использованы как лиганды для построения различных металлорганических комплексов РЗЭ.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 15-13-10023.

e-mail: akuznetsova@tpu.ru

СИНТЕЗ НАФТОХИНОНМОНООКСИМОВ И НАФТОХИНОНОКСИММОНОИМИНОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Ю.Г. Халявина^а, А.С. Кузнецова^{а,б}, Д.С. Галдыкина^а, О.В. Светлякова^а,
Л.М. Горностаев^а

а) Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева

б) Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Известно, что *орто*-нафтохинонмонооксими образуют устойчивые комплексы с ионами различных поливалентных металлов. Подобные комплексы находят применение в различных направлениях [1]. Нами найдены синтетические подходы к оксимаам нафтохинонов (схемы 1-4) [2,3], проявляющих противоопухолевые свойства и перспективные для изучения их комплексообразующей способности.

Схема 1

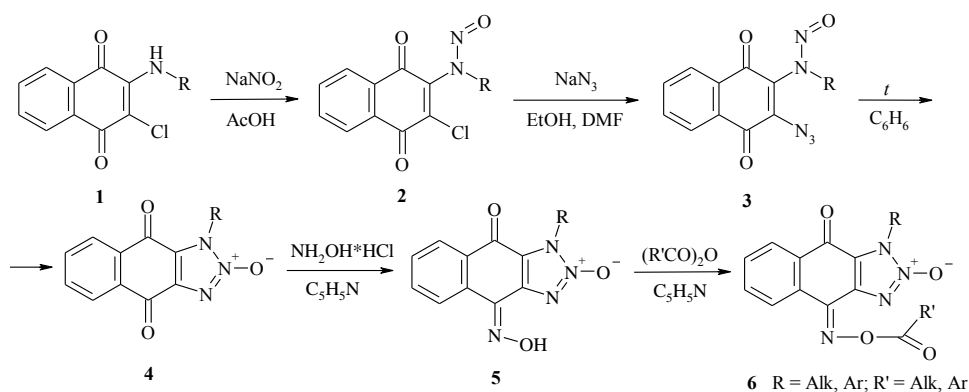


Схема 2

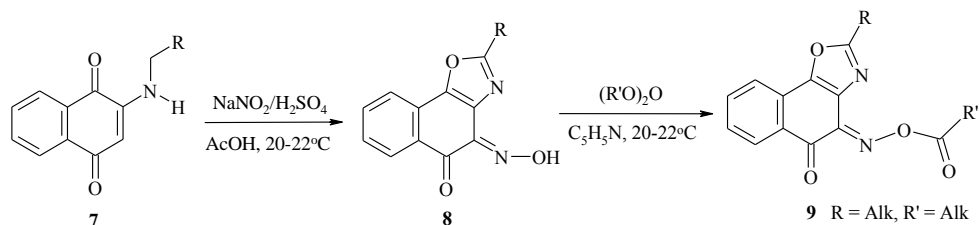


Схема 3

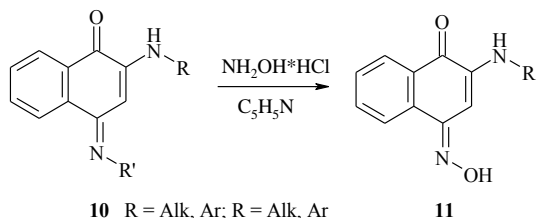
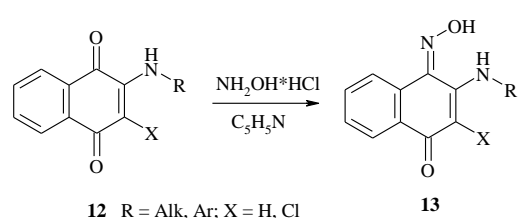


Схема 4



- Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе / пер. с англ. И.В. Матвеевой. – М.: Мир, 1975.
- Горностаев Л. М., Халявина Ю. Г., Лаврикова Т. И., Гатилов Ю. В., Сташина Г. А., Фирганг С. И. *Журн. орг. химии.* – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1832–1838.
- Пат. № 2545091 РФ. Заявка № 2014110207/04 от 18.03.2014. Оpubл. 27.03.2015. Бюл. № 9.

КОМПЛЕКСЫ *d*- и *f*-ЭЛЕМЕНТОВ С КЕТОИМИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА

Д.С. Огиенко, Т.С. Сухих, И.Н. Новожилов, Д.А. Баширов, А.И. Смоленцев,
Н.В. Куратьева, С.Н. Конченко

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

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств комплексов *d*- и *f*-элементов с кетоимидами на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (рис. 1).

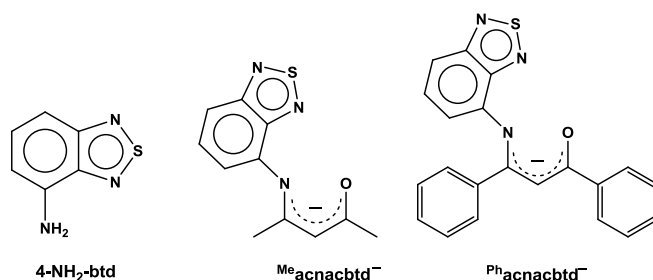


Рис. 1. Органические соединения, используемые в качестве лигандов.

Полученные кетоимины (H^{Me}acnacbtid и H^{Ph}acnacbtid) интересны тем, что сочетают в себе окислительно-восстановительные и фотофизические свойства.

Были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы *d*-элементов (Co, Ni, Zn) состава [M(^Racnacbtid)₂] и *f*-элементов (Sm, Eu, Er, Tb, Gd, Dy) состава [Ln(^Racnacbtid)₃] (R = Me, Ph). На примере комплексов переходных металлов было показано, что координация лиганда с метильными заместителями может быть как биденатная, так и триденатная; при переходе к фенильным заместителям – триденатная. Для комплексов лантаноидов наблюдается другая зависимость: замена метильных заместителей на фенильные приводит к уменьшению КЧ центрального атома с 9 до 8, что связано со стерическими затруднениями.

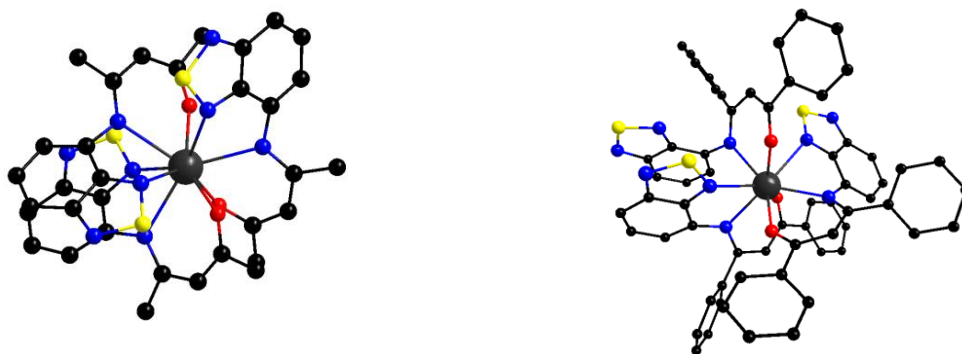


Рис. 2. Структура комплексов [Ln(^Racnacbtid)₃] (R = Me, Ph).

Для кетоиминов и комплексов с ними были изучены окислительно-восстановительные свойства методом ЦВА. Было показано, что полученные соединения могут обратимо восстанавливаться, при этом $E_{1/2}$ восстановления зависит от заместителя в кетоимине и природы центрального атома.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 16-33-00305, 16-03-00637).

e-mail: d_ogienko@niic.nsc.ru

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С БИТОПНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

А.С. Потапов^а, Е.Ю. Семитут^{а,б}, Т.С. Сухих^б, А.С. Кузнецова^{а,в}, Ю.Г. Халявина^в

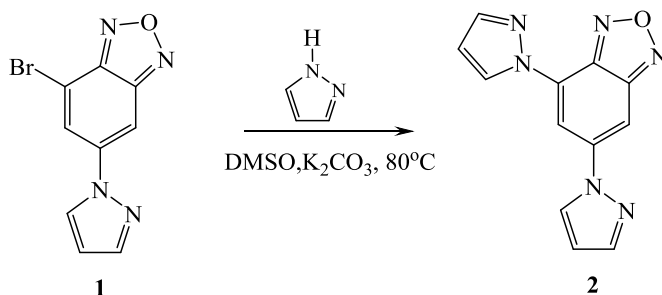
а) Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

в) Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева

Ранее нами была показана возможность использования 4-бром-6-имидазоллил-2,1,3-бензоксадиазола (бензофуразана) для получения комплексных соединений с некоторыми переходными металлами. Наиболее интересными лигандами, с точки зрения координационной химии, являются битопные 4,6-диазолилпроизводные 2,1,3-бензоксадиазолов, так как по сравнению с бромпроизводными появляется возможность получения более широкого ряда координационных соединений. Такие диазолилпроизводные бензофуразана обладают различными видами биологической активности и проявляют люминесцентные свойства в видимой области, максимумы эмиссии находятся в области 460-480 нм.

На основе 4-бром-6-имидазоллил-2,1,3-бензоксадиазола (**1**) нами был синтезирован битопный лиганд 4,6-дипиразоллил-2,1,3-бензоксадиазол (**2**) по следующей схеме:



Синтезированный лиганд (**2**) и лиганд 1,1,2,2-тетрапиразол-1-ил этан (**3**) были использованы для получения координационных соединений лантаноидов. Синтезы проводили, используя $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Ce}$, $n = 5-6$) в качестве источника лантаноида, в диметилформамиде или ацетонитриле при комнатной температуре и при 95°C. Соединения были исследованы методами РСА, ИК-спектроскопии и ТГА. Были исследованы фотолюминесцентные свойства для соединений, излучающих в видимой области спектра ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 15-13-10023.

e-mail: semitut@tpu.ru

ПИВАЛАТЫ РЗМ(III): ПЕРЕХОД ДИМЕР ↔ ДИМЕР, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

И.Г. Фомина^а, А.С. Богомяков^б, Е.В. Редкоп^в, А.Б. Илюхин^а, И.Л. Еременко^а

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

б) Институт «Международный Томографический центр» СО РАН

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

Обнаружено, что введение в реакционную смесь, образующуюся после термической реакции $M(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Hpriv}$ и избытка Hpriv , гексана приводит к управляемому формированию кристаллов биядерных комплексов РЗЭ $[\text{M}_2(\text{priv})_6(\text{Hpriv})_6]$ (1) или $[\text{M}_2(\text{priv})_6(\text{Hpriv})_6] \cdot \text{Hpriv}$ (2), где $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, в виде объемных однофазных образцов. Регулятором перехода димер 1 ↔ димер 2 является гексан. Все комплексы охарактеризованы данными монокристалльного РСА. Показано, что при нагревании до ~298 К для кристаллов 1 (Pn), происходит фазовый переход в соразмерную модулированную модификацию (P2₁/c), фазовый переход обратим. Для пивалата $[\text{Nd}_2(\text{Hpriv})_6(\text{priv})_6]$ в области температур 70-300 К зависимости $1/\chi(T)$ линейны и хорошо описываются законом Кюри-Вейсса с оптимальными значениями константы Кюри C и постоянной Вейсса θ , равными 3.64 (1.82) К·см³/моль и -31 К, соответственно, в скобках указано теоретическое значение C из расчета на один ион Nd^{3+} . Для комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Hpriv})_6(\text{priv})_6]$ зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ хорошо описывается выражением для магнитной восприимчивости свободного иона Eu^{3+} [M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J.C. Trombe, P. Porcher, Inorg. Chem., 1993, 32, 1616] без учета взаимодействия между ионами Eu^{3+} . Оптимальное значение параметра спин орбитального взаимодействия λ составляет 474 К (329 см⁻¹).

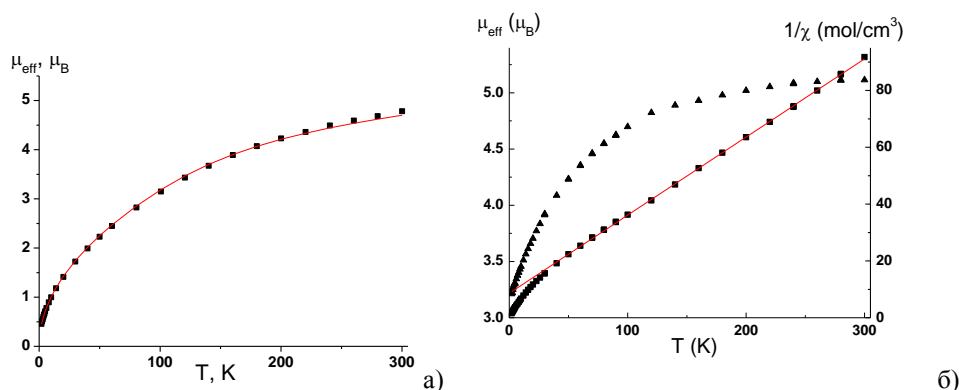


Рис. 1. Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ (●) для комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Hpriv})_6(\text{priv})_6]$ (а) и зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (●) и $1/\chi(T)$ (■) для $[\text{Nd}_2(\text{Hpriv})_6(\text{priv})_6]$ (3) (б), расчетные данные представлены красной линией.

Благодарности: ИГФ и ЕВР благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 16-03-00924) и ИЛЕ благодарен Российскому Научному Фонду (проект № 14-23-00176, 17-23-00016) за финансовую поддержку исследования.

e-mail: fomina@igic.ras.ru

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Хуан Шэнь^а, А. С. Берёзин^б, О.В. Антонова^б, В.В. Зверева^б, П.А. Стабников^б

а) Хэйлунзянский китайско-русский университет

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

Проблема создания новых тонкопленочных материалов привело к интенсивному развитию химии летучих прекурсоров. Одними из таких прекурсоров являются комплексы $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Pr}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Sm}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Gd}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Tm}(\text{dpm})_3]_2$, $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, $\text{Lu}(\text{dpm})_3$. Все хелаты были получены в ИНХ СО РАН по известной методике [П.А. Стабников и др.] // Ж. Структ. Химии.- 2011.- Т52, №3.- с.577].

Для данных образцов были получены спектры фотолюминесценции. На рисунке 1 представлены нормированные по интенсивности спектры фотолюминесценции для образцов $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$, $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$. В спектрах фотолюминесценции редкоземельные элементы проявляют свойственные им переходы. Были получены квантовые выходы люминесценции для соединений $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ и $\text{Dy}(\text{dpm})_3$, которые равны 20% и 12%, соответственно.

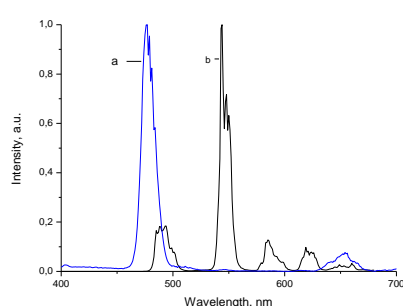


Рис.1. Спектры ФЛ: а - $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ при $\lambda_{\text{ex}}=360\text{nm}$; б - $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$ при $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$;

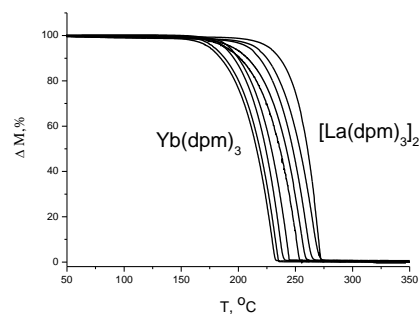


Рис.2. Кривые потери масс соединений

Кривые потери массы соединений свидетельствуют о хорошей летучести соединений (рис. 2). Впервые были получены кристаллические структуры $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$ и $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ (рис. 3).

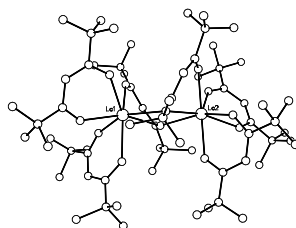


Рис.3. Кристаллическая структура $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$.

Благодарности: Авторы выражают благодарность И.В. Королькову и Н.В. Перухиной за определение кристаллических структур.

ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ РЗМ И ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.А. Мосягина^{а,б}, К.В. Жерикова^б, П.А. Стабников^б, Н.В. Куратьева^б, С.В. Трубин^б

а) Новосибирский государственный университет

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

В настоящее время бета-дикетонаты РЗМ и циркония находят широкое применение в получении тонких пленок методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Интерес обусловлен тем, что покрытия обладают набором физико-химических свойств, который определяет их использование в качестве топливных элементов, high-*k* диэлектриков, а также в таких областях, как оптика, оптоэлектроника, микроэлектроника. Одним из самых активно развивающихся направлений в области MOCVD является получение термобарьерных покрытий на основе диоксида циркония, допированного металлами РЗМ – перспективных материалов для использования их в газовых турбинах нового поколения. Однако, для технологических целей необходимо разработать методики синтеза исходных соединений-предшественников (прекурсоров), позволяющие получать соединения в обычных условиях в масштабе lab-scale с сохранением высоких выходов (не менее 70%). Нами разработаны такие методики для синтеза дипивалоилметанатов (dpm) иттрия, неодима, самария и циркония: соединения получены на воздухе при комнатной температуре. Для успешной реализации процессов MOCVD также необходима информация о структурных особенностях и термических свойствах как уже известных в литературе прекурсоров, так и новых, возможно, более подходящих предшественников. В рамках этой задачи исследованы кристаллические структуры Sc(pta)₃ (pta=пивалоилметанат-анион), Sc(pta)₃·EtOH, Sc(acac)₃ (acac = ацетилацетонат-анион), Sc(tfa)₃ (tfa=трифторацетилацетонат-анион), [Y(pta)₃]₂, Y(pta)₃(H₂O)₂, Y(dpm)₃·en (en=этилендиамин), [Nd(dpm)₃]₂, [Sm(dpm)₃]₂, проведены термические исследования ряда дипивалоилметанатов циркония, неодима и самария и их смесей, получены новые производные трис-дипивалоилметаната иттрия с этилендиамином, тетраметилэтилендиамином и бипиридиллом с последующим исследованием их *p-T* зависимостей эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы.

Благодарности: А.В. Королькову и Н.В. Первухиной за проведение рентгеноструктурного исследования, П.Е. Плюснину за термогравиметрическое исследование, работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10325.

e-mail: masianiaapaser@mail.ru

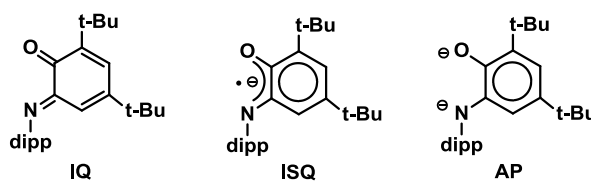
КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-N- (2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)-О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНА

С.В. Клементьева^а, М.Ю. Афонин^б, Т.С. Сухих^б, П.А. Абрамов^б

а) ИМХ РАН, Нижний Новгород

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

4,6-Ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензохинон является типичным лигандом переменной валентности о-бензохинонового ряда и способен находится в координационной сфере металла в трех состояниях – нейтральной иминоквиноновой форме (IQ), а также в виде двух восстановленных форм: анион-радикала иминосемихинона (ISQ) и дианиона амидофенолята (AP).



В докладе представлены результаты исследования различных редокс-процессов с участием данного лиганда и лантаноидов, проявляющих устойчивую степень окисления +2 (европий, иттербий, самарий). Показано, что при прямом восстановлении иминоквинона IQ металлическими европием и иттербием образуются амидофеноляты двухвалентных лантаноидов, кристаллизующиеся в виде тетраядерных кластеров $[APLn]_4 \cdot 2THF$ ($Ln = Eu, Yb$). Также эти соединения могут быть получены по обменной реакции, исходя из амидофенолята калия и диiodида соответствующего лантаноида.

Металлический самарий, активированный йодом, восстанавливает IQ с образованием смешанно-валентного амидофенолятного тетраядерного кластера $[AP_2Sm_2(THF)_2I]_2$, содержащего как двух-, так и трехвалентный самарий. Аналогичное соединение $[AP_2Ln_2(THF)_2I]_2$ ($Ln = Eu, Yb$) образуется при окислении $[APLn]_4 \cdot 2THF$ йодом (в соотношении $Ln/I_2 = 4/1$), а в случае иттербия также является побочным продуктом восстановления IQ металлом, активированным йодом. Основным продуктом взаимодействия амидофенолята калия с диiodидом самария является гетеробиметаллический амидофенолят самария-калия $[AP_2Sm(THF)_2K(THF)_2]$, содержащий трехвалентный самарий.

Бис-иминосемихиноляты иттербия и европия $[LnISQ_2(THF)_2]$ количественно образуются при окислении $[APLn]_4 \cdot 2THF$ исходным иминоквиноном IQ, а также могут быть получены при взаимодействии диiodидов лантаноидов с иминосемихинолятом калия, кроме того, выделяются при окислении амидофенолятов йодом (в соотношении $Ln/I_2 = 2/1$). При добавлении избытка йода образуются триiodиды лантаноидов, как в свободном состоянии, так и с двумя нейтральными иминоквиноновыми лигандами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой Стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (СП-201.2016.1).

e-mail: sklementyeva_2010@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ НИТРИДА САМАРИЯ В СИНТЕЗЕ ОРГАНОСАМАРИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

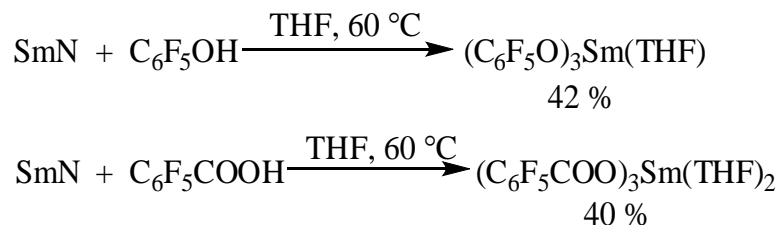
Д.М. Кузьяев^а, Д.Л. Ворожцов^б, М.Н. Бочкарёв^{а,б}

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

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

Органолантаноидные комплексы привлекают большое внимание со стороны химиков-исследователей в силу большого разнообразия применения в качестве катализаторов, полупроводниковых материалов, в органическом синтезе. Применяемые для получения органических производных лантаноидов силиламидные, алкоксидные, циклопентадиенильные комплексы удобны, но достаточно дороги. В связи с этим остаются актуальными поиски стартовых реагентов для синтеза органолантаноидных соединений. В качестве таких прекурсоров могут выступать нитриды лантаноидов, содержащие активную группировку Ln-N. Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения нитридов лантаноидов в синтезе органолантаноидных производных. В качестве модельных реагентов использовались нитрид самария SmN и органические соединения, содержащие подвижный водород – пентафторфенол, бензойная кислота, фенилацетилен, стирол.

Было обнаружено, что нагревание нитрида SmN с пентафторфенолом и перфторированной бензойной кислотой в среде ТГФ приводит к образованию комплексов самария $(C_6F_5O)_3Sm(THF)$ и $(C_6F_5COO)_3Sm(THF)_2$, подобных полученным ранее [Inorg. Chem., 40 (2001), 1078; Bull. Korean Chem. Soc., 25 (2004), 1503].



Фенилацетилен и стирол в аналогичных условиях не вступали в реакцию с SmN. Таким образом, активность органических субстратов по отношению к нитриду самария зависит от их кислотности. Со стиролом и фенилацетиленом, которые являются слабыми кислотами ($pK_a > 23$), SmN не реагирует, в то время как реакции с более кислыми C_6F_5OH ($pK_a = 5.5$) и C_6F_5COOH ($pK_a = 1.5$) дают соответствующие продукты с выходом около 40 %.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-13-01158).

e-mail: kuzyaev@iomc.ras.ru

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНТАФТОРФЕНОЛЯТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н.М. Лазарев^а, Б.И. Петров^а, А.А. Малеев^а, А.А. Фагин^а, В.В. Кузьмичёв^б, А.В. Маркин^б

*а) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Россия, 603137,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

*б) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23*

Как известно, перфторированные феноляты лантаноидов являются перспективными излучателями в OLED-устройствах. Это связано с тем, что в данных комплексах отсутствуют связи С-Н, являющиеся эффективными тушителями люминесценции. Данный факт позволяет повысить интенсивность эмиссии подобных соединений.

Для получения эмиссионных слоёв осаждением из паровой фазы необходимо иметь количественные данные по летучести и термостабильности исследуемых комплексов.

Целью настоящей работы являлось продолжение исследования термических свойств пентафторфенолятных комплексов $\text{Ln}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{Phen})_x$ (где $\text{Ln} = \text{Pr}$, $x = 1$ (**1**); Eu , $x = 1$ (**2**); Er , $x = 3$ (**3**)), а именно изучение термического поведения этих комплексов в конденсированном состоянии с помощью метода термогравиметрии.

Кривые потери массы комплексов (**1**)-(**3**) получали при атмосферном давлении в токе гелия на приборе Netzsch TG 209 F1. Скорость потока гелия составляла 20-40 см³/мин, скорость нагрева – 5 °С/мин, интервал температур 20-350 °С

В результате изучения термической устойчивости соединений (**1**)-(**3**) сделан вывод о том, что данные комплексы достаточно устойчивы в интервале температур 20-250 °С и могут применяться в качестве электролюминесцентных слоёв осаждением из газовой фазы для получения органических светоизлучающих диодов.

Благодарности: коллективу лаборатории ПМОС (ИМХ РАН) и заведующему данной лабораторией д.х.н. М.Н. Бочкарёву.

e-mail: nikolai-lazarev@mail.ru

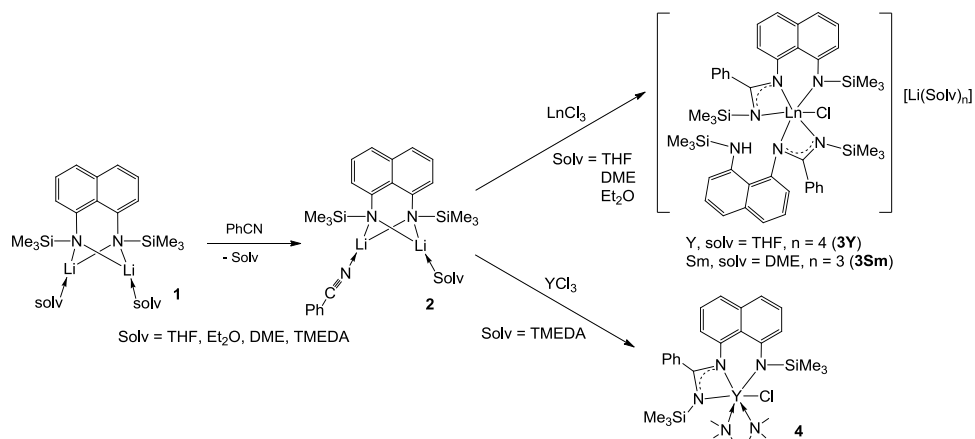
КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИАНИОННЫЙ АМИДО-АМИДИНАТНЫЙ ЛИГАНД НА ОСНОВЕ 1,8-ДИАМИНОНАФТАЛИНА

Д.М. Любов, А.А. Трифонов

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

Амидинатные лиганды находят широкое применение в металлоорганической и координационной химии редкоземельных металлов благодаря их широким координационным возможностям и простоте модификации координационного узла лиганда за счет введения дополнительных донорных группировок. В последнее десятилетие исследования в области амидинатных производных редкоземельных металлов были направлены на создание новых полидентатных лигандов, представляющих интерес с точки зрения возможностей дизайна координационной сферы атома металла. Несомненным преимуществом полидентатных лигандных систем является их жесткая координация на ионы металлов, что предопределяет маршрут подхода мономера (или субстрата) к металлоцентру, обеспечивая, таким образом, контроль селективности катализируемых реакций.

Нами была разработана методика синтеза нового дианионного тридентатного амидо-амидинатного лиганда $\{[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6[\text{NSiMe}_3][\text{NC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3]\}^{2-}$ на основе диаминафталина, основанная на внедрении бензонитрила по связи Si-N в координационной сфере металла. Установлено, что данная реакция протекает только в случае Y и Sm, в то время как в случае Li-производных $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}_2(\text{Solv})]$ (Solv = THF, Et₂O, DME) внедрение бензонитрила по связи Si-N не наблюдается.



Были получены новые хлоридные и *трет*-бутоксидные комплексы Y и Sm содержащие дианионный амидо-амидинатный лиганд, их строение было установлено методом РСА. Для *трет*-бутоксидных производных была исследована каталитическая активность в полимеризации с раскрытием цикла лактида.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 17-03-00253-а.

e-mail: DmitryLyubov@iomc.ras.ru

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Yb^{3+} ЦИНКСОДЕРЖАЩИМИ ХРОМОФОРНЫМИ ГРУППАМИ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ С МОСТИКОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА И ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ГЕКСАФТОРИЗОПРОПОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.П. Пушкарев, Т.В. Балашова, Р.В. Румянцев, Г.К. Фукин, М.Н. Бочкарев
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Одним из перспективных направлений применения ИК излучающих комплексов Yb^{3+} является биоимиджинг. Фотолюминесценция (ФЛ) иона иттербия в диапазоне прозрачности биологических тканей ($\lambda = 700\text{--}1100$ нм) и пониженное рассеяние ИК эмиссии биологическими средами позволяют реализовать клеточную визуализацию методом двухфотонного (2P) возбуждения [A. D'Aléo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 6622]. Поскольку традиционный источник 2P возбуждения – Ti:Sa лазер излучает наиболее эффективно при 800 нм, синтез комплексов Yb^{3+} , демонстрирующих интенсивное двухфотонное поглощение в области 400 нм, является важной задачей. Известно, что подобным свойством обладают гетерометаллические d-f соединения.

С этой целью нами были синтезированы комплексы **2** и **3**, содержащие ZnL хромофорную группу ($\text{H}_2\text{L} = \text{N,N}'\text{-бис(3-метоксисалицилиден)фенилен-1,2-диамин}$) и $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ лиганды (рис. 1а). Найдено, что **2** и **3** в растворе MeCN проявляют более интенсивное поглощение ($\epsilon \approx 1.2 \times 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$), чем не содержащее атомы Zn производное **1** ($\epsilon \approx 6 \times 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Появление длинноволновой полосы поглощения в спектре связано с переносом электронной плотности с лиганда L на атом металла (LMCT), происходящим наиболее эффективно в молекуле **4**. Связывание атома Yb с ZnL хромофором и сольватация атомов Zn молекулой H_2O или анионом $[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]^-$ приводит к гипсохромному сдвигу полосы LMCT (рис. 1б). При возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 405$ нм **1-3** проявили ИК ФЛ иона иттербия (рис. 1с). Наиболее интенсивную эмиссию показал комплекс **2**, что связано с отсутствием ОН осцилляторов (тушителей люминесценции) в координационной сфере Yb^{3+} .

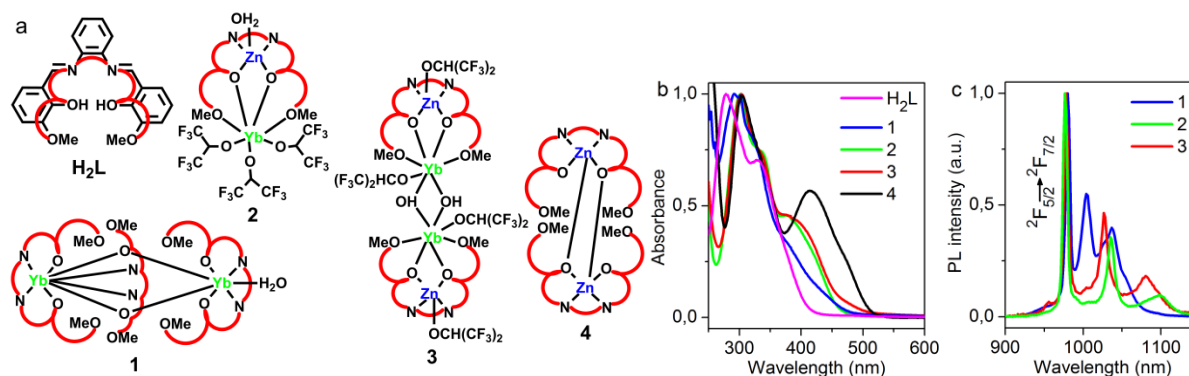


Рис. 1. Структура лиганда H_2L и комплексов **1-4** (а), их спектры поглощения в MeCN (б) и спектры ИК ФЛ соединений иттербия в твердом состоянии и в растворе MeCN (с).

Благодарности: работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект № 16-33-00056_мол_а).

e-mail: pushkarev@iomc.ras.ru

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ – СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

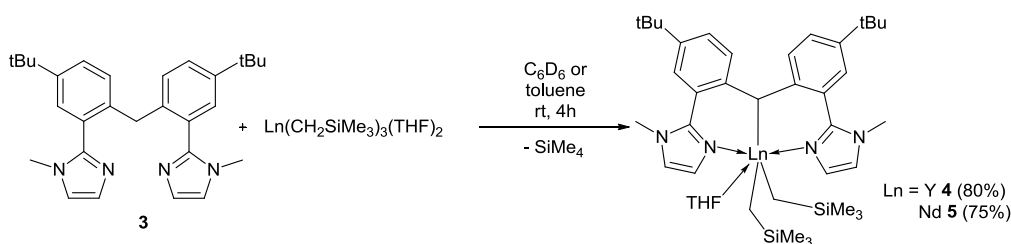
А. Фаюми, Д.М. Любов, А.А. Трифонов

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

Диалкильные комплексы редкоземельных металлов являются уникальным классом соединений и представляют интерес как эффективные катализаторы или их предшественники различных превращений олефинов, диенов и ацетиленов. Стабильность и реакционная способность алкильных производных редкоземельных металлов в значительной степени определяется координационным и стерическим заполнением сферы металлоцентра. В связи с этим поиск нового лигандного окружения, представляется актуальной задачей, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку дает возможность оптимизации реакционной способности металлокомплекса посредством конструирования координационной сферы металла.

В нашем исследовании был использован полиидентатный дифенилметильный лиганд, содержащий в орто-положениях фенильных колец дополнительные донорные группировки. Так по реакции кросс-сочетания Стилле был получен и охарактеризован дифенлметан с имидазольными заместителями [4-tBu-2-(1-MeC₃H₂N₂)C₆H₃]₂CH₂ (**3**).

Показано, что при действии на **3** ди- и триалкильные производные редкоземельных металлов происходит селективная активация связи С-Н дифенилметана с образованием новых смешано-алкильных комплексов {[4-tBu-2-(1-MeC₃H₂N₂)C₆H₃]₂CH}Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF) (Ln = Y (**4**), Nd (**5**)) и {[4-tBu-2-(1-MeC₃H₂N₂)C₆H₃]₂CH}Y(CH₂SiMe₃)[Amd^{OMe}] (**6**).



Для полученных смешано-алкильных комплексов была изучена каталитическая активность в полимеризации изопрена. Установлено, что каталитической активностью обладают трехкомпонентные системы на основе смешано-алкильных комплексов совместно с боратами (HNB = [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]; TB = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) и Al₂Et₃ (соотношение Ln/borate/Al = 1/1/10). Было обнаружено влияние степени загруженности координационной сферы атома металла в комплексе на стереоселективность в полимеризации изопрена.

e-mail: adfu_87@hotmail.com

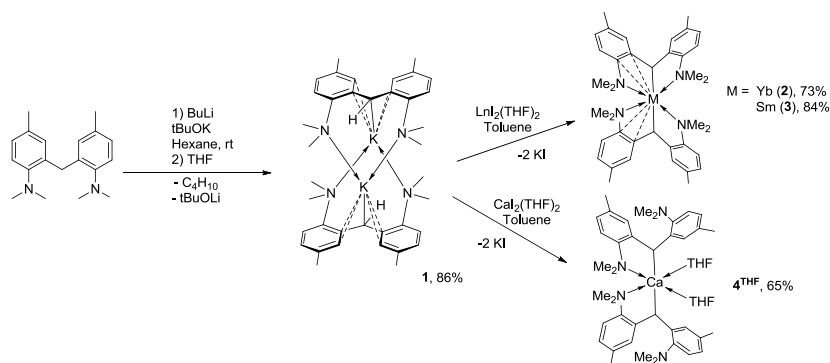
АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ СВЯЗЕЙ С-Е (E = N, P, Si, S).

Д.О. Христоролюбов, Д.М. Любов, А.А. Трифонов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

Химии алкильных производных редкоземельных металлов в степени окисления +3 в последние два десятилетия развивалась очень активно, что связано с высоким потенциалом алкильных производных в катализе широкого ряда превращений ненасыщенных субстратов. Алкильные производные показали себя эффективными катализаторами полимеризации олефинов и диенов, демонстрировали высокую активность в реакциях гидросилилирования, гидроаминирования и гидрофосфинирования алкенов. Однако их аналоги в степени окисления +2 до сих пор остаются малоизученными.

В нашем исследовании было предложено использовать бис(*para*-толуидинил)метильный анион $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2-\text{CH}]^-\}$ в качестве лиганда для синтеза бис(алкильных) производных двухвалентных Yb, Sm, а также Ca.

Нами была синтезирована серия новых диалкильных комплексов редко- и щелочноземельных металлов (**2–4**) по обменной реакции дийодидов $(\text{Ml}_2(\text{THF})_2)$, M = Yb, Sm, Ca) с K-производным бис(паратолуидин)метана $\{[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2-\text{CH}]\text{K}(\text{THF})\}_2$ (**1**) (Рис. 1). Структура комплексов **1–4** была подтверждена методом РСА.



Установлено, что полученные бис(алкильные) производные **2-4** являются эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидроаминирования, гидросилилирования, гидрофосфинирования и гидротииолирования олефинов и ацетиленов с высокой хемо- и региоселективностью.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант №17-13-01348.

e-mail: sold-art@mail.ru; DmitryLyubov@iomc.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИТОПНОГО ЛИГАНДА: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.В. Хистяева, Е.В. Грачева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Необходимым условием для проявления фотоэмиссии Ln(III) является перенос энергии поглощенного излучения с «антенны», в роли которой могут выступать разнообразные органические соединения, несущие хромофорный центр, на ион металла. По этой причине одной из основных задач создания молекулярных эмиттеров на основе Ln(III) является дизайн «антенны» с необходимыми стереоэлектронными свойствами.

В рамках представленной работы был синтезирован N⁴-гетероциклический лиганд и были получены моноядерные трис-бетадикетонатные комплексы Ln(III) на его основе для всего ряда лантаноидов. Такой лиганд несет хорошо развитую ароматическую систему и может выступать в роли «антенны» для поглощения энергии и передачи ее на излучающие уровни Ln(III) металлоцентра.

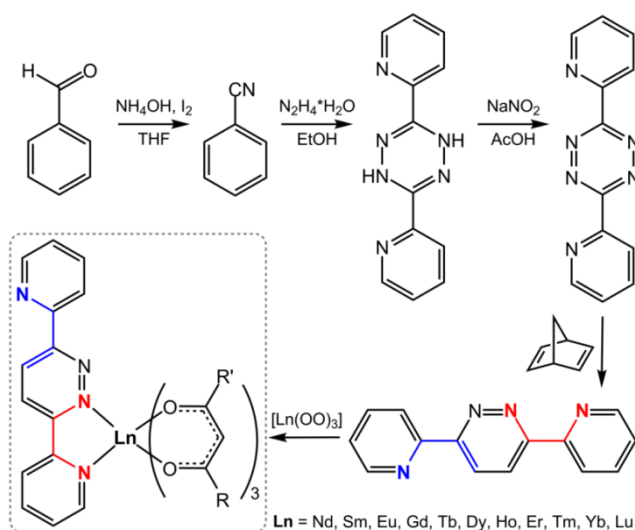


Рис. 1. Схема синтеза N⁴ лиганда и комплексов Ln(III) на его основе.

Для всех полученных комплексов была проведена характеристика с помощью методов ИК-спектроскопии, РФА, масс-спектрометрии и монокристаллического РСА. Было обнаружено, что комплексы Gd, Sm и Eu, а также Nd и Yb демонстрируют яркую фотолюминесценцию в твердой фазе при возбуждении светом с $\lambda_{\text{возб.}} \leq 365$ нм, как при 77 К, так и при комнатной температуре.

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

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

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ(III) С ИНЕРТНЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, Е.В. Черкасова, А.В. Тихомирова,
А.А. Бобровникова, И.В. Исакова

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачёва

Перспективными прекурсорами для получения новых материалов являются координационные соединения, в том числе двойные комплексные соединения (ДКС), состоящие из катионов-комплексов лантаноидов(III) с нейтральными органическими азот- и серосодержащими лигандами и анионов-инертных роданидных или галогенидных комплексов переходных металлов, создающих возможности для прямого синтеза ДКС.

При изучении взаимодействия компонентов установлено, что в растворах солей, содержащих инертные анионы и органические лиганды при $\text{pH} < 3$ атомы кислорода органических молекул частично протонируются, и образуются катионы типа $(\text{HL}_2)^+$, где L - органический лиганд, например, капролактамы или гексаметилфосфотриамид. При изотермическом испарении этих же растворов при $\text{pH} 4-6$ образуются кристаллосольваты различного состава, например, тетра(гексаметилфосфотриамид)сольват тетра(изоотиоцианато)диамминхромата(III) аммония (Рис. 1).

В водно-органической среде при значениях pH , близких к нейтральному, получены собственно ДКС, как правило, с высоким выходом, определены их свойства и структуры.

Анионы хрома(III) имеют типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома, строение $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ – сочленённые по ребру тетраэдры. Различия в структурах обусловлены комплексными катионами. Молекулярные структуры всех комплексов ионного типа как при «жестко-жестком», так и при «жестко-мягком» взаимодействии.

Полученные ДКС проявляют обратимый термохромизм в широком диапазоне температур.

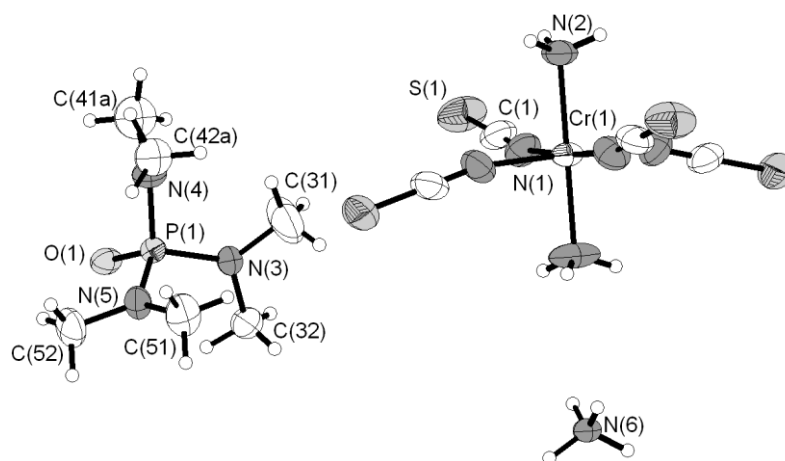


Рис. 1. Схема нумерации атомов в $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 4((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$.

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

e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ КАК ГЕНЕРАТОР ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЦЕРИЯ И КИСЛОРОДА

Д.И. Галимов^а, Д.Р. Газеева^а, Р.Г. Булгаков^б

а) ФГБУН Институт нефтехимии и катализа Российской Академии Наук, г. Уфа

б) ФГБУН Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа

Хорошо известно, что процесс восстановления $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ лежит в основе многих практических приложений: инициирования радикальной полимеризации, цериметрического метода анализа, окислительных превращений в органическом синтезе и т.д. [К. Binnemans, *Application of tetravalent cerium compounds. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2006, 36 (229), 281-392]. Среди них особо стоит отметить химические реакции, продукты которых образуются в электронно-возбужденном состоянии. Хемилюминесцентные реакции с участием Ce^{4+} широко используются для аналитического определения тетрациклинов, флавоноидов, фенольных соединений и т.д. [A. Roda, *Chemiluminescence and bioluminescence: past, present and future*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2011]. Несмотря на интенсивные исследования в указанных областях, хемилюминесценция (ХЛ) при окислении воды под действием Ce^{4+} до сих пор не была известна.

Совсем недавно [R.G. Bulgakov, D.R. Gazeeva, D.I. Galimov, *J. Lumin.*, 2017, 183, 159] нами обнаружена необычная ХЛ, которая возникает в гетерогенной системе « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_6$ » и отличается от других видов ХЛ нетривиальным сочетанием различных по природе эмиттеров свечения, а именно электронно-возбужденных состояний иона Ce^{3+*} ($\lambda_{\text{ХЛ}} = 335$ нм), синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ (излучение при 1270 нм) и его димера $(^1\text{O}_2)_2$ ($\lambda_{\text{ХЛ}} = 490, 645, 715$ нм). Максимальная интенсивность и светосумма ХЛ достигается при мольном соотношении $\text{Ce}^{4+}/\text{H}_2\text{O} = 1/110$; и при порционных добавках воды в раствор ХЛ может наблюдаться в течение суток. Установлено, что возбужденные Ce^{3+*} и молекулы кислородных эмиттеров $^1\text{O}_2$ и $(^1\text{O}_2)_2$ генерируются в реакции ионов Ce^{4+} с водой и пероксидом водорода соответственно. Обнаруженная ХЛ возбуждается только в гетерогенной системе « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_6$ » и полностью отсутствует в гомогенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде. Причина такой чувствительности к наличию дополнительной фазы заключается в том, что редокс-процесс и ХЛ в системе « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_6$ » индуцируются активной поверхностью кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Именно благодаря поверхности осуществляется заселение такого высокого по энергии уровня иона Ce^{3+} , как $5d^1$ -возбужденное состояние ($\lambda_{\text{ФЛ}} = 353$ нм, 3.7 eV).

Обнаруженная ХЛ – первый пример экспериментальной регистрации возбужденного Ce^{3+*} иона в химической реакции. Ранее образование возбужденного иона Ce^{3+*} в химических реакциях только предполагалась, в том числе в многочисленных биохимических системах.

e-mail: galimovdi@mail.ru

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И СЛАБЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НИХ

А.Ю. Андреева, С.Г. Козлова, Т.С. Сухих

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия.*

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств мономолекулярных магнетиков на основе 4f-металлов. Возможность управлять переключением молекулы мономолекулярного магнита (single-molecule-magnets) между двумя активными состояниями (spin up – spin down) интересна с точки зрения создания молекулярных устройств для записи информации высокой плотности и миниатюрных размеров в качестве рабочей среды в квантовых компьютерных вычислениях, спинтронике.

В настоящей работе проведено рентгеноэлектронное и магнетохимическое изучение полиядерных комплексов $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_4(\text{dbm})_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_6(\text{dbm})_4(\text{OH})_2$, где (Ln=Er, Yb, Dy, Sm, Eu). С этой целью были изучены рентгеновские фотоэлектронные линии, измерены магнитные восприимчивости комплексов в низкотемпературном диапазоне. На основании приведенных исследований показано что температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ подчиняются закону Кюри-Вейсса. При анализе поведения эффективного магнитного момента от температуры видно, что в вышеуказанных комплексах наблюдаются фазовые переходы. На основании рентгеноэлектронных данных определено зарядовое состояние ионов лантаноидов, атомов кислорода и серы. Рентгеноэлектронные $\text{O}1s$ -спектры показывают что в комплексах имеется два типа кислорода. Рентгеноэлектронные $\text{S}2p$ -спектры показывают близкое зарядовое состояние атомов серы в разнолигандных комплексах лантаноидов, которое меняется при переходе в ряду лантанидов. Совместное применение вышеуказанных методов позволяет сделать вывод о типе обменных взаимодействий в данных комплексах.

E-mail: andreeva@niic.nsc.ru

ЛАНТАН-ЗАМЕЩЕННЫЙ АПАТИТ: МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

М.В. Чайкина, Н.В. Булина, И.Ю. Просанов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск

Ионы лантана, замещающие кальций в структуре апатита, при его использовании в качестве материалов медицинского назначения, играют важную бактерицидную роль. В докладе приведены результаты исследования структуры лантан-замещенного апатита, полученного механохимическим методом с концентрацией заместителя в пределах 0–2 моля. Синтезированные образцы до и после отжига изучены методами рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии. Установлено, что в результате 30-ти минутной механической активации смеси исходных реагентов (CaHPO_4 , CaO , $\text{La}(\text{OH})_3$) в планетарной мельнице образуется однофазный лантан-замещенный апатит.

На дифрактограммах образцов, синтезированных с разной концентрацией заместителя, все рефлексы соответствуют гидроксиапатиту с пр. гр. $R\bar{6}_3/m$. По мере увеличения концентрации вводимого лантана интенсивность некоторых рефлексов значительно уменьшается вплоть до их исчезновения. Размер кристаллитов составляет ~ 20 нм. Параметры решетки с ростом концентрации вводимого лантана увеличиваются, что косвенно указывает на вхождение в решетку апатита атомов лантана в процессе механохимического синтеза.

Отжиг образцов при 1000°C привел к укрупнению кристаллитов и к совершенствованию их структуры, что позволило провести детальный анализ структуры синтезированных образцов методом Ритвелда. Установлено, что замещенные апатиты имеют состав $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_x(\text{OH})_{2-x}$, при этом атомы лантана занимают в решетке положение в позициях Ca2 с некоторым смещением (рис. 1). С ростом концентрации вводимого лантана, вследствие гетеровалентного замещения, на оси b_3 уменьшается число ионов OH^- , замещаемых ионами O^{2-} , по механизму $\text{La}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + (\text{OH})^-$. Выявлено, что ионы лантана формирует с ионами O^{2-} связь, равную 2.12 \AA , наиболее короткую среди известных соединений лантана.

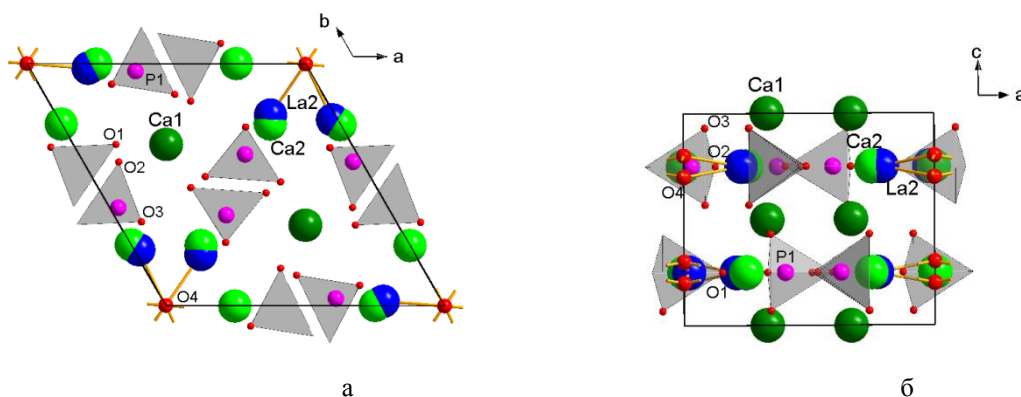


Рис. 1. Кристаллическая структура лантан-замещенного апатита: а – вид вдоль оси c ; б – вид вдоль оси b

e-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Программа семинара</i>	4
<i>Богомяков А.С.</i> Введение в магнетохимию комплексов лантаноидов	7
<i>Грицан Н.П., Дмитриев А.А., Сутурина Е.А.</i> Возможности релятивистских расчетов из первых принципов электронной структуры и свойств катионов лантанидов и их комплексов	8
<i>Бочкарев М.Н., Фагин А.А.</i> Особенности реакционной способности иодид-сульфид-нитридных кластеров неодима и диспрозия	9
<i>Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Мухаметшина А.Р., Петров К.А., Жилкин М.Е., Шестопалов М.А., Массон П.</i> Создание функциональных силикатных наночастиц на основе комплексов лантанидов и возможности их использования в биоанализе	10
<i>Сидоров А.А., Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Еременко И.Л.</i> Гетерометаллические карбоксилатные комплексы кадмия и редкоземельных элементов	11
<i>Васильева И.Г., Николаев Р.Е.</i> Роль размерного фактора РЗ элементов в формировании твердых растворов высокотемпературного термоэлектрика $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$	12
<i>Тайдаков И.В., Витухновский А.Г., Дацкевич Н.П., Вараксина Е.А.</i> Комплексные соединения РЗЭ с гетероциклическими азолсодержащими 1,3-дикетонами	13
<i>Горбунова Ю.Г.</i> Сэндвичевые комплексы РЗЭ с тетрапиррольными лигандами - влияние симметрии и "палубности" на физико-химические свойства	14
<i>Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Рахманова М.И., Артемьев А.В., Ларионов С.В.</i> Синтез, строение и фотолюминесценция комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами	15
<i>Третьяков Е.В.</i> трис-Гексафторацетилацетонат тербия: неизвестное об известном	16
<i>Николаевский С.А., Кираев С.Р., Кискин М.А., Ананьев И.В., Богомяков А.С., Ефимов Н.Н., Тайдаков И.В., Вараксина Е.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.</i> Трёхъядерные гетерометаллические комплексы $\{\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}\}$ и $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}\}$ с пивалат-анионом и 2-фенилпиридином: синтез, особенности строения, люминесцентные и магнитные свойства	17
<i>Кискин М.А., Николаевский С.А., Кираев С.Р., Шмелев М.А.</i> Влияние природы N-донорного лиганда на состав и строение Zn-Ln карбоксилатов	18
<i>Бабайлов С.П., Стабников П.А., Шэнь Хуан, Ку Янян</i> Строение, изомеризация, конформационная динамика, парамагнитные и термосенсорные свойства бета-дикетонанных комплексов лантаноидов	19

и их производных по данным ЯМР в растворах	
<i>Баковец В.В., Антонова О.В., Белая С.В., Корольков И.В.</i>	20
Аномалии ближнего порядка в растворах $[(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_{(1-x)}]:\text{Eu}^{3+}$ и $[(\text{CaMoO}_4)_x(\text{CaWO}_4)_{(1-x)}]:\text{Eu}^{3+}$	
<i>Грачева Е.В., Гитлина А.Ю., Хистяева В.В., Соловьев И.В.</i>	21
Дизайн d-f молекулярных эмиттеров: моноядерные комплексы Au(I) в роли сенсibilизаторов лантаноидов	
<i>Тарасенко М.С., Киряков А.С., Наумов Н.Г.</i>	22
Халькоген-силикаты РЗЭ как новые люминесцентные материалы	
<i>Купряков А.С., Плюснин В.Ф., Брылева Ю.А., Ларионов С.В.</i>	23
Механизм тушения люминесценции фенантролин-дитиолатных комплексов Eu^{3+}	
<i>Ильичев В.А., Блинова Л.И., Бочкарев М.Н.</i>	24
Особенности сенсibilизации люминесценции лантаноидов перфторированным 2-меркаптобензотиазолом	
<i>Пушкарёвский Н.А., Галашов А.Е., Афонин М.Ю., Конченко С.Н.</i>	25
Восстановительный подход к синтезу халькогенидных и пниктидных комплексов лантаноидов	
<i>Федюшкин И.Л., Скатова А.А., Ямбулатов Д.С., Гришин И.Д., Богомяков А.С.</i>	26
Первые гетеролантаноидные комплексы, содержащие редокс-активные лиганды	
<i>С.В. Белая, В.В. Баковец, П.А. Стабников, М.И. Рахманова</i>	27
Газофазный синтез пленок оксидов и оксисульфидов РЗЭ	
<i>Соколов В.В., Филатова И.Ю., Кучумов Б.М., Наумов Н.Г.</i>	28
Концентрирование содержания редкоземельных элементов в Ордынских ильменит-цирконовых песках	
<i>Литвинова Ю.М., Гайфулин Я.М., Миронов Ю.В.</i>	29
Синтез соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов РЗЭ с орто-фенантролином	
<i>Семерикова А.Н., Мацкевич Н.И., Гельфонд Н.В., Wolf T., Adelman P., Greaves C.</i>	30
Новые соединения на основе дельта формы оксида висмута, замещенного редкоземельными элементами: синтез, термохимия	
<i>Костин Г.А., Бородин А.О.</i>	31
Гетерометаллические комплексы лантаноидов с анионом $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ в качестве лиганда	
<i>Сухих Т.С., Колыбалов Д.С., Баширов Д.А., Потапов А.С., Конченко С.Н.</i>	32
Дибензоилметанатные комплексы лантаноидов	
<i>Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Васильева И.Г.</i>	33
Термодинамическое исследование фазовых равновесий и синтез промежуточных фаз в системах $\text{MSe}_{2-8}-\text{MSe}_{1.5}$ (M = La–Nd, Y, Sm, Gd, Dy, Ho)	
<i>Лебедев М.С., Афонин М.Ю., Кручинин В.Н., Трубин С.В., Жихарева С.С., Корольков И.В., Максимовский Е.А.</i>	34

Тонкие пленки оксида скандия, полученные методом атомно-слоевого осаждения из паров трис(метилциклопентадиенила) скандия (III) и воды

Стендовая сессия

- Балашова Т.В., Пушкарев А.П., Румянцев Р.В., Бочкарев М.Н. 35
Фосфоресценция комплексов лантана и лития
- Кузнецова А.С., Халявина Ю.Г., Потапов А.С. 36
Синтез полидентатных лигандов на основе 2,1,3 бензоксадиазолов
- Халявина Ю.Г., Кузнецова А.С., Талдыкина Д.С., Светлякова О.В., Горностаев Л.М. 37
Синтез нафтохинонмонооксимов и нафтохиноноксиммоноиминов – потенциальных лигандов для комплексообразования
- Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Новожилов И.Н., Баширов Д.А., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Конченко С.Н. 38
Комплексы d- и f-элементов с кетоиминатными лигандами на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола
- Потапов А.С., Семитут Е.Ю., Сухих Т.С., Кузнецова А.С., Халявина Ю.Г. 39
Координационные соединения лантаноидов с битопами азотсодержащими лигандами
- Фомина И.Г., Богомяков А.С., Редкоп Е.В., Илюхин А.Б., Еременко И.Л. 40
Пивалаты РЗМ(III): переход димер ↔ димер, молекулярное и кристаллическое строение и магнитные свойства
- Шэнь Хуан, Берёзин А.С., Антонова О.В., Зверева В.В., Стабников П.А. 41
Синтез и люминесцентные свойства летучих дипивалоилметанатов лантаноидов
- Мосягина С.А., Жерикова К.В., Стабников П.А., Куратьева Н.В., Трубин С.В. 42
Летучие комплексы РЗМ и циркония: синтез, структура и термические свойства
- Клементьева С.В., Афонин М.Ю., Сухих Т.С., Абрамов П.А. 43
Комплексы лантаноидов на основе редокс-активного 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензохинона
- Кузьяев Д.М., Ворожцов Д.Л., Бочкарёв М.Н. 44
Применение нитрида самария в синтезе органосамариевых производных
- Лазарев Н.М., Петров Б.И., Малеев А.А., Фагин А.А., Кузьмичёв В.В., Маркин А.В. 45
Термогравиметрическое исследование пентафторфенолятных комплексов лантаноидов
- Любов Д.М., Трифонов А.А. 46
Комплексы редкоземельных металлов, содержащие дианионный амидо-амидинатный лиганд на основе 1,8-диаминонафталина
- Пушкарев А.П., Балашова Т.В., Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Бочкарев М.Н. 47
Сенсибилизация ИК люминесценции Yb^{3+} цинксодержащими хромофорными группами в гетерометаллических комплексах с мостиковыми основаниями Шиффа и терминальными гексафторизопропоксидными лигандами
- Фаюми А., Любов Д.М., Трифонов А.А. 48
Алкильные комплексы иттрия, содержащие замещенные дифенилметильные лиганды – синтез и каталитическая активность в полимеризации изопрена

<i>Христолюбов Д.О., Любов Д.М., Трифонов А.А.</i>	49
Алкильные комплексы редкоземельных металлов и кальция – синтез, строение и реакционная способность в каталитическом образовании связей С-Е (Е = N, P, Si, S)	
<i>Хистяева В.В., Грачева Е.В.</i>	50
Комплексы лантаноидов на основе гетероциклического политопного лиганда: синтез и фотофизические свойства	
<i>Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Тихомирова А.В., Бобровникова А.А., Исакова И.В.</i>	51
Двойные комплексные соединения лантаноидов(III) с инертными комплексными анионами переходных металлов	
<i>Д.И. Галимов, Д.Р. Газеева, Р.Г. Булгаков</i>	52
Каталитически активная поверхность кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ как генератор электронно-возбужденных состояний ионов церия и кислорода	
<i>А.Ю. Андреева, С.Г. Козлова, Т.С. Сухих</i>	53
Рентгеноэлектронное и магнетохимическое изучение электронного строения полиядерных комплексов с редкоземельными металлами и слабых обменных взаимодействиях в них	
<i>М.В. Чайкина, Н.В. Булина, И.Ю. Просанов</i>	54
Лантан-замещенный апатит: механохимический синтез, структура и перспективы использования	
<i>Содержание</i>	55

Научное издание

**Всероссийская конференция
«III Российский день редких земель»**

РДРЗ- III

Сборник тезисов
Ответственный за выпуск:
д.х.н. НАУМОВ Николай Геннадьевич

Техническое редактирование и верстка Наумов Н.Г.

Подписано к печати и в свет 13.02.2017.
Формат 60x84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 7,8. Уч.-изд. л. 6,8.
Тираж 70 экз. Заказ № 69.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090.