

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

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

**РДРЗ-2020**

**Тезисы конференции**

**17—19 февраля 2020**

Новосибирск, 2020

УДК 546.6

Программа и тезисы Всероссийской конференции «VI Российский день редких земель»  
Ответственный за выпуск д.х.н. Н.Г. Наумов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020, 76 с.

**ISBN 978-5-90168-846-5**

Конференция «Российский день редких земель» (РДРЗ) охватывает все важнейшие аспекты и общемировые тенденции в химии редкоземельных металлов (РЗМ), включая органические, неорганические, координационные и гибридные производные, а также неорганические материалы на основе РЗМ. Основная задача конференции – сплотить ряды российских ученых, занимающихся фундаментальными аспектами химии РЗМ.

Традиционно РДРЗ собирает ведущих ученых в области редкоземельных металлов со всей России. Ранее встречи проходили в Нижнем Новгороде (ИМХ РАН, 2015, 2016 и 2019 гг.), Новосибирске (ИНХ СО РАН, 2017 г.) и Москве (ИНЭОС РАН, 2018 г.). В 2020 году Российский день редких земель проходит в Новосибирске 17—19 февраля.

В программу конференции включены устные и стендовые доклады ученых, работающих в области химии редкоземельных элементов.

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

### **Председатель оргкомитета:**

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

### **Сопредседатели:**

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

д.х.н. Александр Анатольевич Трифонов (ИМХ РАН)

член-корр. РАН Игорь Леонидович Федюшкин (ИМХ РАН)

### **Организационный комитет:**

академик РАН Игорь Леонидович Еременко (ИОНХ РАН, Москва)

член-корр. РАН Юлия Германовна Горбунова (ИОНХ РАН, Москва)

д.х.н. Асия Рафаэлевна Мустафина (ИОФХ РАН, Казань)

д.х.н. Николай Геннадьевич Наумов (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

### **Ученый секретарь конференции:**

к.х.н. Николай Анатольевич Пушкаревский (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Электронная почта: [rdrz.nsk2020@gmail.com](mailto:rdrz.nsk2020@gmail.com)

<b>Программа всероссийской конференции «VI Российский день редких земель»</b>			
<b>17.02.2020</b>			
Заезд участников, регистрация (в гостинице)			
<b>18.02.2020</b>			
<b>Сессия 1. Председатель – С.Н. Конченко</b>			
<b>10:00 – 10:10</b>	<i>Открытие конференции</i>		
<b>10:10 – 10:30</b>	Бакакин Владимир Васильевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Антология редких земель
<b>10:30 – 10:50</b>	Luneau Dominique	Lyon, France	Some lanthanides complexes in the quest to molecules based magnetic materials
<b>10:50 – 11:10</b>	Грицан Нина Павловна	ИХКиГ СО РАН, Новосибирск	Количественное предсказание магнитных и релаксационных свойств комплексов лантаноидов
<b>11:10 – 11:30</b>	Федюшкин Игорь Леонидович	ИМХ РАН, Н. Новгород	Комплексы s-, p- и f-элементов с «гигантским» аценафтен-1,2-диимином
<b>11:30 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА</b>			
<b>Сессия 2. Председатель – С.З. Вацадзе</b>			
<b>12:00 – 12:15</b>	Николаев Руслан Евгеньевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Спиралевидные кристаллы $\gamma$ -Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<b>12:15 – 12:30</b>	Третьяков Евгений Викторович	НИОХ СО РАН, Новосибирск	Комплексы редкоземельных металлов с алкокси-аминами
<b>12:30 – 12:45</b>	Бажина Евгения Сергеевна	ИОНХ РАН, Москва	Комплексы V <sup>IV</sup> -Ln <sup>III</sup> с анионами замещенных малоновых кислот: условия формирования, особенности строения и магнитные свойства
<b>12:45 – 13:00</b>	Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна	ИОНХ РАН, Москва	Координационные соединения лантанидов с основаниями Шиффа
<b>13:00 – 15:00 – ОБЕД</b>			
<b>Сессия 3. Председатель – В.Ю. Комаров</b>			
<b>15:00 – 15:20</b>	Баковец Владимир Викторович	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Слоистые соединения, их реальная структура и функциональные свойства: оптические, магнитные и термоэлектрические
<b>15:20 – 15:35</b>	Васильева Инга Григорьевна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Роль La-Lu добавок в формировании защитного слоя на поверхности Yb <sub>14</sub> MnSb <sub>11</sub> компактов
<b>15:35 – 15:50</b>	Грибов Павел Александрович	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск	Исследование структурных и морфологических изменений при термическом разложении декагидратов оксалатов M <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O (M = PЗЭ)
<b>15:50 – 16:05</b>	Сосновский Сергей Александрович	ТГУ, Томск	Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процессов формирования высоко- нанодисперсных порошков и плёнок на основе оксидов PЗМ
<b>16:05 – 16:20</b>	Тарасенко Мария Сергеевна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	RE <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (RE=Y, Gd) как перспективные матрицы для люминесцентных материалов
<b>16:20 – 16:35</b>	Белая Светлана Вячеславовна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Влияние температуры отжига на люминесцентные свойства пленок (Y <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> на подложках Si
<b>16:35 – 17:00 – КОФЕ-ПАУЗА</b>			
<b>Сессия 4. Председатель – И.Л. Федюшкин</b>			
<b>17:00 – 17:15</b>	Грачева Елена Валерьевна	СПбГУ, Санкт-Петербург	Комплексы f-элементов в дизайне мультихромных молекулярных эмиттеров
<b>17:15 – 17:30</b>	Тайдаков Илья Викторович	ФИ РАН, Москва	Координационные соединения лантаноидов с гетероциклическими азотсодержащими дикетонами – синтез, структура и люминесцентные свойства
<b>17:30 – 17:45</b>	Ильичев Василий Александрович	ИМХ РАН, Н. Новгород	Особенности люминесценции комплексов лантаноидов с арилсульфидными лигандами
<b>17:45 – 18:00</b>	Белюсов Юрий Александрович	МГУ, Москва	Смешаннометаллические азолполикарбоксилаты PЗЭ для люминесцентных сенсоров
<b>18:00 – 18:15</b>	Гоголева Наталья Вячеславовна	ИОНХ РАН, Москва	Поиск новых фотолюминесцентных материалов на основе Cd <sup>II</sup> -Ln <sup>III</sup> комплексов с карбоксилат-анионами при варьировании природы заместителя
<b>18:15 – 18:30</b>	Кукинов Андрей Александрович	ИМХ РАН, Нижний Новгород	Беталюминесценция органических комплексов редкоземельных металлов
<b>18:30 – 20:30</b>	<b>Стендовая сессия (см. в конце)</b>		

19.02.2020

**Сессия 5. Председатель – Е.В. Грачева**

9:30 – 9:45	Каткова Марина Александровна	ИМХ РАН, Нижний Новгород	Молекулярный дизайн водорастворимых гетерополиядерных металамакроциклических комплексов редкоземельных элементов
9:45 – 10:00	Афонин Михаил Юрьевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Синтетические подходы к халькогенидным 3d-4f гетерометаллическим комплексам
10:00 – 10:15	Дёмкин Артём Григорьевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Восстановительный подход в металлоорганической химии лантаноидов: реализация синтетического потенциала
10:15 – 10:30	Долженко Владимир Дмитриевич	МГУ, Москва	Синтез и исследование полиядерных гетерометаллических комплексов никеля и РЗЭ с аминокислотами
10:30 – 10:45	Сумянова Цагана Борисовна	МГУ, Москва	Влияние строения p-донорных гетероциклических соединений на устойчивость их комплексов с лантаноидами
10:45 – 11:00	Вацадзе Сергей Зурабович	МГУ, Москва	Лиганды-клипсы на базе биспидинов
11:00 – 11:15	Чикинёва Татьяна Юрьевна	МГУ, Москва	Изучение координационных соединений лантанидов с некоторыми гетероароматическими лигандами
11:15 – 11:30	Бабайлов Сергей Павлович	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Новые подходы в ЯМР исследовании структуры, молекулярной динамики и парамагнитных свойств комплексов лантанидов в растворах: приложение к анализу свойств в зависимости от ионного радиуса металлокатиона

**11:30 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА**

**Сессия 6. Председатель – Н.А. Пушкаревский**

12:00 – 12:15	Уточникова Валентина Владимировна	МГУ, Москва	Новые ИК излучающие комплексы лантанидов
12:15 – 12:30	Брылева Юлия Анатольевна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Новые люминесцирующие комплексы лантаноидов(III) на основе фосфиноксидов
12:30 – 12:45	Якупова Светлана Михайловна	ИНК УФИЦ РАН, Уфа	Варьирование координационного окружения – эффективный способ регулирования спектральных характеристик 5d-люминесценции иона $\text{Eu}^{2+}$
12:45 – 13:00	Мацкевич Ната Ивановна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Новые материалы на основе редкоземельных и переходных элементов: синтез, термодинамика, закономерности изменения свойств
13:00 – 13:15	Лебедев Михаил Сергеевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Оксиды скандия и самария как компонент тонких пленок смешанных оксидов, полученных методом атомно-слоевого осаждения
13:15 – 13:30	Комаров Владислав Юрьевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Влияние редкоземельного элемента (R) на кислородообменные свойства сложных оксидов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$
13:30 – 13:45	Гайнутдинов Игорь Имильевич	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск	Электронная структура и энергия образования вакансий в нестехиометрических по кислороду кобальтатах и ферритах бария, стронция и лантана $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{La})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-x}$
13:45 – 14:00	Гапонько Андрей Васильевич	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск	Определение РЗЭ в бурых углях Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна
с 14:00	<i>Заккрытие конференции</i>		

18.02.2020 18:30 – 20:30		Стендовая сессия	
1.	Бажин Денис Назарович	ИОС УрО РАН, Екатеринбург	Лантанидные комплексы на основе функционализированного трифторсодержащего 1,3-дикетона
2.	Балашова Татьяна Виларьевна	ИМХ РАН, Н. Новгород	Синтез и свойства новых оксиакридинатов редкоземельных металлов
3.	Барышев Олег Борисович	ОАО Электонд, Сарапул	Электроимпульсное спекание материалов
4.	Белокозенко Маргарита Александровна	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск	Механохимическая обработка бурого угля как инструмент для концентрирования редкоземельных элементов в гуминовых кислотах
5.	Гайсина Айгуль Радиковна	ИНК УФИЦ РАН, Уфа	Эффекты усиления и тушения 5d-люминесценции двухвалентного иона европия алюминийалкилами в среде тетрагидрофурана
6.	Горевячева Анастасия Александровна	ИГМ СО РАН, Новосибирск	Новые скандобораты $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ( $x+y+z=4$ , R= Sm, Tb)
7.	Дудкин Семён Валентинович	ИНЭОС РАН, Москва	Получение гибридных трис-пиридиноксиматных комплексов железа и никеля(II) с редкоземельными элементами в качестве сшивающей группы, их строение и свойства
8.	Козлов Макарий Игоревич	МГУ, Москва	Направленный дизайн комплексов европия и иттербия для OLED
9.	Колыбалов Дмитрий Сергеевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Формамидинатные, триазенидные и бис-амидные комплексы Ln(III) с редокс-активными лигандами: синтез и исследование реакционной способности
10.	Конохова Анастасия Юрьевна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Синтез гетерометаллических сульфидных комплексов V-Ln (Yb, Sm, Tm)
11.	Коротаев Евгений Владимирович	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Термоэлектрические свойства дисульфида меди-хрома, допированного лантаном и церием
12.	Коротеев Павел Сергеевич	ИМХ РАН, Н. Новгород	Новые 3d-3d'-4f-комплексы на основе металлоорганических лигандов
13.	Кузнецов Артем Борисович	ИГМ СО РАН, Новосибирск	Полиморфизм и оптические свойства кристаллов $SmSc_3(BO_3)_4$
14.	Миронова Ольга Александровна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Изучение люминесцентных свойств $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов
15.	Перевалов Тимофей Викторович	ИФП СО РАН, Новосибирск	Электронная структура вакансий кислорода в кубических фазах системы $HfO_2-Sm_2O_3$ : <i>ab initio</i> моделирование
16.	Помелова Татьяна Александровна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Сложные сульфиды лантаноидов состава $ALn_2CuS_6$ (A = K, Cs, Ln = La-Sm)
17.	Рыбин Сергей Васильевич	ОАО Электонд, Сарапул	Влияние микродобавок Sc на свойства алюминиевой фольги и конденсаторов на ее основе
18.	Савков Борис Юрьевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Халькогенидные комплексы лантаноидов как синтетические аналоги синтонов « $Q_x^{2-}$ »

19.	Симонова Екатерина Александровна	ИГМ СО РАН, Новосибирск	Перспективные материалы для фотоники на основе кристаллов сложных фторидоборатов $Li_{1-3x}R_xBa_{12}(BO_3)_7F_4$ (R – Pr, Nd, Sm, Tb)
20.	Синица Дмитрий Константинович	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Разнообразие структур полядерных комплексов лантаноидов (Sm, Eu, Yb) с редокс-активным фенантренхиноновым лигандом
21.	Смирнова Ксения Сергеевна	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Комплексы лантанидов с производным $\beta$ -енаминдиона: структурные особенности и люминесцентные свойства
22.	Соколов Владимир Васильевич	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Переработка ильменитового концентрата Ордынских песков с концентрированием редкоземельных элементов
23.	Трифонов Вячеслав Александрович	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Система $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$ : исследование растворимости, процесса испарения и рост кристаллов
24.	Трофимова Олеся Юрьевна	ИМХ РАН, Н. Новгород	Металл-органические координационные полимеры лантана на основе ди-гидрокси-пара-хинонов и терефталевой кислоты
25.	Фомина Ирина Георгиевна	ИОНХ РАН, Москва	Влияние природы металлоцентра на характер фазовых переходов 1 рода биядерных карбоксилатов лантаноидов
26.	Фомина Ирина Георгиевна	ИОНХ РАН, Москва	Детонационные наноалмазы, функционализированные ионами европия через поверхностные карбоксилатные группы
27.	Христолюбов Дмитрий Олегович	ИМХ РАН, Н. Новгород	Смешанно-алкильные комплексы $Ln^{+3}$ с тридентатным дифенилметанидным лигандом
28.	Целых Любовь Олеговна	МГУ, Москва	Материалы для люминесцентной термометрии на основе гетерометаллических карбоксилатов лантанидов
29.	Черкасова Елизавета Викторовна	КТУ, Кемерово	Гекса(изотиоцианато)хроматные (III) комплексные соединения $Lu(III)$ с нейтральными органическими лигандами
30.	Ямбулатов Дмитрий Сергеевич	ИОНХ РАН, Москва	Гетерометаллические кобальт-лантаноидные системы с N-донорными лигандами, фосфинами и карбенами: синтез и магнитные свойства

# АНТОЛОГИЯ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

В.В. Бакакин

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

Антология (или “стихохимия”) РЗЭ – их отражение в стихах как своеобразная мера известности. В этом плане с ними произошла удивительная история. Все РЗЭ по свойствам – металлы, и некоторые из них не такие уж и редкие: так, церия в земной коре больше чем серебра, золота, ртути, вольфрама, платины! Их получают в промышленных масштабах и применяют во многих отраслях техники. Однако, они известны лишь специалистам и, не будучи “на слуху”, почти не востребованы “лириками”. Поэтому они очень редки у поэтов, как правило, случайно прельщенных их необычностью.

Впервые их – в ряду с другими – пафосно воспел Георгий Шенгели (1931 г.): *“Эрбий, Иттербий, Туллий, Стронций, Иридий, Ванадий, // Галлий, Германий, Лантан, Цезий, Ниобий, Теллур, – // Что за династия цезарей, вечных реакций основа! // Варвары смеют ее: Резерфорд, хаос, Эйнштейн!”*

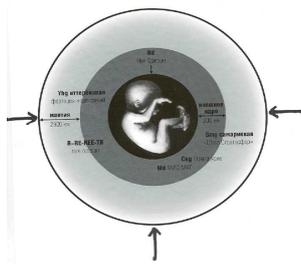
Семен Кирсанов (1950-е) описывает, как он “набрёл” на РЗЭ: *“В поисках рифмы на “небо” я набрёл в словаре на “нео” – “неофит”, “неолит”, “неодим”... Наверное, я не один, удивившийся этому “нео”. Неодим вывел Кирсанова на весь список РЗЭ. В поэме “Вершина” автор как герой-рудоискатель “выдает на гора” сразу три РЗЭ: “Воображение мне нашептало: // “Здесь – цель разведки!” // Крупинки серые лантана, церия...// Названья странные металлов редких – // лютеций, стронций...// Слова, звучащие подземно, дивно. // И мысль кипящая меня ошпарила: // радиоактивность!”*

Да, суть описанного, даже с поправкой, что это “сна кино цветное”, вызывает улыбку.

А вот – без комментариев – два контрастных примера “из разных времён”:

Лев Ошанин (1935 г.): *“Это хлынули тонны редчайших земель и металлов, // Тех, которых в столетье по грамму расходует мир”*. И В. Месяц (1995 г.) – о реалиях современного дикого капитализма: *“Я отвалю редкоземельных металлов, // мне – полсотни вагонов с водярой “Smirnoff”*.

**ВАСИЛИЙ  
АКСЁНОВ**  
РЕДКИЕЗЕМЛИ  
РОМАН



Авторский опус “Антология редкоземельных элементов” был размещён в Интернете на сайте АЛХИМИК. И неожиданно как реакция на него (с комплиментарной ссылкой на источник) в 2007 г. вышел роман Василия Аксёнова “Редкие земли” – о владении империей добычи *редких редкоземельных металлов* молодыми олигархами как *редкими людьми*. И – стихохимический триумф – в конце романа Аксёнов, проявляя поэтические склонности, в стихотворной форме описывает 16 РЗЭ! Работая в ироническом ключе, он – и это существенно для спора “физиков” и “лириков” – делает акцент на их полезности, на предметности

новых свойств редких металлов.

Вот несколько выборочных строк: *“Когда тебя назвали Церий, // Не знали, что преломить свет, // И в химии, как в мире целом, // Возникнет ультрафиолет”. <...> “Сквозь атмосферу жаждет Тербий // Усилить свой люминофор, // Как замечательность верлибра // Усиливает древний хор” .<...> “Там проявился хитрый Иттрий, // Сей тугоплавкий элемент. // Ракеты, что твои осётры, // Несут свои крутые бёдра // И возжигают страсть комет”*.

В докладе предполагается показать относительно полную “стихохимию” РЗЭ.

e-mail: bakakin@niic.nsc.ru

# SOME LANTHANIDES COMPLEXES IN THE QUEST TO MOLECULES BASED MAGNETIC MATERIALS

Dominique LUNEAU  
*Université Claude Bernard Lyon 1, France*

For long we have been interested to build molecule based magnetic materials by using complexes of lanthanide ions. This aims either at synthesizing polynuclear complexes that behave as Single-molecule magnets (SMMs) [1-5] or coordination polymers to behave as magnets [6].

In both cases, our strategy has been to use lanthanide ions to insteel anisotropy but in combination with 3d metal ions or with nitronyl nitroxide radicals. For example with Cu<sup>II</sup> as the 3d ion, this allowed the rational synthesis of [Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>Cu<sup>II</sup><sub>6</sub>] nonanuclear complexes (Figure 1) that in the case of Dy<sup>III</sup> showed a SMM behaviour with a high anisotropy barrier (U = 25 K). With nitronyl nitroxide radical we were able to coordinate 4 radical around one lanthanide ions which allow the building of 3D metal-radical coordination polymers.

In this paper, some of these results will be presented and discussed along with novel prospective.

[1] C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J-F. Jacquot, D. Luneau. *Angew. Chem. Int. Ed* **2006**, *45*, 4659-4662.

[2] S. Petit, G. Pilet, D. Luneau, L. F. Chibotaru, L. Ungur *Dalton Trans.*, **2007**, 4582-4588.

[3] A. Borta, E. Jeanneau, Y. Chumakov, D. Luneau, L. Ungur, L. Chibotaru, W. Wernsdorfer *New. J. Chem.* **2011**, *35*, 1270 - 1279O.

[4] Iasco, G. Novitchi, E. Jeanneau, W. Wernsdorfer, D. Luneau *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7373–73

[5] G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V. Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 1169–1176

[6] C. Lescop, D. Luneau, P. Rey, G. Bussière, C. Reber *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5566-5574.

**Acknowledgements :** The author thank financial supports through France-Russia collaborative research programs (PRC) CNRS/RFBR (2017-2019) and the Affiliate Program of Hubert Curien - A.N. Kolmogorov (Identifier RFMEFI61619X0116).

**e-mail:** luneau@univ-lyon1.fr

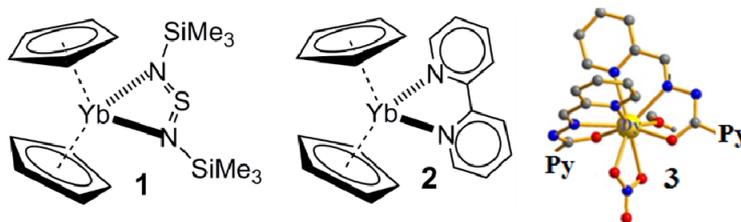
# КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ МАГНИТНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н.П. Грицан,<sup>a</sup> Е.А. Притчина,<sup>a</sup> Е.М. Кадиленко,<sup>a</sup> М.А. Кискин<sup>b</sup>

а) *Институт химической кинетики и горения СО РАН и Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Российская Федерация*

б) *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, 119334 Москва, Российская Федерация*

Комплексы лантаноидов характеризуются значительными магнитными моментами, существенной анизотропией магнитных свойств и медленной релаксацией намагниченности, что делает их наиболее перспективными компонентами молекулярных магнитных материалов. Понимание электронной структуры и свойств комплексов лантаноидов требует использования как большого набора экспериментальных методов, так и сравнения их результаты с результатами квантовохимических расчетов. В последние годы квантовохимические методы высокого уровня успешно используются для анализа магнитных свойств одномолекулярных магнитов, в том числе на основе лантаноидов. Однако наиболее сложными объектами для вычислительной химии являются комплексы лантаноидов с парамагнитными и редокс-активными лигандами, которые также очень перспективны для приложений.



**Рис. 1.** Химические структуры комплексов Yb и Dy, магнитные свойства которых исследованы в работе.

В докладе будут представлены и обсуждены подходы к расчету магнитных свойств реальных комплексов лантаноидов с использованием высокоуровневых методов DKH2-SA-CASSCF/CASPT2/SO-RASSI с учетом спин-орбитального взаимодействия вне рамок теории возмущения. Возможности этого подхода будут проиллюстрированы и проанализированы на примере расчетов магнитных свойств комплексов иттербоцена с редокс-активными неинноцентными лигандами (1, 2, Рис. 1), а также магнитных и релаксационных свойств серии комплексов диспрозия, проявляющих свойства одно-молекулярных магнитов (3, Рис. 1). Результаты расчетов будут сопоставлены с экспериментальными данными по температурным зависимостям магнитной восприимчивости и времен релаксации намагниченности.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект 16-13-10155).

**e-mail:** gritsan@kinetics.nsc.ru

# КОМПЛЕКСЫ s-, p- И f-ЭЛЕМЕНТОВ С «ГИГАНТСКИМ» АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОМ

М.В. Москалев, Д.А. Лукина, А.А. Скатова, Д.А. Разборов, А.А. Базанов, В.Г. Соколов, Н.Л. Базякина, И.Л. Федюшкин  
*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия*

Комплексообразование между органическими соединениями и ионами металлов может привести к появлению веществ, обладающих фантастическими физико-химическими свойствами. Огромное число известных органических веществ делает химию металл-органических соединений неисчерпаемой. Два основных фактора органического лиганда – стерический и электронный – определяют свойства центрального атома в металл-органическом соединении. В данной работе мы демонстрируем необычные типы координации и состояния окисления металлов, обусловленные присутствием объемного аценафтен-1,2-диимина, Ar<sup>BIG</sup>-bian (Рис. 1).

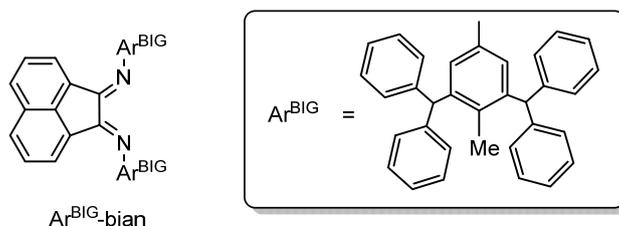


Рис. 1

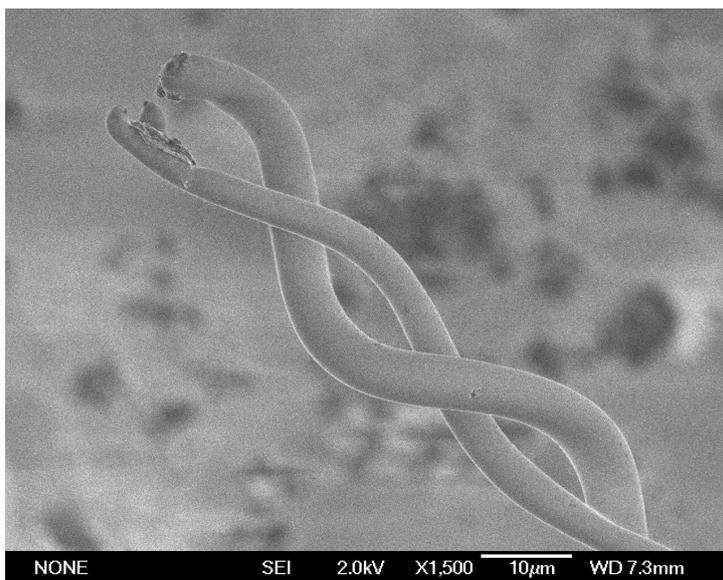
**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ 19-03-00740\_a и РФФИ 18-33-20205 мол\_a\_вед.  
**e-mail:** igorfed@iomc.ras.ru

## СПИРАЛЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Р.Е. Николаев, В.С. Суляева, А.В. Алексеева

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

При испарении сульфида олова (SnS) из высокотемпературного раствора Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-SnS в графитовом тигле было обнаружено образование спиралевидных кристаллов  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> микронных размеров. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что такие кристаллы имеют монокристаллическое строение, и растут вдоль направления [100]. Анализ литературных данных [1] позволил установить, что образование спиралевидных кристаллов является результатом роста осевой винтовой дислокации. Дополнительным необходимым условием роста спиралевидных кристаллов является наличие гетерогенной границы, в нашем случае – графитовая частица – растущий кристалл. В ходе исследования было установлено, что спиралевидные кристаллы также могут быть получены при проведении отжига кристалла с нанесенными на его поверхность графитовыми частицами в парах сульфида олова. В докладе обсуждается возможный механизм образования спиралевидных кристаллов  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



**Рис. 1.** Микрофотография спиралевидных кристаллов  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с графитовыми частицами на вершинках.

[1] W. W. Webb. *J. Appl. Phys.* 1965, V. 36, P. 214.

**Благодарности:** Авторы приносят благодарность к.х.н. Поляковой Е.В. за проведение химического анализа образцов, д.х.н. Васильевой И.Г., д.ф.-м.н. Борису С.В., проф. Hirai и Dr. Kuziуа за проявленный интерес к работе и обсуждение экспериментальных результатов.

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

# КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЛКОКСИАМИНАМИ

Е.В. Третьяков,<sup>a</sup> С.И. Живетьева,<sup>a</sup> Е.Г. Багрянская,<sup>a</sup> М.В. Еделева,<sup>a</sup> И.Ю. Багрянская,<sup>a</sup>  
Д.А. Пархоменко,<sup>a</sup> Gérard Audran,<sup>b</sup> Sylvain R.A. Marque<sup>b</sup>

a) Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9.

b) Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, UMR 7273, case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

Разработан способ получения Tb(hfac)<sub>3</sub> и его комплексов с алкоксиаминами ряда SG1 и 3-имидазолина, применяемыми в качестве инициаторов контролируемой радикальной полимеризации. Установлена молекулярная и кристаллическая структура комплексов, исследовано влияния способа координации алкоксиаминов на скорость их гомолиза. Показано, что координация нитроксильной части алкоксиаминов обуславливает существенный рост энергии активации гомолиза связи C–ON, до 13 кДж/моль, что вызывает 54-кратное уменьшение соответствующей константы скорости. С использованием спектроскопии <sup>31</sup>P ЯМР установлено, что регенерация свободного алкоксиамина легко достигается добавлением к комплексу эквивалента 4,4'-ди-*трет*-бутилпиридина. Таким образом, открыт принципиально новый способ стабилизации инициаторов радикальной полимеризации для их выделения, хранения и транспортировки, которые могут быть активированы *in situ* в полимеризуемом мономере.

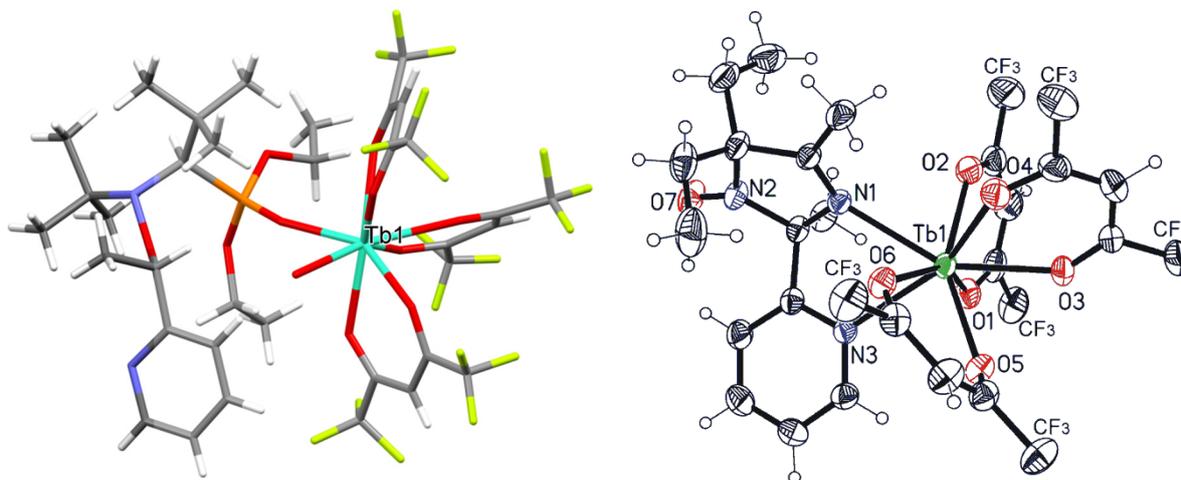


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов Tb(hfac)<sub>3</sub> с алкоксиаминами.

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках проекта РНФ «Алкоксиамины с контролируемой реакционной способностью – новая платформа для разработки лекарственных препаратов, средств диагностики заболеваний и создания современных полимерных материалов». Номер проекта: 15-13-20020.

e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

# КОМПЛЕКСЫ V<sup>IV</sup>-Ln<sup>III</sup> С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ: УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Е.С. Бажина,<sup>a</sup> М.А. Кискин,<sup>a</sup> А.А. Корлюков,<sup>b</sup> Ю.К. Воронина,<sup>a</sup> М.А. Шмелев,<sup>a</sup>  
К.А. Бабешкин,<sup>a</sup> Н.Н. Ефимов,<sup>a</sup> А.А. Сидоров,<sup>a</sup> И.Л. Еременко<sup>a,b</sup>

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

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

Синтез и исследование гетерометаллических координационных соединений, образованных высоко анизотропными ионами 4f-элементов и парамагнитными ионами 3d-металлов, привлекают особое внимание химиков-синтетиков, физиков, материаловедов и теоретиков, в первую очередь, благодаря возможности получения новых веществ, относящихся к классу молекулярных магнетиков (SMM). Способность этих соединений сохранять намагниченность ниже определенной температуры определяет их потенциальное применение для создания устройств хранения данных высокой плотности, квантовых компьютеров и молекулярной спинтроники [1]. Несмотря на интенсивные исследования, ведущиеся в этой области последние два десятилетия, до сих пор не было получено V<sup>IV</sup>-Ln<sup>III</sup> соединений, для которых наблюдалась бы медленная релаксация намагниченности.

В данной работе показана возможность использования бисхелатных анионных блоков [VO(cbdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> (где cbdc<sup>2-</sup> – дианион циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты), образующихся при взаимодействии VOSO<sub>4</sub> с M<sub>2</sub>cbdc (M = Na, K, Rb, Cs) в водном растворе, для конструирования гетерометаллических V<sup>IV</sup>-Ln<sup>III</sup> соединений с ионами лантанидов(III). Путем варьирования природы иона Ln<sup>III</sup> и щелочного металла были получены пять структурных типов гетерометаллических соединений: **(I)** – координационные 1D-полимеры {[Ln(VO)(cbdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>]<sup>1/2</sup>[VO(cbdc)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (Ln = La – Pr, Nd), **(II)** – 3D-полимеры {[KLn(VO)<sub>2</sub>(cbdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3.5</sup>H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Ln = La – Ho) и {[RbLn(VO)<sub>2</sub>(cbdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>2.5</sup>H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (Ln = Ce – Er, Y), **(III)** – молекулярные комплексы {[KLn(VO)<sub>2</sub>(cbdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>]<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub> (Ln = Y, Er – Lu), **(IV)** – 1D-полимеры [NaLn(VO)(cbdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (Ln = Sm – Lu, Y), **(V)** – молекулярные комплексы {[CsLn(VO)<sub>2</sub>(cbdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>]<sup>5</sup>H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub> (Ln = Ce – Er, Y).

Большинство полученных соединений были исследованы методами dc- и ac-магнитометрии. Установлено, что комплексы Dy<sup>III</sup>-V<sup>IV</sup> (**IV** типа), Yb<sup>III</sup>-V<sup>IV</sup> (**III** и **IV** типа), Ho<sup>III</sup>-V<sup>IV</sup> (**III** и **V** типа) проявляют свойства молекулярных магнетиков (Δ<sub>eff</sub>/k<sub>B</sub> = 48, 26 и 56, 13 и 7 К, соответственно).

[1] A. Dey, J Acharya, and V. Chandrasekhar, *Chem. Asian J.*, 2019, **14**, 4433-4453.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10181)  
**e-mail:** evgenia-vo@mail.ru

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Е.Н. Зорина-Тихонова, Е.А. Тюкачева, А.К. Матюхина, М.А. Кискин, К.А. Бабешкин,  
Н.Н. Ефимов, И.Л. Еременко  
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Молекулы координационных соединений, образующие высокоспиновые системы с большим расщеплением в нулевом поле, при низких температурах способны сохранять остаточную намагниченность [1,2]. Высокая магнитная анизотропия, характерная для некоторых ионов редкоземельных элементов, и возникающая в сочетании эффектов спин-орбитального взаимодействия и структурного искажения, снижающего симметрию, обуславливает увеличение высоты энергетического барьера, что способствует более длительной релаксации намагниченности и представляется перспективным для создания устройств памяти со сверхплотной емкостью [2]. Мономолекулярные магниты находят применение в спинтронике и в квантовых компьютерах, где в качестве логических кубитов используется направление магнитного момента электрона в конкретной квантовой точке [3,4].

В представленной работе обсуждается серия соединений лантанидов с N-((пиридин-2-ил)метил)пиридин-4-карбогидразидом ( $HL^1$ ) и N-(3,5-дитретбутил-2-гидроксибензилиден)изоникотиногидразидом ( $H_2L^2$ ). Для обоих лигандов состав и строение продуктов реакции с ионами металлов определяется природой исходной соли, соотношением реагентов и используемыми растворителями. В случае  $HL^1$  была получена серия моноядерных соединений общей формулой  $[Ln^{III}(H_2O)(MeOH)(NO_3)_2(L^1)]$ ,  $[Ln^{III}(MeOH)(NO_3)(L^1)_2] \cdot MeOH$ ,  $[Ln^{III}(MeOH)(NO_3)(L^1)_2] \cdot MeCN$  ( $Ln^{III} = Gd-Yb$ ). А для  $H_2L^2$  наблюдается образование как моноядерных соединений  $[Ln^{III}(HL^2)_2(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ , так и 1D-полимеров  $[Ln^{III}(HL^2)(L^2)(MeOH)]_n (MeOH)_2 (MeCN)_3$  (где  $Ln^{III} = Gd, Tb$  или  $Dy$ ).

Для полученных соединений были исследованы магнитные свойства в температурном интервале 2-300 К и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости было показано, что комплексы  $Dy^{III}$ , некоторые комплексы  $Tb^{III}$ ,  $Er^{III}$ ,  $Yb^{III}$ ,  $Gd^{III}$  являются представителем моноионных магнитов.

- [1] *H.L.C. Feltham, S. Brooker // Coord. Chem. Rev., 2014, 276, 1;*
- [2] *L. Bogani, W. Wernsdorfer // Nat. Mater., 2008, 7, 179;*
- [3] *M.N. Leuenberger, P. Loss // Nature, 2011, 410, 789;*
- [4] *G. Aromi // Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 537.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (16-13-10537).  
**e-mail:** kamphor@mail.ru

# СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ИХ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА: ОПТИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ

В.В. Баковец<sup>а</sup>, А.В. Сотников<sup>а</sup>, М. Ohta<sup>б</sup>

*а) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, 630090  
г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3*

*б) Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan*

Одним из перспективных классов функциональных материалов являются материалы на основе соединений  $(LnS)_{1+u}TS_2$  ( $T = Ti, V, Cr, Nb, Ta$ ), структура которых образована двумя несоизмеримыми по одной из осей подрешеткам. В настоящей работе основное внимание уделено исследованию реальной структуры подобных соединений на примере  $(Gd_xDy_{1-x}S)_z(NbS_2)_m$ , подрешетка которой  $(LnS)$  представлена твердыми растворами  $(Gd_xDy_{1-x}S)$ , что создает возможность варьировать функциональные свойства материала с целью их оптимизации, в частности, оптических, магнитных и термоэлектрических характеристик.

Исследование реальной структуры материалов проведены методами: РФА, SEM и HRTEM микроскопиями, EXAFS и КРС спектроскопиями, магнитной восприимчивости по схеме Фарадея и спектроскопией диффузного оптического отражения. Это позволило описать ранее не известные особенности формирования неупорядоченного твердого раствора  $(Gd_xDy_{1-x}S)$  в двух атомных слоях подрешетки типа  $[NaCl]$  в слоистых несоизмеримых соединениях. Причем, катионы  $Gd^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  занимают две позиции каждый, координационные числа их имеют по два значения и наименьшая длина связи образуется между ионами  $Dy^{3+}$  и  $S^{2+}$  би-слоя  $[NbS_2]$ . Показано, что функциональные свойства материалов изменяются при вариации состава твердого раствора и при  $x = 0.1-0.2$  проявляется аномальное отклонение изменения этих свойств от монотонного: средняя область когерентного рассеяния X-Ray (размер кристаллитов) увеличивается до 170 нм, температура Кюри магнитного перехода изменяется от -4 до +2К, оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с 2.37 до 2.32 эВ, термоэлектрическая добротность  $ZT$  падает до 0.07. Максимальное значение  $ZT = 0.13$  достигается при  $x = 0.5$  при 873 К. Указанные изменения коррелируют с изменением деформаций кристаллической решетки. Установлено, что в керамических образцах слоистых соединений, полученных под одноосным давлением, слои подрешеток располагаются предпочтительно перпендикулярно направлению приложенного давления, что определяет особенности расположения кристаллитов в наноструктуре и создает анизотропию функциональных свойств.

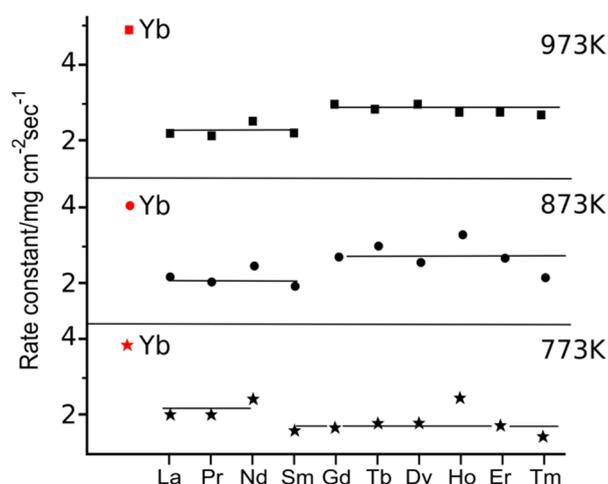
**Благодарности:** Исследование поддержано Министерством науки и образования РФ.  
**e-mail:** becambe@niic.nsc.ru

# РОЛЬ La-Lu ДОБАВОК В ФОРМИРОВАНИИ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ КОМПАКТОВ

И.Г. Васильева

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

Высокая скорость сублимации  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  при рабочих температурах является критическим ограничением этого перспективного термоэлектрического материала для применения в космической энергетике. В поисках способа подавления сублимации через создание защитной воздушно-окисленной окалины на поверхности компакта, изотермическая термогравиметрическая процедура в контролируемых условиях была реализована и изучена способность к окислению  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  после легирования его трехвалентными редкоземельными элементами (RE). Серия керамических компактов состава  $\text{Yb}_{14-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$  с RE = La - Lu (кроме Ce и Eu) и с  $x = 0.1, 0.3$  и  $0.4$ , с низким и предельным по растворимости РЗЭ содержанием, была приготовлена и изученные термогравиметрические кривые представлены в виде временных функций прогрессивно возрастающей массы компактов в сухом воздухе при температурах 773, 873, 973 К из которых рассчитаны кинетические и энергетические характеристики процесса окисления для всей серии изоструктурных  $\text{Yb}_{14-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$  твердых растворов, Рис.1. Изменения кривых окисления рассмотрены в контексте классической теории Вагнера, а общее кинетическое описание процесса сделано на основе параболической модели. Для всех этих соединений кинетика окисления описана параболическим законом, где твердотельная диффузия контролирует реакцию формирования плотного поверхностного образования из смеси оксида Yb и оксида RE. Проведенное термоаналитическое исследование всего ряда изоструктурных соединений  $\text{Yb}_{14-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$  позволило по-новому представить механизм окисления компактов и оценить положительную роль добавок RE в образовании барьерного слоя.



**Рис.1.** Эффект изменения скорости окисления  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  (красные точки) за счет RE добавок

e-mail: kamarz@niic.nsc.ru

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ДЕКАГИДРАТОВ ОКСАЛАТОВ $M_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ ( $M = R_3E$ )

П.А. Грибов<sup>а</sup>, А.А. Матвиенко<sup>а</sup>, Б.А. Захаров<sup>б</sup>, Д.В. Масленников<sup>а</sup>, С.А. Чижик<sup>а</sup>,  
А.А. Сидельников<sup>а</sup>

*а) ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128*

*б) ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, Россия, 630090*

Механизм структурного превращения при твердофазной химической реакции с твердым продуктом определяет важнейшие характеристики процесса, такие как структура продукта реакции, морфология частиц продукта, ориентационные соответствия между продуктом и реагентом, и оказывает существенное влияние на кинетику реакции.

Целью настоящей работы было детальное изучение структурных превращений при термическом разложении, в частности при дегидратации, ряда изоструктурных декагидратов оксалатов R<sub>3</sub>E и исследование влияния условий реакции на структуру и морфологию продукта.

Было установлено, что на первой стадии дегидратации образуются гексагидраты оксалатов. В зависимости от условий дегидратации структура и форма выделений гексагидратов могут отличаться. Структуры исходных декагидратов и полученных гексагидратов были определены. Также было обнаружено, что структурные превращения при дегидратации имеют сдвиговый (мартенситный) характер, признаком чего является изменение формы исходного кристалла декагидрата при превращении. В рамках феноменологической теории мартенситных фазовых превращений были предложены механизмы структурной стадии. Были определены ориентационные соответствия между фазами, плоскости и направления однородной сдвиговой деформации, перемещающей атомы из позиций исходной структуры в позиции конечной. Было показано, что форма выделений гексагидратов находится в соответствии с деформацией структуры. Кроме того, удалось проследить влияние механических напряжений на скорость роста фазы гексагидрата, и было показано, что внесение дефектов различной природы в исходную структуру меняет структурно-морфологический тип превращения.

**Благодарности:** Данное исследование проводилось в рамках государственного задания в ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0020).

**e-mail:** gribov\_paviel@mail.ru

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКО- НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЗМ

Li Hongda<sup>a</sup>, С.А. Сосновский<sup>б</sup>, В.И. Сачков<sup>б</sup>, Т.Д. Малиновская<sup>б</sup>, Yu Xiaolin<sup>в</sup>

*a) Shenyang Ligong University*

*б) Томский государственный университет*

*в) Томский политехнический университет*

Широкое распространение для синтеза порошковых материалов на основе РЗМ получил способ плазмохимического синтеза, который позволяют формировать высокодисперсные материалы высокой чистоты, необходимого состава с равномерным распределением компонентов. Плазмохимический способ позволяет осуществить максимально быстрый синтез РЗМ ( $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  с). Наиболее общей основой процессов, идущих в плазменных аппаратах, является термодинамический анализ. В качестве исходных материалов при получении порошков оксидов РЗМ применяли водно-солевые растворы церия и иттрия, с добавлением циркония и титана. В результате электронно-микроскопических исследований полученных оксидов, на основе РЗМ, установлено, что основными морфологическими составляющими порошков являются поликристаллические пустотелые сферы. Средние размеры сфер составляют 0,77 мкм, зерен в них - 31 нм.

В современной микро- и нанoeлектронике одним из перспективных методов нанесения тонких плёнок на подложки является магнетронное напыление, в котором в качестве источника материала плёнки используются керамические мишени, изготовленные из дисперсных оксидов РЗМ. В связи с этим исследование влияния количественного состава мишеней и условий их магнетронного распыления на фазовый состав получаемых плёнок представляет практический интерес. Проведено термодинамическое исследование плазмохимических процессов в магнетроне при распылении мишеней, состоящих из оксидов диспрозия и индия, которое позволило выяснить принципиальную возможность образования при заданных условиях тех или иных количеств образуемых химических соединений  $Dy_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $DyInO_3$ .

Для проведения термодинамического анализа использованы универсальные программные комплексы TERRA и FAKIR.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект №. 10.3031.2017 / 4.6 и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

**e-mail:** ssa777@mail.ru

# RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se (RE=Y, Gd) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.С. Тарасенко<sup>а</sup>, Ж.К. Оразов<sup>б</sup>, В.В. Малютина-Бронская<sup>в</sup>

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

б) Новосибирский государственный университет

в) ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Беларусь

Люминофоры на основе оксидов и оксисульфидов бесцветных ионов РЗЭ – Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>, активированные ионами Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, широко используются в качестве люминофоров для видеодисплеев [1]. Оксоселениды РЗЭ, до начала нашей работы не изучались как оптические материалы. Наличие в структуре более тяжелого атома селена (по сравнению с кислородом и серой) делает эти материалы перспективными для детектирования высокоэнергетического излучения, т.к. тяжелые атомы повышают коэффициент ослабления.

В данной работе приводятся результаты исследования оптических свойств оксоселенидов Y<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>, активированные ионами других РЗЭ. Соединения RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se были получены по новой методике синтеза, разработанной в нашей лаборатории [2]. Для матриц определили величины запрещенной зоны, которые составили 3,2эВ для Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se и 3.2эВ для Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se. Исследовали фотолюминесцентные свойства для ряда образцов с ионами-активаторами (Ce-Nd, Sm, Eu, Tb - Yb). Образцы имеют свечение, характерное для трехвалентных ионов лантанидов.

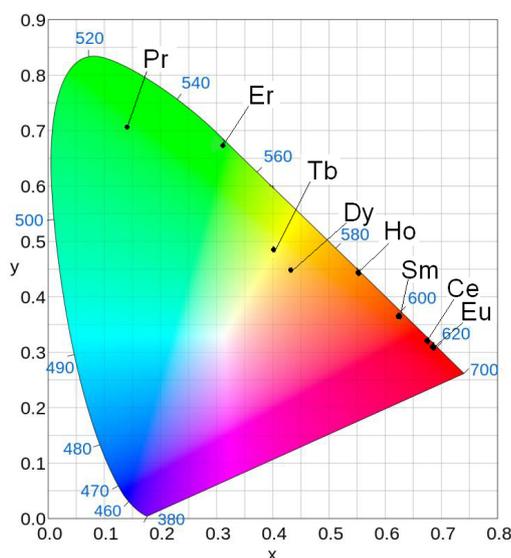


Рис. 1. Цветовая диаграмма (CIE 1931) с обозначением цветов для Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se:RE

[1] Shionoya S., Yen W. M., Yamamoto H. Phosphor Handbook. – CRC Press, 2006. – 944 p.

[2] M.S. Tarasenko, A.S. Kiryakov, A.A. Ryadun, N.V. et al. // Mater. Today Comm. 2019, V. 21, 100665

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований

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

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ НА ПОДЛОЖКАХ Si

С.В. Белая, В.В. Баковец, М.И. Рахманова, И.В. Корольков, И.П. Асанов,  
Е.А. Максимовский, В.Р. Шаяпов  
Институт неорганической химии СО РАН

Оксиды гадолиния и иттрия, легированные ионами РЗЭ, используют в практике создания осветителей, люминесцентных экранов, цветных световых меток и фотопреобразователей в видимую область света. С-фаза (кубическая модификация)  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  имеет более высокую интенсивность ФЛ, чем  $SrY_2O_7:Eu^{3+}$ , однако использование матрицы твердых растворов  $Sr-(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$  представляется более перспективным, поскольку  $Gd_2O_3$  при контакте с воздухом больше подвержен образованию карбонатов, что снижает эффективность ФЛ. Помимо структуры (электронной природы) матрицы на интенсивность люминесценции влияет, прежде всего, кристаллическое состояние материала: степень кристалличности, однородность размера зерен, локальная дефектность решетки. Одним из способов улучшить кристаллическое состояние является термическая обработка материала.

Пленки состава  $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$  (11-23 мол.%),  $x=0 \div 1$ , получены методом химического осаждения из паров комплексных соединений Y, Gd, Eu (III) на подложках Si, затем отожжены на воздухе при 900 и 1200 °С. В пленках (толщиной 130-150 нм), отожженных при 900°С, наряду с высококристаллической С-фазой начинает кристаллизоваться приграничный слой  $SiO_2$ , а также примесь моноклинной В-фазы. На дифрактограммах пленок, отожженных при 1200°С, помимо этих фаз присутствуют заметные рефлексы, принадлежащие силикатам. Наличие силикатов в пленках, отожженных при 1200°С, подтверждено методом РФЭС. Интегральная интенсивность свечения ФЛ пленок после отжига при 1200 °С, становится заметно выше, чем образцов, отожженных при 900°С, кроме пленки состава  $Gd_{0.89}Eu_{0.11}$ . Полученные ФЛ характеристики сравниваются с порошками состава  $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$  (14 мол.%),  $x = 0 \div 1$ , также отожженных при этих температурах. Цветность образцов находится в красно-оранжевой области (рис.1). Обсуждается причина формирования различных фаз в пленках и взаимосвязь фазового состава, интенсивности ФЛ и цветности пленок.

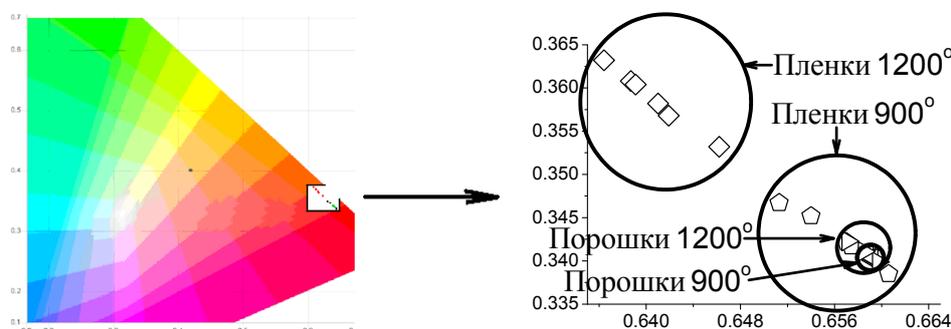


Рис. 1. Координаты цветности на диаграмме CIE пленок и порошков состава  $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ .

**Благодарности:** Исследование поддержано Министерством науки и образования РФ.  
**e-mail:** sveta@niic.nsc.ru

# КОМПЛЕКСЫ f-ЭЛЕМЕНТОВ В ДИЗАЙНЕ МУЛЬТИХРОМНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭМИТТЕРОВ

Е.В. Грачева

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет*

С практической точки зрения, молекулы с многополосной люминесценцией представляют существенный интерес для создания мономолекулярных органических оптоэлектронных устройств, таких как белые электролюминесцентные устройства или лазеры с широким спектром излучения. Таким образом, реализация мономолекулярного многополосного излучения является интересной задачей для молекулярного дизайна, а создание фотолюминесцентных соединений, способных демонстрировать несколько полос эмиссии, является более чем привлекательной темой исследований в современной координационной химии и молекулярной фотонике.

На сегодняшний день для решения этой задачи наиболее перспективным считается подход, который подразумевает связывание двух или более отдельных эмиссионных центров в одной молекуле с образованием так называемых диад. Каждый «строительный блок» такой молекулярной системы играет свою роль в результирующем излучении и может быть вовлечен во внутримолекулярную передачу энергии и/или обмен энергией между «блоками», гашение или выступать как независимый эмиттер. Использование комплексов Ln(III) в качестве одного из таких «блоков» имеет ряд неоспоримых преимуществ, главными из которых является предсказуемость цвета эмиссии и возможности обмена энергией второго «блока» с f-элементом.

В рамках доклада будет описана стратегия получения люминесцентных d-f диад, состоящих из «f-блока» бета-дикетонатного комплекса Ln(III) и «d-блока» комплекса переходного металла, который выступает в роли люминесцентного металлолиганда.

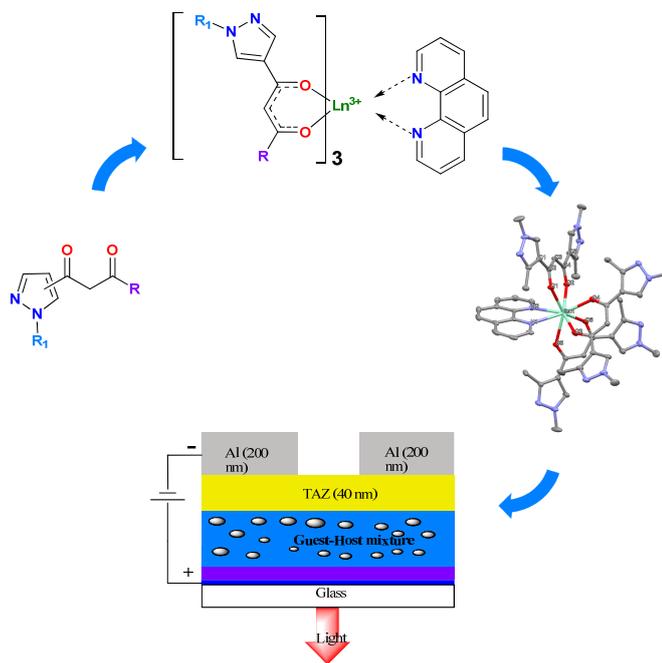
**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10064 с использованием ресурсов центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Автор выражает благодарность Проф. К. Яманочи (Prof. Kaoru Yamamoto, Токийский университет, Япония) за проведение фотофизических исследований.

**e-mail:** e.grachova@spbu.ru

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ДИКЕТОНАМИ – СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

И.В. Тайдаков, Ю.А. Белоусов, Е.А. Варакина, В.М. Коршунов  
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 119331, Москва, Ленинский пр-т, 53

Лиганды на основе 1,3-дикетонов, содержащие дополнительные гетероатомы, в особенности, атомы азота, представляют значительный интерес для получения координационных соединений лантаноидов. Наличие дополнительных координирующих центров позволяет получать не только мооядерные комплексы, но также полимерные структуры часто необычного строения. Кроме того, возможности легкой модификации заместителей в лиганде, включая модификацию гетероциклического фрагмента, делает эти лиганды очень удобными моделями для изучения влияния природы лигандного окружения на люминесцентные свойства таких соединений. В докладе будут рассмотрены новые результаты, полученные при изучении 1,3-дикетонов пиразольного ряда и родственных систем (пиразолонов, изоксазолонов). Будут рассмотрены особенности синтеза, молекулярной структуры и люминесцентных свойств таких координационных соединений в зависимости от строения лиганда и природы центрального иона.



**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 19-13-00272).

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

# ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С АРИЛСУЛЬФИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В.А. Ильичев,<sup>a</sup> Л.И. Силантьева,<sup>a</sup> А.Ф. Рогожин,<sup>a</sup> М.Н. Бочкарев<sup>a</sup>  
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*

Люминесцентные комплексы Ln(III) с органическими лигандами востребованы во многих технологиях и биомедицине. В большинстве случаев для создания таких комплексов используются лиганды  $\beta$ -дикетонатного и карбоксилатного типов, которые являются жесткими основаниями. Комплексы на основе лигандов арилсульфидного типа, в которых мягкоосновный лиганд связан с жестко-кислотным ионом лантаноида, исследованы в значительно более слабой степени. Вместе с тем, необычный характер связывания металла и лигандов в таких соединениях дает основания ожидать от них необычных люминесцентных свойств. С целью заполнения пробела нами были синтезированы и исследованы фотолюминесцентные (ФЛ) свойства комплексов лантаноидов с рядом арилсульфидных лигандов (рис. 1).

На примере комплексов с меркаптобензотиазолятными (mbt) лигандами нами было показано, что процесс сенсбилизации ФЛ Eu, Sm и Yb значительно отличается от классических систем. В нем решающую роль играют состояния с переносом заряда с лиганда на металл – LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer). В случае Eu и Sm эти состояния вызывают тушение, тогда как в случае Yb – разгорание ФЛ. Комплексы Gd с OSN и SSN лигандами (рис. 1) продемонстрировали редкую для подобных соединений фосфоресценцию при комнатной температуре. Её эффективность оказалась столь высокой, что на основе этих комплексов были созданы органические электрофосфоресцентные устройства яркостью свыше 1000 кд/м<sup>2</sup>. Благодаря низкой энергии колебаний связи C-S перфторированные арилсульфидные лиганды в значительно меньшей степени тушат ИК люминесценцию лантаноидов. С использованием перфторированного mbt<sup>F</sup> лиганда были получены комплексы Er, демонстрирующие кратное увеличение длительности эмиссии при 1530 нм по сравнению с перфторированными  $\beta$ -дикетонатными аналогами.

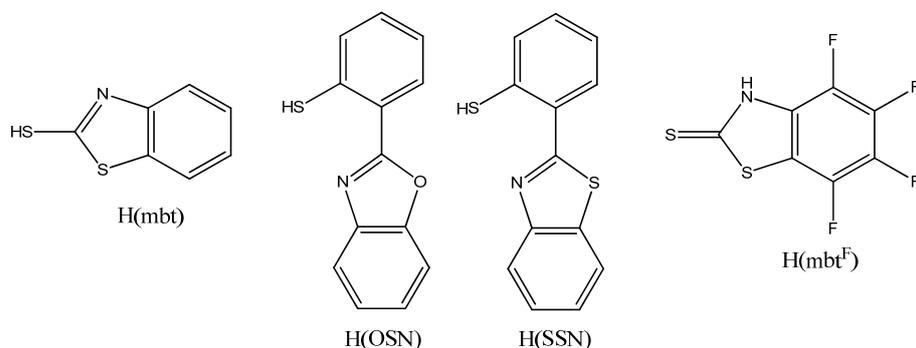


Рис. 1. Протонированные формы использованных в работе арилсульфидных лигандов.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-73-00219  
**e-mail:** ilichev@iomc.ras.ru

# СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АЗОЛПОЛИКАРБОКСИЛАТЫ РЗЭ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

Ю.А. Белоусов<sup>а,б</sup>, А.М. Лунёв<sup>а,б</sup>, В.Е. Гончаренко<sup>а</sup>, А.В. Сидорук<sup>а</sup>, И.В. Тайдаков<sup>б</sup>

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

б) ФИАН имени П.Н. Лебедева, отдел Люминесценции имени С.И. Вавилова

Люминесцентные сенсорные материалы – удобная и недорогая альтернатива сложным системам, предназначенным для детектирования различных аналитов. Хотя к настоящему времени большая часть работ в области люминесцентных сенсоров посвящена дизайну «switch on», или, чаще, «switch off»-материалов, они обладают рядом недостатков, которых лишены предлагаемые в настоящей работе ратиометрические сенсорные материалы. В последних сенсорным сигналом служит изменение соотношения интенсивностей люминесценции при двух различных длинах волн. В настоящей работе будет рассказано о ратиометрических сенсорах на основе азолполикарбоксилатов тербия и европия, предназначенных для детектирования воды в D<sub>2</sub>O и органических растворителях, а также для детектирования катионов металлов в воде и нитроароматических соединений в спирте.

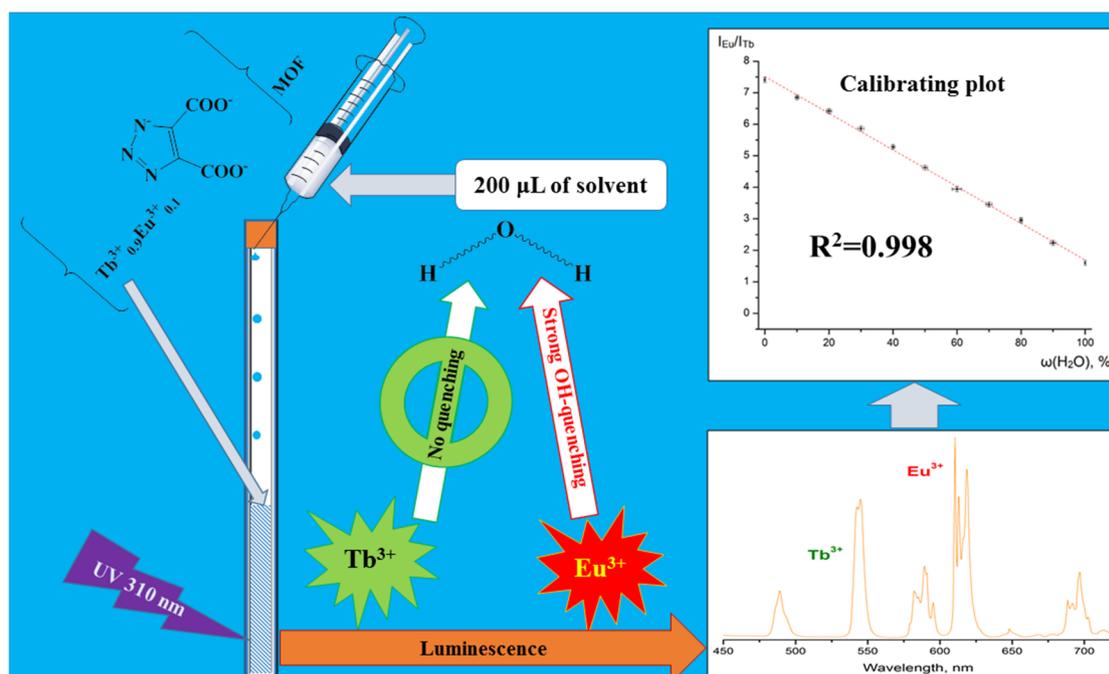


Рис. 1. Схема работы люминесцентного сенсора на основе материала [Tb<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(TDA)], предназначенного для определения воды в D<sub>2</sub>O, ацетонитриле и диоксане

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00263.

**e-mail:** Belousov@inorg.chem.msu.ru, belousov@gmail.com

# ПОИСК НОВЫХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Cd<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> КОМПЛЕКСОВ С КАРБОКСИЛАТ-АНИОНАМИ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Н.В. Гоголева,<sup>a</sup> М.А. Шмелев, Е.А. Вараксина,<sup>б,в</sup> М.А. Кискин,<sup>а</sup> А.А. Сидоров,<sup>а</sup>  
И.Л. Еременко<sup>а</sup>

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

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

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

Получение фотолюминесцентных материалов на основе комплексов переходных металлов с органическими лигандами является перспективным по причине высоких квантовых выходов [1], а также возможности контроля состава вещества за счет воспроизводимости и стехиометричности. Продемонстрировано, что в реакциях триметилацетатов (piv) Cd и Ln образуются полимеры [LnCd<sub>2</sub>(piv)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·nMeCN (Ln=Eu, Gd, Tb, Dy), при этом ввести в состав соединения N-донорный лиганд не удастся. Ароматические кислоты, бензойная, 3,5-ди-трет-бутилбензойная (benz), позволяют получать молекулярные комплексы с устойчивым металлоостовом общей формулы [LnCd<sub>2</sub>(benz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(L)<sub>2</sub>] (Ln=Eu, Gd, Tb; L=bpy, phen). В случае 2-фуранкарбоновой (Hfur) кислоты при варьировании природы хелатирующего N-донорного лиганда ядерность металлоостова может изменяться с образованием комплексов [GdCd<sub>2</sub>(fur)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(дипиридиламин)<sub>2</sub>] (1) и [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(fur)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2,2'-дипиридил)<sub>2</sub>] (2). Пентафторзамещенная же бензойная кислота образует полимеры [TbCd(pfb)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(phen)]<sub>n</sub>·nMeCN (3) и [TbCd(pfb)<sub>5</sub>(phen)]<sub>n</sub>. Обрыв полимерной цепи удастся осуществить только посредством повышения температуры синтеза с кристаллизацией в результате молекулярного комплекса [Tb<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(pfb)<sub>9</sub>(phen)<sub>2</sub>].

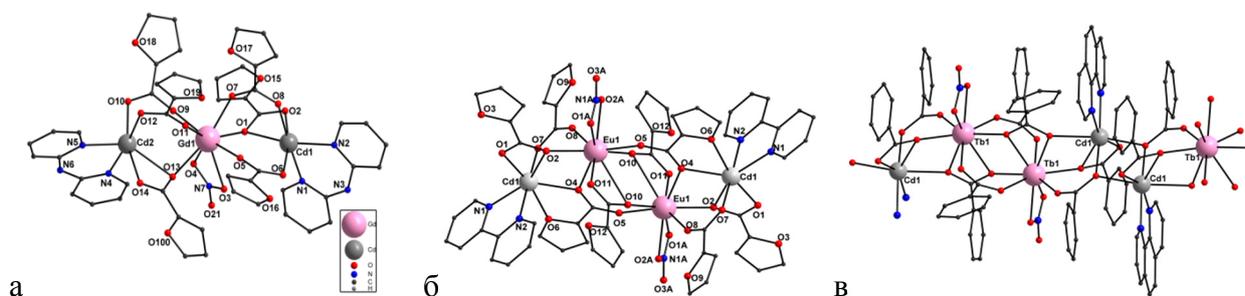


Рис. 1. Строение комплексов 1 (а), 2 (б), 3 (в) (атомы Н, F и сольватные молекулы не показаны).

Изучение фотолюминесценции синтезированных комплексов демонстрирует максимальную эффективность рfb-анионов в качестве антенн (квантовые выходы составляют до 62%, по сравнению с 43% и 24% для соединений с fur и benz).

[1] Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, Z.-L. Wang, J. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2336.

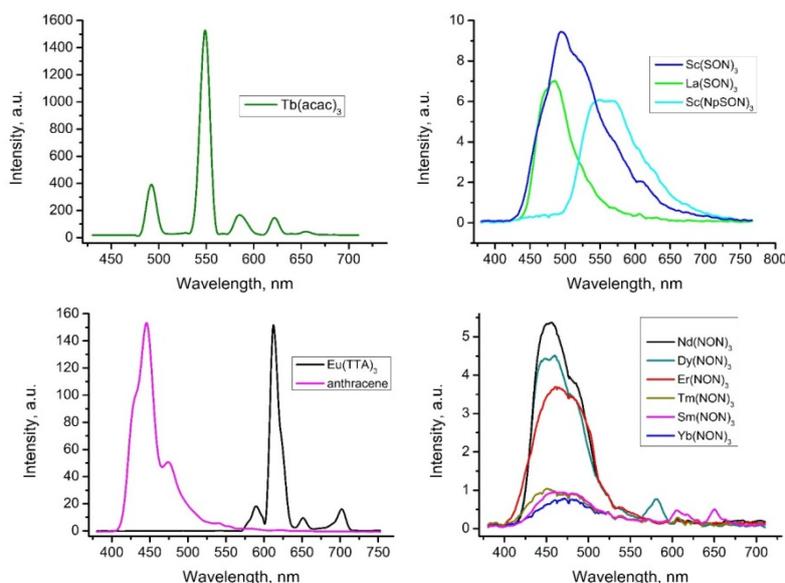
**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 16-13- 10537.

**e-mail:** gogolevanv@inbox.ru

# БЕТАЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Кукинов, Б.С. Каверин, Т.В.Балашова, М.Н. Бочкарев  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Люминесценция неорганических люминофоров при возбуждении рентгеновским и бета-излучением хорошо известна и используется при конструировании сцинтилляторов различных типов. В отличие от этого, радиолюминесценция металлоорганических комплексов, особенно производных лантаноидов, малоизучена. Поскольку работа с радиоактивными элементами, являющимися природными источниками  $\beta$ -излучения, требует специальных условий, нами использовалась катодолюминесценция в качестве модели беталюминесценции. Установлено, что комплексы Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm и Er с 2- (2-бензоимидазол-2-ил) фенолятным (NON), 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандионатным (ТТА) и 1,3-ацетилацетонатным (асас) лигандами проявляют интенсивную люминесценцию при возбуждении потоком электронов (рис. 1). В качестве источника электронов использовался электронный микроскоп. Энергия электронов составляла 100 кэВ, плотность потока электронов  $2,5 \text{ нА/см}^2$ .



**Рис. 1.** Спектры катодолюминесценции органо-лантаноидов и антрацена.

Для сравнения записан спектр стандартного стиниллятора - антрацена. Комплексы Eu и Tb показали интенсивность эмиссии, многократно превосходящую интенсивность свечения антрацена, что позволяет рассматривать их в качестве эффективных сенсорных материалов для детектирования ионизирующего излучения.

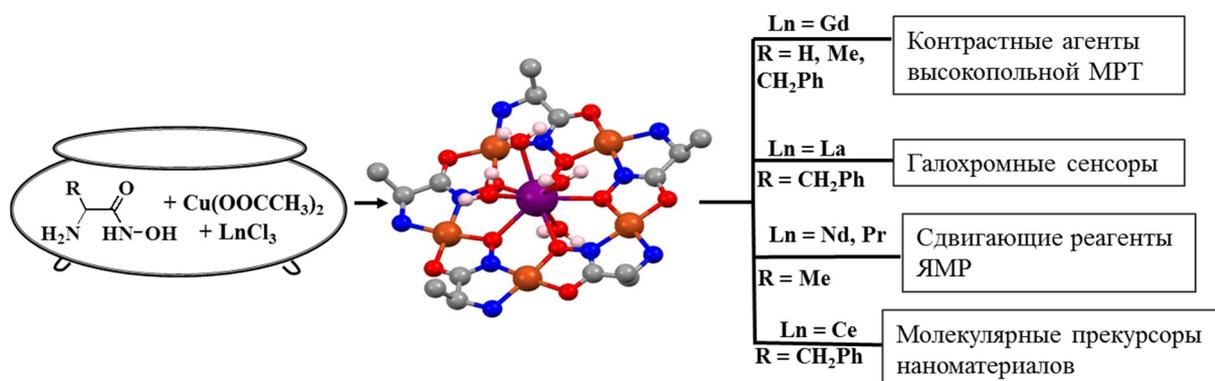
**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 18-13-00066).  
**e-mail:** kukinov@iomc.ras.ru

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.А. Каткова, Г.С. Забродина, О.А. Москвитина, Г.Ю. Жигулин, С.Ю. Кетков  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Гетерополиядерные металламикроциклические комплексы редкоземельных элементов представляют собой уникальный класс полиядерных 15-МС-5 соединений, основу которых составляет практически плоский циклический фрагмент, состоящий из пяти ионов Cu(II) и пяти аминоксидратных лигандов, и центральный ион лантаноида(III), координационно связанный с пятью атомами кислорода металламикроцикла. Отличительная особенность рассматриваемых соединений Ln(III)-Cu(II) на основе аминоксидратных кислот – многообразие получаемых структур в зависимости от R-заместителя и природы металла, которые можно использовать для создания новых функциональных материалов с комплексом полезных свойств.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию свойств новых водорастворимых полиядерных металламикроциклических комплексов редкоземельных элементов, представляющие интерес как с точки зрения фундаментальных исследований строения координационных соединений, так и в прикладном плане [1-5].



[1] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, M.S. Muravyeva, A.S. Shavyrin, E.V. Baranov, A.A. Khrapichev, S.Yu. Ketkov. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5202.

[2] M.A. Katkova, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2018**, 44, 284.

[3] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, E.V. Baranov, M.S. Muravyeva, E.A. Kluev, A.S. Shavyrin, G.Yu. Zhigulin, S.Yu. Ketkov. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, e4389.

[4] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, R.V. Rummyantsev, G.Yu. Zhigulin, S.Yu. Ketkov, K.A. Lyssenko, I.G. Fomina, I.L. Eremenko. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4328.

[5] M.A. Katkova, K.V. Kremlev, G.S. Zabrodina, R.V. Rummyantsev, A.P. Gazhulina, S.A. Gusev, S.Yu. Ketkov, I.G. Fomina, I.L. Eremenko. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1002.

**Благодарности:** DFT расчеты и анализ электронной плотности выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00356)

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

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ХАЛЬКОГЕНИДНЫМ 3d-4f ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ КОМПЛЕКСАМ

М.Ю. Афонин<sup>а</sup>, А.Ю. Конохова<sup>а,б</sup>, А.Г. Дёмкин<sup>а,б</sup>, Т.С. Сухих<sup>а,б</sup>, С.Н. Конченко<sup>а,б</sup>

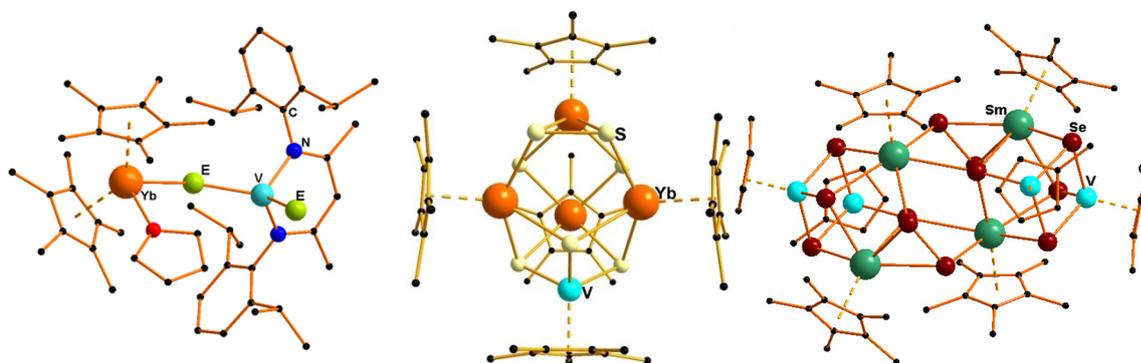
а) Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

б) Новосибирский государственный университет

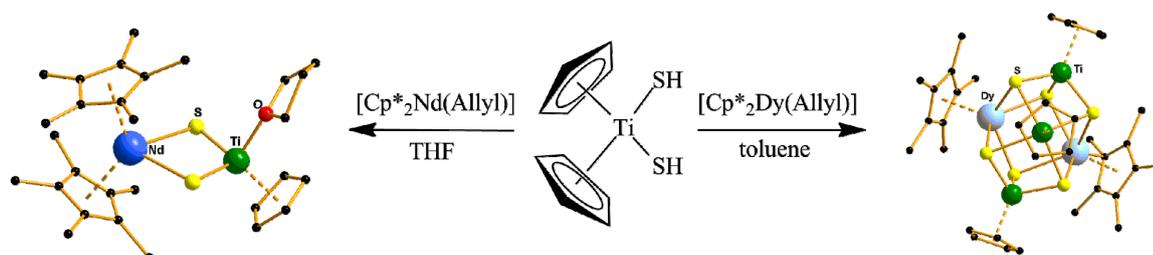
3d-4f гетерометаллические комплексы – быстро развивающийся класс соединений, от которых ожидается проявление уникальных магнитных и люминесцентных свойств. На сегодня этот класс представлен, в основном, соединениями с O- и N- донорными лигандами, доля халькогенидных комплексов (со связями Ln-E-TM, E= S, Se, Te) чрезвычайно мала.

Нами было предложено два подхода к синтезу халькогенидных 3d-4f гетерометаллических комплексов. Первый подход заключается в восстановлении комплексами двухвалентных лантаноидов полихалькогенидных комплексов переходных металлов. Второй подход основан на кислотно-основном взаимодействии основных комплексов лантаноидов и кислотных комплексов d-металлов.

В данной работе первый подход представлен реакциями лантаноидов (Ln = Sm, Yb, Tm) с полихалькогенидными комплексами ванадия, в которых получены новые уникальные 3d-4f халькогенидные гетерометаллические координационные кластеры.



Второй подход представлен реакциями  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$  с аллильными комплексами лантаноидов (Ln = Nd, Dy). Результатом этих реакций является элиминирование пропена и образование би- или пентаядерных 3d-4f гетерометаллических комплексов.



**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10294).  
**e-mail:** afonin@niic.nsc.ru

# ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ЛАНТАНОИДОВ: РЕАЛИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

А.Г. Дёмкин<sup>а,б</sup>, Т.С. Сухих<sup>а,б</sup>, С.Н. Конченко<sup>а,б</sup>

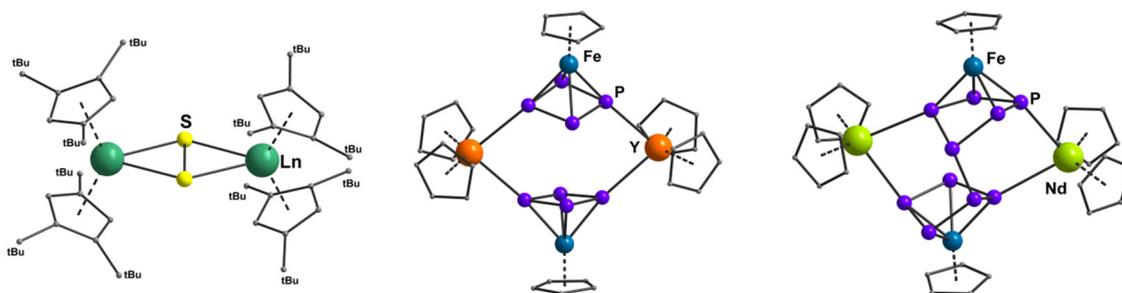
а) Новосибирский государственный университет, Новосибирск

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

Данная работа выполнена в продолжение последовательного развития «восстановительного подхода» к синтезу гомо- и гетерометаллических соединений лантаноидов. Суть восстановительного подхода заключается в восстановлении широкого спектра реагентов с использованием комплексов лантаноидов. Ранее этот подход был успешно использован для синтеза новых координационных соединений Sm и Yb – элементов, имеющих устойчивую степень окисления 2+.

Чтобы расширить восстановительный подход на максимально возможное число лантаноидов, использованы новые восстановительные реагенты: соединения  $\text{Ln}^{2+}$ , для которых степень окисления 2+ менее характерна, комплексы лантаноидов, содержащие лиганды-восстановители, комплексы  $\text{Ln(III)}$  со слабокоординированными лигандами в комбинации с  $\text{KCs}_8$  – сильным восстановительным агентом.

Изучены реакции этих восстановителей с элементарными халькогенами, тетраметилпиперазином и пентаметилпентафосферроценом. В результате получены новые полихалькогенидные и полипниктидные комплексы, а также комплексы алкильного типа. Последние были далее использованы как сильные основания в реакциях с NH-кислотами. Некоторые примеры полученных соединений приведены на рисунке (рис.1).



**Рис. 1.** Строение молекул комплексов  $[(\text{Cp}^{*2}\text{Ln})_2\text{S}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ),  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cyclo-P}_4)_2(\text{YCp}^*_2)_2]$  и  $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{P}_{10})(\text{NdCp}^*_2)_2]$ , полученных с использованием восстановительного подхода. Атомы водорода и  $\text{CH}_3$ -группы не показаны.

Таким образом, показана принципиальная возможность вовлечения практически всех лантаноидов в синтетические схемы, основанные на восстановительном подходе.

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

**e-mail:** enigman1994@gmail.com

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И РЗЭ С АМИНОКИСЛОТАМИ

А.А. Хусяинова<sup>а,б</sup>, М.А. Лаврова<sup>а</sup>, С.И. Беззубов<sup>б</sup>, В.И. Фоменко<sup>а</sup>, Ю.В. Логвиненко<sup>а</sup>, Е.Д. Усанова<sup>а</sup>, И.В. Орловский<sup>б</sup>, В.Д. Долженко<sup>а,г</sup>

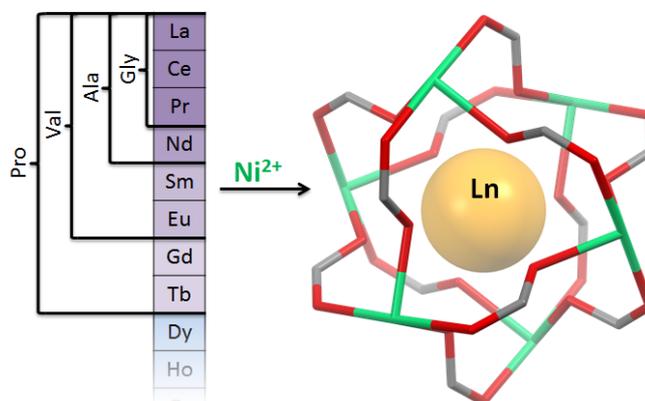
а) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

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

в) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н.Белозерского

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

Полиядерные комплексы 3d и 4f переходных металлов представляют интерес в качестве потенциальных ионных сенсоров, прекурсоров для создания 3d – 4f смешанных оксидов и молекулярных магнетиков. В настоящей работе отработана методика синтеза полиядерных катионных комплексов состава  $[\text{LnNi}_6(\text{AA})_{12}]^{3+}$  с различными природными L-аминокислотами (AA = Gly, Ala, Val, Ile, Ser, Pro, Leu, Phe). Показано, что благодаря образованию жесткого каркаса  $\{\text{Ni}_6(\text{AA})_{12}\}$  с полостью фиксированного размера, подобные комплексы селективно образуются лишь с элементами начала ряда РЗЭ, причем граница устойчивости комплексов по ряду РЗЭ зависит как от условий синтеза, так и от природы аминокислоты. Проведена оценка констант устойчивости комплексов в растворе методами ЭСП и ИТС (изотермическая титрационная калориметрия). Изучено влияние условий осаждения на состав образующихся соединений на примере соединений  $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ . Показано, что снижение устойчивости катионного комплекса, уменьшение ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  и уменьшение величины пресыщения в растворе ведет к обогащению аниона катионом  $\text{Ln}^{3+}$ . Оптимизированы условия выделения катионных комплексов  $[\text{LnNi}_6(\text{AA})_{12}]^{3+}$  в кристаллическом виде, изучены их структуры. Показано, что катионы, содержащие аминокислоты с объемными заместителями, могут быть закристаллизованы из раствора с небольшими анионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), что открывает возможности использования таких комплексов для разделения РЗЭ.



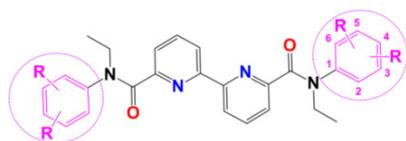
e-mail: Doljenko\_VD@mail.ru

# ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ N-ДОНОРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЛАНТАНОИДАМИ

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

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

Одной из важных характеристик поведения лиганда в процессе комплексообразования является константа устойчивости комплексов, которая указывает на прочность возникающих комплексов. Целью данной работы являлась исследование влияния природы и положения заместителей в структуре N,N'-диарил-N,N'-диэтиламидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты на устойчивость их комплексов с  $Ln^{3+}$  в ацетонитриле, также влияние ионного радиуса f-элементов и содержания воды в ацетонитриле на значение устойчивости комплексов.



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

Установлено, что в растворе для всех пар лантаноид:лиганд образуется только одна комплексная частица составом металл-лиганд 1:1. Методом спектрофотометрического титрования определены константы устойчивости комплексов, результаты обработаны с помощью программы *HypSpec2014* [1]. Для всех исследованных групп лигандов зависимость устойчивости комплекса от ионного радиуса делится на две группы La-Gd и Tb-Lu. На вид этой зависимости оказывает влияние природа заместителя, но не его положение в ароматическом кольце. Для донорно-замещенных лигандов (1-4) наблюдается два максимума с положениями на ионах неодима и диспрозия, в то время как для акцепторно-замещенных лигандов (5-7) присутствует только один экстремум на ионах неодима. Для ионов от тербия до лютеция наблюдается монотонный рост устойчивости комплексов. Наименьшая устойчивость комплексов наблюдается для орто-замещенных лигандов. Вероятно, это связано со стерическими препятствиями при образовании комплексов. В то же время наиболее высокие значения  $lg\beta_1$  наблюдаем для лигандов, содержащих донорные или акцепторные заместители в *meta*-положении (3, 6). Подобные зависимости наблюдаются только в ацетонитриле с низким содержанием воды (40 м.д.), вне зависимости от природы и положения заместителя при высоком содержании воды (400 м.д.) происходило сглаживание кривой и монотонное падение стабильности к концу ряда лантаноидов.

[1] P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca, *Talanta* 1996, (43), 1739–1753

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№16-13-10451)  
**e-mail:** ts.sumyanova90@gmail.com



# ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Т.Ю. Чикинёва,<sup>a</sup> Д.С. Кошелев,<sup>a</sup> В.В. Уточникова<sup>b</sup>

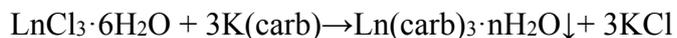
*a) Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В.Ломоносова*

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

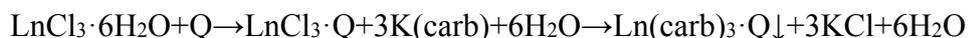
Особенности люминесцентных свойств координационных соединений (КС) лантанидов обуславливают возможности их применения в различных областях: например, в биовизуализации, в качестве люминесцентных термометров или в качестве эмиссионных слоев в OLED (organic light-emitting diode). Одним из наиболее перспективных классов КС являются ароматические карбоксилаты лантанидов, обладающие высокой стабильностью, высокими значениями квантовых выходов и хорошим поглощением. Однако они являются практически нерастворимыми. Одним из способов увеличения растворимости является введение гетероатома в  $\alpha$ -положение относительно карбоксильной группы, что также приводит к увеличению эффективности сенсбилизации и растворимости комплексов в растворе. В то же время увеличение степени сопряжения приводит к увеличению коэффициентов поглощения, а также понижению уровня энергии триплетного возбужденного состояния и растворимости.

В настоящей работе предлагается изучить совместное влияние степени сопряжения и гетероатома на примере КС лантанидов с анионами бензоксазол-2-карбоновой (H(boz)), бензотиазол-2-карбоновой (H(btz)), нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой (H(ntz)) и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой (H(ndz)) кислот.

Синтез КС лантанидов с выбранными лигандами состава  $\text{Ln}(\text{carb})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$  и  $\text{Gd}$ ; carb= boz, btz, ntz, ndz) проводили по обменной реакции в воде:



Синтез разнолигандных КС лантанидов с нейтральными лигандами состава  $\text{Ln}(\text{carb})_3 \cdot \text{Q}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ; carb=boz, btz, ntz, ndz, Q=Phen, BPhen, TPPO) также проводили по обменной реакции в воде:



Полученные комплексы были рентгеноаморфны, состав был установлен по совокупности методов термогравиметрического, элементного анализов, ИК и ЯМР спектроскопии. Было показано, что полученные КС достигают растворимости 5г/л в ТГФ, что является оптимальным для применения в качестве эмиссионного слоя в OLED.

Изучение фотофизических свойств показало, что полученные КС демонстрируют яркую ионную люминесценцию, что в сочетании с достаточной растворимостью и подвижностью носителей заряда, которая обеспечена наличием сопряженного гетероароматического лиганда, позволило успешно протестировать их в качестве материалов для эмиссионного слоя в OLED.

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

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ЯМР ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ: ПРИЛОЖЕНИЕ К АНАЛИЗУ СВОЙСТВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИОННОГО РАДИУСА МЕТАЛЛОКАТИОНА

С.П. Бабайлов,<sup>a</sup> Е.Н. Заполоцкий,<sup>a</sup> А.Н. Коннов,<sup>a</sup> Е.С. Фомин, Ya. Qu

*a) ИИХ СО РАН, г. Новосибирск*

*б) ФИЦ ИЦиГ СО РАН, г. Новосибирск*

*в) Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan*

Предложен новый подход для анализа пространственного строения комплексов лантанидов в растворах на базе вычленение Кюри-спинового (КС) вклада в парамагнитное увеличение скоростей поперечной релаксации (ПУСПР) в спектрах ЯМР. Показана эффективность этого подхода на примере  $[\text{Ho}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  (**I**) с помощью сопоставления результатов, полученных из количественного анализа парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС), диполь-дипольных и КС вкладов в ПУСПР. Обнаружена существенная зависимость КС вклада в ПУСПР от температуры и напряженности магнитного поля, что может быть использовано для практического применения **I** в качестве релаксационных сенсоров для ЯМР/МРТ определения температуры в жидких средах и в теле человека или животных (для диагностики заболеваний). Это первый пример детального изучения температурной зависимости парамагнитной релаксации с целью отделения вклада от других вкладов в парамагнитное увеличение скоростей релаксации в комплексах лантанидов в сильных магнитных полях (до 18,79 Тл).

Методом анализа формы сигналов ЯМР (с учетом температурного изменения ЛИС) для ряда комплексов  $\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]$  (где  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) установлено, что свободная энергия активации внутримолекулярной динамики  $\Delta G^\ddagger_{298}$  монотонно уменьшается с уменьшением радиуса катиона лантаноида (от 56,5 до 45 кДж/моль). Это монотонное уменьшение свободной энергии активации конформационной рацемизации в ряду Ln обусловлено эффектом лантанидного сжатия и согласуется с полученными ранее результатами исследований в других комплексах {взаимопревращение конформеров в комплексах  $[\text{Ln}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ , межмолекулярной динамики в  $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  для иттриевой подгруппы ионов лантаноидов, конформационная инверсия 18-краун-6 в комплексах  $[\text{Ln}(18\text{-краун-6})(\text{NO}_3)_3]$  для цериевой подгруппы}, где также наблюдалось аналогичное изменение энергии активации.

**Благодарности:** проект 20-63-46026 РФФ  
**e-mail:** babajlov@niic.nsc.ru

## НОВЫЕ ИК ИЗЛУЧАЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ

Л.О. Целых, А.В. Орлова, А.Н. Асландуков, Л.С. Лепнев, В.В. Уточникова  
*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова*

ИК люминесценция сегодня находит целый ряд применений, таких как биовизуализация, термометрия и создание OLED, и интерес к ней связан, в том числе, с тем, что она попадает в окно прозрачности живых тканей. Координационные соединения (КС) лантанидов особенно интересны в связи с узостью полос люминесценции, что упрощает детектирование. Поэтому поиск новых ИК люминесцирующих КС лантанидов является чрезвычайно важной задачей. В то же время из-за низкой эффективности сенсбилизации ИК люминесценции и простоты ее тушения эта задача также является непростой.

Доклад будет посвящен последним результатам по созданию КС лантанидов с эффективной ИК люминесценцией, полученным в нашей группе. При этом в качестве ИК излучающего иона в первую очередь использовали иттербий, а для увеличения интенсивности ИК люминесценции использовали приемы а) повышения эффективности сенсбилизации и б) снижения тушения люминесценции.

Для увеличения эффективности сенсбилизации использовали как классический подход, а именно поиск анионных и нейтральных лигандов с низкой энергией триплетного уровня, так и новые подходы, а именно а) получение гетерометаллических КС европия-иттербия, где возможна сенсбилизация люминесценции иттербия через ион европия, и б) использование в качестве ИК эмиттеров КС самария и диспрозия с высокой энергией возбужденного состояния. Первый способ позволяет также получать так называемые «dual-emissive» люминофоры, которые важны для создания сенсоров, например, в устройствах e-skin.

Для устранения тушения применяли следующие приемы: а) использование нейтральных лигандов для исключения тушения за счет колленбаний молекул растворителя, б) синтез новых хелатирующих лигандов для получения безводных комплексов, а также в) получение гетерометаллических КС для устранения концентрационного тушения. При этом при поиске новых лигандов, обеспечивающих эффективную ИК люминесценцию, учитывали и необходимость обеспечить другие свойства, требуемые для практического применения ИК люминофоров: растворимость, подвижность носителей заряда и др.

Полученные соединения с эффективной ИК люминесценцией были успешно протестированы как кандидаты в материалы для биовизуализации, люминесцентной термометрии и OLED.

**Благодарности:** при поддержке гранта РФФИ 18-33-20210  
**e-mail:** valentina.utochnikova@gmail.com

# НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ(III) НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДОВ

Ю.А. Брылева,<sup>a,б</sup> А.В. Артемьев,<sup>a,б</sup> Д.Г. Самсоненко,<sup>a,б</sup>  
В.Ю. Комаров,<sup>a,б</sup> Л.А. Глинская,<sup>a</sup> М.И. Рахманова<sup>a,б</sup>

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

б) Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Фосфиноксиды, содержащие флуорофорные фрагменты, являются эффективными лигандами для синтеза люминесцирующих координационных соединений лантаноидов (Ln). Несмотря на широкое применение этих лигандов для получения комплексов Ln(III), многие перспективные фосфиноксиды не использованы для дизайна люминесцирующих соединений лантаноидов.

В данной работе исследовано комплексообразование гексафторацетилацетонатов Eu(III) и Tb(III) с фосфиноксидами, структуры которых представлены на рис. 1, и на этой основе синтезирован ряд новых комплексов  $[LnL_2(hfac)_3]$  ( $hfac^-$  = гексафторацетилацетонат-ион, L = фосфиноксид). По данным РСА, комплексы являются одноядерными молекулярными. Во всех случаях фосфиноксиды L координируются к атому Ln монодентатным способом атомом O группы P=O (КЧ атома Ln = 8), а анионы  $hfac^-$  выступают в роли хелатных лигандов. Исключение составляет комплекс  $[Ln(Ph_2P(O)Pym)_2(hfac)_3]$ , в котором одна молекула  $Ph_2P(O)Pym$  выполняет монодентатную функцию, а другая – бидентатно-циклическую за счет атома N пиримидинового фрагмента и атома O группы P=O (КЧ атома Ln = 9).

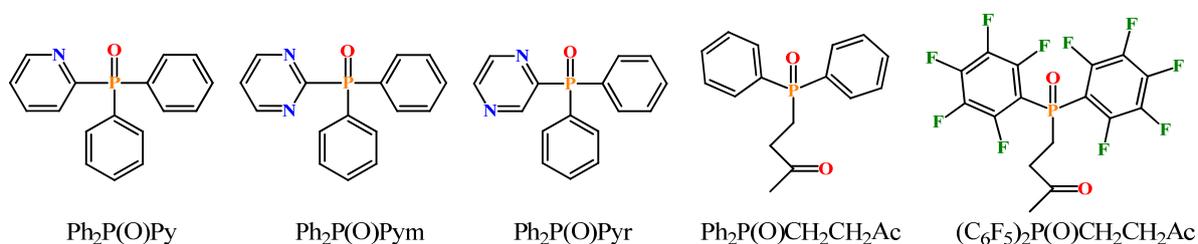


Рис. 1. Фосфиноксиды, использованные для комплексообразования с ионами  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

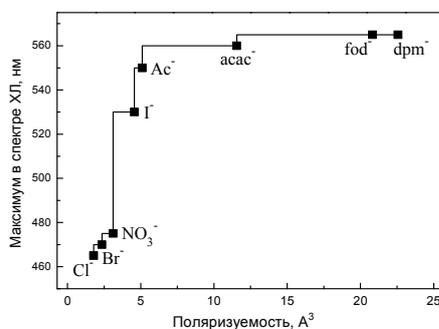
В полученных координационных соединениях реализуется процесс передачи энергии с триплетных уровней возбужденных лигандов на  $f$ -уровни ионов  $Ln^{3+}$ , что приводит к появлению характерной люминесценции трехвалентных лантанидов в твердой фазе при 300 К. Абсолютные квантовые выходы комплексов иона  $Eu^{3+}$  варьируются в интервале 33–53%, комплексов иона  $Tb^{3+}$  – в интервале 34–64%, в зависимости от строения фосфиноксида, входящего в состав комплекса. Кинетики затухания люминесценции комплексов хорошо обрабатываются в одно- и двухэкспоненциальных приближениях, времена жизни возбужденных состояний находятся в диапазоне 350–850 мкс.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-00158).  
**e-mail:** bryleva@niic.nsc.ru

# ВАРЬИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 5d-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА $\text{Eu}^{2+}$

Якупова С.М., Галимов Д.И., Василюк К.С., Сабиров Д.Ш.  
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

Влияние природы координационного окружения на спектральные характеристики фото- (ФЛ) и хемилюминесценции (ХЛ) изучено на примере комплексов двухвалентного европия  $\text{EuL}_2(\text{THF})_2$  (где  $L = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{fod}^-$ ,  $\text{dpm}^-$ ,  $\text{асас}^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ), полученные при взаимодействии  $\text{EuL}_{2-3}(\text{H}_2\text{O})_{0-6}$  с алкилгидридом  ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$  в ТГФ. Установлено, что при замене неорганических анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) на органические лиганды ( $\text{fod}^-$ ,  $\text{dpm}^-$ ,  $\text{асас}^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ) наблюдается сдвиг максимумов ФЛ и ХЛ (при автоокислении  ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$  кислородом в присутствии  $\text{EuL}_2(\text{THF})_2$ ) из характерной сине-голубой области спектра ( $\lambda_{\text{max}} = 465\text{-}475$  нм) в зеленую часть ( $\lambda_{\text{max}} = 530\text{-}565$  нм). Этот батохромный сдвиг обусловлен подверженностью излучательного перехода конфигурации  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  в ионе  $\text{Eu}^{2+*}$  внешнему влиянию в отличие от экранированного внутреннего  $ff$ -перехода в ионе  $\text{Eu}^{3+*}$ , излучающего только в красной области спектра. Такая «не защищенность» возбужденного  $5d^1$ -уровня иона  $\text{Eu}^{2+*}$  приводит к проявлению нефелоксетического эффекта, обусловленного влиянием электронного облака аниона-лиганда (L), приводящего к увеличению степени ковалентности связи  $\text{Eu}^{2+}\text{-L}$  и снижению энергии этого излучательного уровня  $\text{Eu}^{2+*}$ . Квантово-химические расчёты методом функционала плотности РВЕ/3 $\zeta$  показали, что чем больше средняя поляризуемость лиганда L, тем больше степень влияния его электронного облака (Рис. 1). Из Рис. 1 видно, что положение максимумов в спектрах ХЛ и ФЛ для дигалоидов  $\text{EuI}_2$  и  $\text{EuBr}_2$  хорошо описывается полученной зависимостью.



**Рис. 1.** Зависимость положения максимумов в спектрах ХЛ при автоокислении  ${}^1\text{Bu}_2\text{AlH}$  кислородом в ТГФ в присутствии  $\text{EuL}_2(\text{THF})_{2-4}$  от средней поляризуемости лиганда L.

Таким образом, изменение координационного окружения иона  $\text{Eu}^{2+}$  является эффективным способом регулирования спектральных характеристик ФЛ и может быть использовано при создании новых люминесцентных соединений двухвалентного европия. Также в работе показана возможность оценки спектрально-энергетических характеристик соединений  $\text{Eu}^{2+}$  по квантовохимически рассчитанным значениям средней поляризуемости анион-лигандов.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00201 Мол\_а.

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

# НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИКА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ

Н.И. Мацкевич,<sup>а</sup> А.Н. Семерикова,<sup>а</sup> Д.П. Пищур,<sup>а</sup> В.Н. Шлегель,<sup>а</sup> Н.В. Гельфонд,<sup>а</sup>  
В.Д. Григорьева,<sup>а</sup> В.П. Зайцев,<sup>а,б</sup> В.А. Кузнецов,<sup>а</sup> А.Ю. Новиков<sup>а</sup>

а) Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, 630090

б) Сибирский государственный университет водного транспорта, Новосибирск, 630099

Материалы на основе редкоземельных и переходных элементов, в частности, молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов, ниобаты висмута, замещенные редкоземельными элементами, находят широкое применение для создания экологически чистых технологий, а также в физике высоких энергий для выяснения природы элементарных частиц.

В настоящей работе получены монокристаллические и керамические материалы на основе вольфрамата лития и ниобата висмута, выполнено их термодинамическое исследование и определены закономерности изменения свойств. Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.05$  и др.) выращены низкоградиентным методом Чохральского, охарактеризованы рентгенофазовым и химическим анализами. Керамические материалы  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{7-8}$  ( $\text{R} = \text{Lu}$  и др. РЗЭ) получены методом твердофазного синтеза, идентификация выполнена рентгенофазовым, флуоресцентным анализами. Для определения термодинамических свойств использованы методы калориметрии растворения и ДСК калориметрии. Построены зависимости энтальпий решетки для обоих классов соединений от параметров решетки и выявлены закономерности их изменения. Показано, что теплоемкость монокристаллического  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , измеренная методом ДСК в интервале температур 170-820 К, не имеет аномалий.

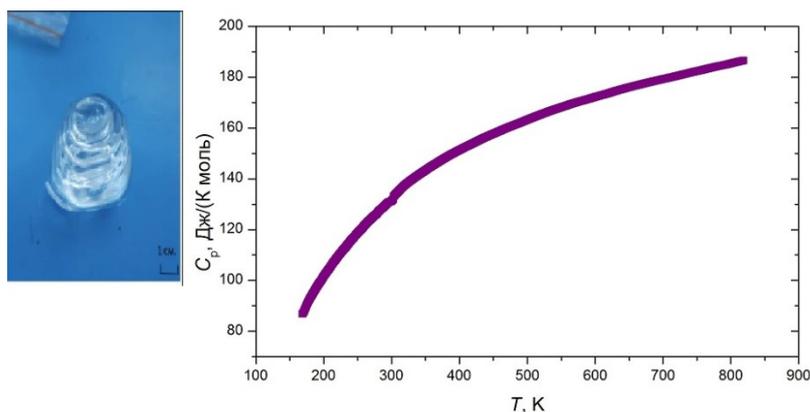


Рис. 1. Монокристалл  $\text{Li}_2\text{W}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_4$  (слева) и теплоемкость  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (справа)

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00095). В.П. Зайцев благодарит Сибирский государственный университет водного транспорта за доступ к библиотеке.

**e-mail:** nata.matskevich@yandex.ru

# ОКСИДЫ СКАНДИЯ И САМАРИЯ КАК КОМПОНЕНТ ТОНКИХ ПЛЕНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

М.С. Лебедев

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

Представлены методики атомно-слоевого осаждения (АСО) и сравнительные результаты исследования характеристик роста, химического и фазового состава, а также оптических свойств тонких пленок смешанных Sc- и Sm-содержащих оксидов. В докладе обсуждаются смешанные оксиды  $Hf_{1-x}Sc_xO_y$ ,  $Hf_{1-x}Sm_xO_y$ ,  $Sc_{1-x}Ti_xO_y$ ,  $Sm_{1-x}Ti_xO_y$  и  $ScSmO_3$ . Пленки толщиной 40-80 нм получены на Si(100)-подложках методом АСО при  $T=300^\circ C$  на установке PICOSUN R-200 Advanced с использованием предшественников: тетрахлорид титана (IV)  $TiCl_4$ , тетракис-диэтиламид гафния (IV)  $Hf[NEt_2]_4$ , трис-метилциклопентадиенил скандия (III)  $Sc(MeCp)_3$  и трис-изопропилциклопентадиенил самария (III)  $Sm(iPrCp)_3$  в комбинации с парами воды. Управление химическим составом пленок производилось путем изменения соотношением реакционных циклов каждого компонента в суперцикле.

Проведено систематическое исследование прироста толщины за 1 реакционный цикл (РЗЦ) для пленок  $Hf_{1-x}Sc_xO_y$  и  $Sc_{1-x}Ti_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Зафиксирован поверхностно-ингибированный рост по сравнению с пленками простых оксидов  $HfO_2$ ,  $Sc_2O_3$  и  $TiO_2$  во всем диапазоне состава. Сравнительные исследования характеристик роста Sm-содержащих пленок затруднены ввиду неопределенного значения РЗЦ пленок  $Sm_2O_3$ . Самоограничивающийся рост пленок чистого оксида самария, как минимум, затруднен в реализации из-за побочных реакций гидролиза  $Sm(iPrCp)_3$  на поверхности растущей гигроскопичной пленки (нежелательная CVD-компонента). Пленки смешанных Sm-содержащих оксидов демонстрируют минимальную CVD-компоненту ввиду меньшей гигроскопичности растущей твердой фазы в сравнении с  $Sm_2O_3$ .

В пленках  $Hf_{1-x}Sc_xO_y$  зафиксировано образование фазы упорядоченной структуры  $rh-Hf_3Sc_4O_{12}$  (т.н.  $\delta$ -фаза). В системах  $Sc_{1-x}Ti_xO_y$  и  $Hf_{1-x}Sm_xO_y$  надежным можно считать только образование фазы кубической разупорядоченной структуры типа флюорита (пространственной группы  $Fm-3m$ ). В пленках  $Sm_{1-x}Ti_xO_y$  и  $ScSmO_3$  зафиксированы только начальные стадии кристаллизации в результате отжига при  $700^\circ C$ .

Оптические свойства (дисперсионные зависимости показателя преломления  $n(\lambda)$  и коэффициента экстинкции  $k(\lambda)$ ) исследованы методом спектральной эллипсометрии. Смешанный оксид  $ScSmO_3$  демонстрирует аномально высокий показатель преломления  $n(632.8 \text{ нм})=2.06 \pm 0.02$ . Результаты, полученные для других оксидов, хорошо согласуются с приближением эффективной среды, что создает возможности перестраивания оптических свойств посредством вариации состава (коэффициента  $x$ ).

**Благодарности:** Исследование выполняется при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-52009  
**e-mail:** lebedev@niic.nsc.ru

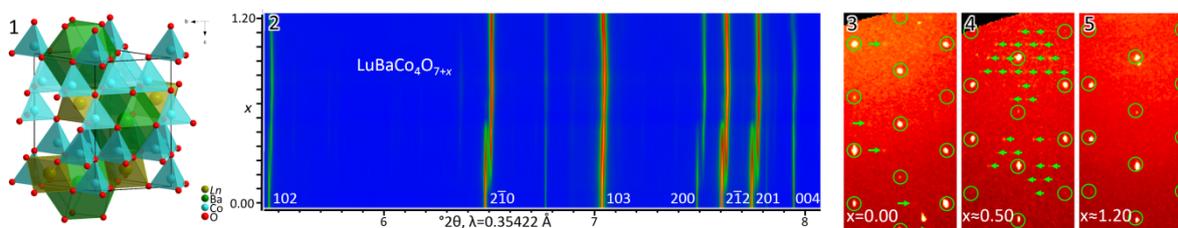
# ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ( $R$ ) НА КИСЛОРОДООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$

В.Ю. Комаров,<sup>a,b</sup> М.Ю. Каменева,<sup>a</sup> Л.П. Козеева,<sup>a</sup> А.В. Лавров<sup>a</sup>

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

б) *Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

Сложные оксиды редкоземельных элементов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $R$  – Y, Tb–Lu) со структурным типом сведенборгита (рис. 1) привлекают большое внимание благодаря своим необычным кислородообменным, магнитным и электронным свойствам. Эти оксиды способны обратимо изменять содержание кислорода в широком диапазоне значений  $0 \leq x \leq 1.5$ , подвергаясь при этом изменениям симметрии кристаллической структуры. Уникальной особенностью оксидов этого семейства является резкое изменение равновесного содержания кислорода при  $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$  (на воздухе – до «нулевого»). Эти особенности изменения содержания кислорода в  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  делают их многообещающими материалами для различных приложений.



**Рис.** (1) структура  $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$  ( $x=0$ ), (2) изменение дифракции керамического образца  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при изменении  $x$ , (3–5) появление различных сверхструктурных рефлексов в плоскости  $hk5$  монокристаллическом образце  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ .

Несмотря на интенсивное исследование этого семейства оксидов с 2006 года, на данный момент отсутствуют окончательные данные не только о строении фаз с высоким содержанием кислорода, но и об их количестве.

В нашей работе показано, что по мере насыщения образуется серия различных фаз на базе родительской структуры. Количество фаз зависит от  $R$  и по-видимому возрастает по мере увеличения ионного радиуса  $R$  от трех для Lu ( $r_1 = 0.86 \text{ \AA}$ ) до шести для Y ( $r_1 = 0.90 \text{ \AA}$ ). Восстановить сложную картину последовательности фазовых превращений, включая нетривиальные кинетические особенности, в процессах увеличения и понижения содержания кислорода в керамических образцах удалось с использованием *ex-situ* порошковой (рис. 2) и монокристалльной дифракции синхротронного излучения. Дифрактометрическое исследование насыщения монокристалльных образцов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $R = \text{Lu}, \text{Y}$ ) позволило выявить дополнительные фазы, не обнаруженные для керамик (рис. 3–5).

**Благодарности.** Авторы признательны ESRF (Гренобль) за время, выделенное для рентгенодифракционного эксперимента, а также А.Н. Фитчу (A.N. Fitch), К.В. Юсенко, Т.С. Сухих и Н.А. Паулиш за помощь при его проведении. Н.В. Подберезской за постоянный интерес к работе.

**e-mail:** komarov\_v\_y@ngs.ru

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПО КИСЛОРОДУ КОБАЛЬТИТАХ И ФЕРРИТАХ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И ЛАНТАНА (Ba,Sr,La)(Co,Fe)O<sub>3-x</sub>

И.И. Гайнутдинов<sup>а</sup>, А.П. Немудрый<sup>а</sup>, И.Л. Зильберберг<sup>б</sup>

*а) Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск,  
ул. Кутателадзе, 18*

*б) Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск,  
Россия, 630090*

Проведено теоретическое исследование структуры, электронного состояния систем BaCoO<sub>x</sub>, BaFeO<sub>x</sub>, LaCoO<sub>x</sub>, LaSrO<sub>x</sub>, SrCoO<sub>x</sub>, SrFeO<sub>x</sub>, где  $x=3.0, 2.875, 2.75, 2.625$ .

Расчеты систем в рамках спин-поляризованной теории функционала плотности (DFT) были проделаны в рамках пакета VASP. Расчётная ячейка представляла собой 8 (2x2x2) элементарных ячеек перовскита ABO<sub>3</sub> находящихся в периодических граничных условиях. Для нестехиометрических составов из системы удалялись 1,2 или 3 атома кислорода. Размеры расчетной ячейки и позиции ионов оптимизировались с помощью метода градиентного спуска. Заряды ионов рассчитывались методом Бейдера. Для всех исследованных структур вычислялись эффективные заряды ионов, магнитные моменты катионов железа и кобальта, общая энергия системы (энергия когезии), энергии образования вакансий. Анализировалась плотность электронных состояний.

**e-mail:** ur1742@gmail.com

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В БУРЫХ УГЛЯХ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

А.В. Гапонько, С.С. Шацкая  
*ИХТТМ СО РАН*

На сегодняшний день угольные месторождения рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырьё, но и как источник РЗЭ и благородных металлов. В литературе показано, что отходы, полученные от использования углей, также могут содержать высокие концентрации данных элементов. Однако на данный момент эффективность методик по их извлечению невысока. Это связано с недостатком информации о формах нахождения этих элементов в углях и продуктах их сжигания.

Знания об особенностях углей позволят оценить их редкоземельный потенциал и установить возможные последствия при сжигании углей, разработать эффективные методики извлечения редких элементов и усовершенствовать способы обогащения угля. Результатом этого станет снижение уровня загрязнения окружающей среды.

Нами была разработана методика разложения углей Азейского месторождения для определения редкоземельных элементов, определена зольность и влажность данных образцов углей. Содержание редкоземельных элементов в данных углях определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой количественным и полуколичественным вариантами.

Для подтверждения правильности результатов, полученных методом масс-спектрометрии, определено содержание суммы редкоземельных элементов колориметрическим методом с арсеназо (III). Результаты, полученные обоими методами, совпадают. Суммарное содержание РЗЭ обоими методами составляет  $1,05 \pm 0,20$  кг/т угля.

**Благодарности:** выражаем особую признательность д. г.-м. н., профессору Томского политехнического университета, Арбузову Сергею Ивановичу за предоставление образцов угля.  
**e-mail:** andrejgaponko@gmail.com

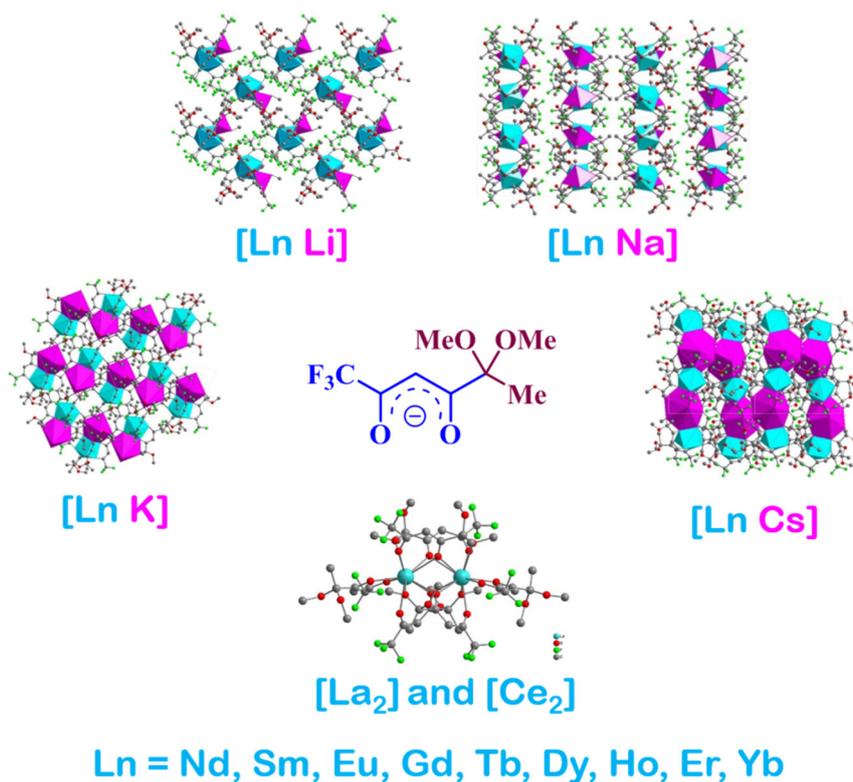


## **ПОСТЕРЫ**

# ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО ТРИФТОРСОДЕРЖАЩЕГО 1,3-ДИКЕТОНА

Ю.С. Кудякова, П.А. Слепухин, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин, Д.Н. Бажин  
*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/Академическая, 20*

В данной работе на основе трифторметилсодержащих 1,3-дикетонатов, щелочных металлов синтезирован ряд биядерных металлокомплексов (Рис. 1). Наличие дополнительной функциональной группы в структуре лиганда зачастую приводит к дискретным структурам комплексов. В случае солей лантана(III) и церия(III) наблюдалось формирование гомоядерных дикетонатов. При взаимодействии с другими солями трехвалентных Ln типичным является образование гетерометаллических комплексов от дискретного до полимерного строения. В ряду полученных соединений изучаются магнитные и люминесцентные свойства, в ряде случаев обнаружена механолюминесценция.



**Рис. 1.** Кристаллическая упаковка комплексов биметаллических комплексов лантанид-щелочной металл и структура биядерных лантанидных дикетонатов на основе фторсодержащего 1,3-дикетоната

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК 1453.2019.3

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

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ОКСИАКРИДИНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.В. Балашова,<sup>a</sup> С.К. Полякова,<sup>a,б</sup> М.В. Арсеньев,<sup>a,б</sup> А.А. Кукинов,<sup>a</sup> А.Н. Яблонский,<sup>б</sup>  
Р.В. Румянцев,<sup>a</sup> М.Н. Бочкарев<sup>a,б</sup>

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

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

в) Институт физики микроструктур РАН

Производные акридина широко используются в фармакологии, а также благодаря флуоресцентным свойствам находят применение в разработке новых органических светоизлучающих устройств (OLEDs) [1]. До настоящего времени комплексы редкоземельных металлов (РЗМ) с оксиакридиновыми лигандами не были исследованы. Комплексы Sc, La, Sm, Gd, Tb и Yb с 7-бром-1,3-дитретбутил-4-гидроксиакридином (H(Akr)<sup>Br</sup>) и 7-метил-1,3-дитретбутил-4-гидроксиакридином (H(Akr)<sup>Me</sup>) были получены из соответствующих хлоридов или трис(триметилсилил)амидов РЗМ (рис.1).

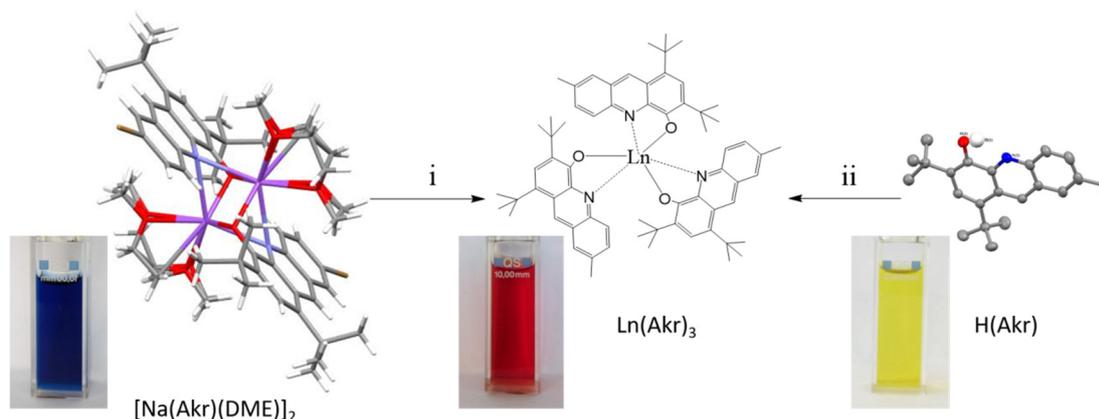


Рис. 1. Реакции  $\text{LnCl}_3$  с  $[\text{Na}(\text{Akr})(\text{DME})]_2$  с (i) и  $\text{Ln}[\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3$  с  $\text{H}(\text{Akr})$  (ii).

Комплексы скандия и лантана с метильными заместителями в оксиакридиновых лигандах обнаружили фото- и электролюминесценцию с  $\lambda_{\text{эм}}$  630 нм. Комплексы Sm, Gd, Tb, а также все комплексы с бромными заместителями в лигандах оказались люминесцентно неактивными. Однако комплексы  $\text{La}(\text{Akr}^{\text{Br}})_3$  и  $\text{Yb}(\text{Akr}^{\text{Br}})_3$  обнаружили фотовольтаические свойства. Лучшие результаты преобразования энергии были достигнуты на трехслойных модельных устройствах, содержащих лантановый комплекс в качестве фотоактивного материала.

[1] L. Miozzo, A. Papagni, G. Casalbore-Miceli et al., *Chem. Mater.* 2004, **16**, 5124-5132.

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

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

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ СПЕКАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Барышев О.Б.<sup>а</sup>, Гончаров О.Ю.<sup>б</sup>, Волков В.А.<sup>б</sup>, Елькин И.А.<sup>б</sup>, Столбов К.С.<sup>б</sup>

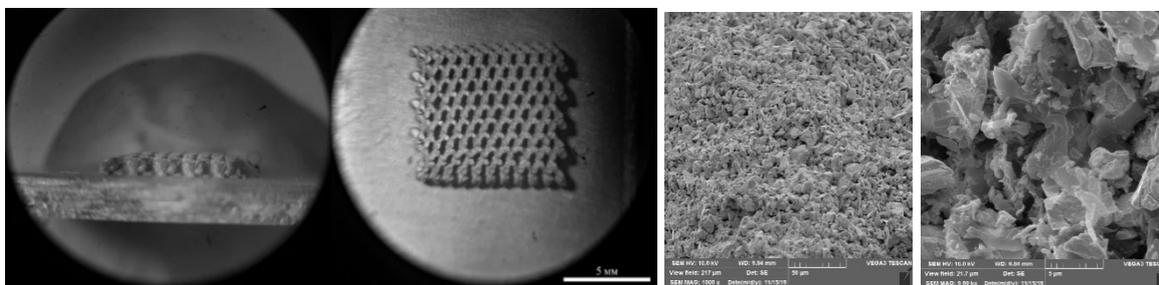
<sup>а</sup>ОАО «Элеконд», г.Сарапул, Россия (Email:elecond.43@elcudm.ru)

<sup>б</sup>ФГБУН УдмФИЦ УРО РАН, г. Ижевск, Россия (Email:nir@udman.ru)

Формирование объемно пористых тел из порошка (осколочной формы и агломерированного) возможно различными методами. Чаще всего используется прессование с последующим спеканием в вакуумных печах с резистивными или индукционными нагревателями. Метод требует введения связки – пластификатора, который может привести к загрязнению конечного изделия. Кроме того, при прессовании сложно добиться равномерной плотности образца. При относительно низких температурах спекания возникает еще проблема механической прочности соединения токосъёмника с пористым телом. Использование методов лазерного SLS спекания приводит к оплавлению развитой поверхности частиц, что нежелательно. На сегодняшний день актуально разработка новых методов получения объемнопористых Ta-анодов.

В качестве способа получения пористых Ta - анодов для электролитических конденсаторов нами разрабатывается метод трехмерной электроискровой печати металлических порошков (3DSS), аналогом которого является метод электроискрового плазменного спекания (SPS).

Электроимпульсное спекание – позволяет спекать без введения связки. Кроме того, возможно получение заданной формы изделия (в том числе создание каналов), а также получение низкой плотности изделия при сохранении развитой поверхности частиц после спекания. Метод 3DSS характеризуется возможностью гибко изменять режимы спекания, конфигурацию и плотность получаемых тел и, после отработки технологии, может рассматриваться как перспективный для получения пористых металлических тел различного назначения.



**Рис. 1.** Образец, спеченный послойным поточечным электроимпульсным спеканием из порошка тантала осколочной формы. Материал электрода W, шаг сканирования электродом 0,8 мм.

В работе при помощи метода послойного, поточечного электроимпульсного спекания [1] исследованы особенности консолидации порошка тантала. Целью работы являлось исследование влияния режимов получения на пористость и электрические свойства объемных спеченных образцов.

Полученные результаты для порошков тантала осколочной формы представлены на рисунке 1. Спеченные пористые тела были исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), растровой электронной микроскопии.

[1] Елькин И. А., Волков В.А., Столбов К.С., Колодкин Д.А., Чулкина А.А., Бельтюков А.Н. Особенности консолидации металлических порошков в результате послойного электроимпульсного спекания // Письма о материалах, 2018. Т.8. №3. С. 335-340.

e-mail: elecond.43@elcudm.ru

# МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БУРОГО УГЛЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ

Белокозенко М.А., Скрипкина Т.С., Шацкая С.С.  
*ИХТТМ СО РАН*

Бурый уголь – сложный по составу природный объект, который является промежуточным звеном в процессе формирования каменного угля. Около половины добываемого в России угля приходится на бурый уголь, однако большая его часть не используется в энергетике из-за низкой теплотворной способности, а также склонности к самовозгоранию. Однако известно, что в состав органической части бурого угля входят гуминовые кислоты (ГК), которые являются главными концентраторами и носителями редкоземельных элементов (РЗЭ) на буроугольной стадии. Поэтому в настоящее время угольные месторождения всё чаще рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырьё, но и как перспективные источники большой группы РЗЭ. С точки зрения химии твердого тела, бурый уголь является интересным объектом для осуществления механохимической модификации с целью изменения химических свойств объекта. Угли, которые подвергались механохимической обработке, являются более реакционноспособными по отношению к разнообразным реагентам при их последующей обработке, что демонстрируется через увеличение выхода, а также состава экстрагируемых веществ.

Целью данной работы было выявить возможность концентрирования РЗЭ в ГК бурого угля в результате механохимической обработки.

Объектом исследования являлся бурый уголь месторождения «Азейское». Модификация бурого угля проводилась с добавлением окислителя - механохимическая активация (МХА) и без окислителя - механическая активация (МА). Выделение ГК из образцов бурого угля проводилось первичной экстракцией ГК раствором щёлочи с последующим осаждением соляной кислотой. Для определения РЗЭ в ГК бурого угля был использован квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500a (Japan).

По результатам проделанной работы было выявлено, что и механическая, и механохимическая модификация бурого угля приводят к концентрированию РЗЭ в ГК практически в 3 раза (Таблица 1).

**Таблица 1.** Содержание РЗЭ в ГК до и после механической и механохимической обработки.

Содержание РЗЭ в ГК исходного угля, г/т	Содержание РЗЭ в ГК МХА угля, г/т	Содержание РЗЭ в ГК МА угля, г/т
463	1002	1117

**Благодарности:** выражаем особую признательность д. г.-м. н., профессору Томского политехнического университета, Арбузову Сергею Ивановичу за предоставление образцов угля.

**e-mail:** margarita.belokozenko@yandex.ru

# ЭФФЕКТЫ УСИЛЕНИЯ И ТУШЕНИЯ 5d-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ИОНА ЕВРОПИЯ АЛЮМИНИЙАЛКИЛАМИ В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Гайсина А.Р., Якупова С.М., Василюк К.С., Галимов Д.И.  
*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа*

Электронно-возбужденные состояния трехвалентных ионов лантанидов  $\text{Ln}^{3+*}$  являются одними из традиционных эмиттеров хемилюминесценции (ХЛ), и в этом качестве известны, начиная с 1971 года [1]. В то же время, первое сообщение о регистрации ХЛ, обусловленной генерацией и излучением  $\text{Ln}^{2+*}$  в химической реакции, появились лишь в 2013 г. [2]. Яркоголубая ХЛ, хорошо видимая глазом, зарегистрирована при взаимодействии кристаллогидрата европия  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с алюминийалкилгидридом  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  в среде ТГФ в присутствии даже следовых количеств кислорода. Высокая чувствительность этой системы к кислороду делает её перспективной для создания ХЛ-метода определения сверхмалых количеств кислорода в газах и растворах. В связи с этим, изучение влияния ряда экспериментальных условий на параметры обнаруженной ХЛ является актуальной задачей.

В представленной работе с применением люминесцентных методов исследований изучено влияние природы и концентрации алюминийалкилов  $\text{R}_2\text{AlR}'$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Bu}$ ) на кинетические и спектрально-яркостные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) и ХЛ в системе  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{R}_2\text{AlR}' - \text{ТГФ} - \text{O}_2$ . Измерены спектры и квантовые выходы люминесценции в данных системах. Установлено, что время полной дегидратации  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и восстановления европия сильно зависит от природы алюминийалкила и варьируется от 7 до 60 минут. Таким образом, для эффективного, однореакторного синтеза комплекса  $\text{EuCl}_2(\text{ТГФ})_2$  из доступного кристаллогидрата  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  могут быть успешно использованы все доступные коммерческие алюминийалкилы.

Установлено, что с увеличением начальных концентраций  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  интенсивность и светосумма ХЛ возрастают прямо пропорционально в диапазоне концентраций от 0.01 до 0.56 М. Однако, при большом избытке  ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$  ( $> 1.5 \text{ M}$ ) по отношению к  $\text{Eu}^{2+}$  происходит частичное тушение люминесценции  $\text{Eu}^{2+*}$ . Аналогичное тушение ФЛ  $\text{Eu}^{2+}$  алкилгидридом обнаружено по уменьшению интенсивности ФЛ и времени жизни ( $\tau$ ) возбужденного состояния  $\text{Eu}^{2+}$ . Рассчитанные величины констант Штерна-Фольмера ( $K^{\tau_{sv}} = 0.23 \pm 0.06$ ,  $K^{I_{sv}} = 0.52 \pm 0.04 \text{ M}^{-1}$ ) имеют достаточно близкие значения, что свидетельствует о динамическом характере тушения  $\text{Eu}^{2+*}$  диизобутилалюминий гидридом. В связи с общим характером механизма окисления алюминийалкилов обнаруженный эффект усиления и тушения ХЛ несомненно будет проявляться и при окислении других алюминийалкилов.

[1] K.-D. Gundermann, F. McCapra, *Chemiluminescence in organic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987.

[2] R.G. Bulgakov, S.M. Eliseeva, D.I. Galimov, *J. Lumin.*, 2013, V.136, P. 95.,

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00201 Мол\_а.

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

## НОВЫЕ СКАНДОБОРАТЫ $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ( $x+y+z=4$ , $R= Sm, Tb$ )

Горевачева А.А.<sup>а</sup>, Кох А.Е.<sup>а</sup>, Кузнецов А.Б.<sup>а</sup>, Кононова Н.Г.<sup>а</sup>, Шевченко В.С.<sup>а</sup>, Уралбеков Б.М.<sup>б</sup>, Ежов Д.М.<sup>в</sup>

*а) Институт геологии и минералогии СО Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

*б) Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

*в) Томский государственный университет, Томск, Россия*

Редкоземельные бораты, обладающие выдающимися физическими и химическими свойствами, активно исследуются в течение последних десятилетий. К примеру, простые ортобораты  $RBO_3$ , имеющие в составе  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  представляют собой перспективные материалы для скинтилляторов и люминофоров. Однако существует необходимость поиска новых материалов с уникальными свойствами, так как ресурс простых ортоборатов уже исчерпан. Путем частичной замены атомов скандия в  $ScBO_3$  на лантан было открыто новое соединение  $LaSc_3(BO_3)_4$ . Полученное соединение имеет стабильную полиморфную модификацию пр.гр.  $Cc$  при температурах ниже  $1050^\circ C$ . Согласно [1,2], добавление третьего катиона ( $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) к соединению  $LaSc_3(BO_3)_4$  приводит к его стабилизации в структуре пр.гр.  $R32$ .

В данной работе методом твердофазного синтеза для сложных редкоземельных боратов найдены составы  $R_{0,5}La_{0,5}Sc_3(BO_3)_4$  ( $R= Sm, Tb$ ) (SLSB и TLSB соответственно), для которых устойчива тригональная нецентросимметричная структура. Кристаллы составов  $Tb_{0,23}La_{0,77}Sc_3(BO_3)_4$  и  $Sm_{0,34}La_{0,68}Sc_{2,98}(BO_3)_4$  были успешно выращены из растворителя состава  $LiBO_2-LiF$  методом TSSG. На рентгенограммах поликристаллических образцов  $R_xLa_{1-x}Sc_3(BO_3)_4$  ( $R= Sm, Tb$ ) с  $x= 0-0.5$  наблюдается полное изменение структуры от моноклинной к тригональной при  $x > 0.4$ . Согласно результатам, полученным методом Ритвельда SLSB и TLSB кристаллизуются в тригональной сингонии пр. гр.  $R321$  с параметрами элементарной ячейки  $a=9.823(6)$ ,  $c=7.975(3)$  (SLSB) и  $a=9.803(3)$ ,  $c=7.960(4)$  (TLSB). На образцах были изучены люминесцентные и нелинейно-оптические свойства. Кристаллы применимы для генерации второй гармоники от Nd:YAG лазера (1,064 мкм). Для образцов SLSB характерны типичные для  $Sm^{3+}$  спектры люминесценции (переходы  $4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_j$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  и  $11/2$ )), для образцов TLSB  $Tb^{3+}$  ( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_i$ , где  $i=2,3,4,5,6$ ) соответственно. Для изученных кристаллов SLSB и TLSB эффективность генерации второй гармоники выше, чем у KDP и край УФ поглощения на 230 нм, что позволяет использовать их как люминофоры и нелинейно-оптические материалы.

[1] N. Ye, J.L. Stone-Sundberg, M.A. Hruschka, G. Aka, W. Kong, D.A. Keszler, Chem. Mat., 17 (2005) 2687-2692.

[2] L. Gheorghe, F. Khaled, A. Achim, F. Voicu, P. Loiseau, G. Aka, Crystal Growth & Design, 16 (2016) 3473-3479.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-05-00198, проекта ГФ МОН РК ИРН AP05130794 и госзадания ИГМ СО РАН.

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

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ТРИС-ПИРИДИНОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ(II) С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩЕЙ ГРУППЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

С.В. Дудкин,<sup>a</sup> С.А. Белова,<sup>a</sup> А.С. Белов,<sup>a</sup> В.В. Новиков,<sup>a,б</sup> Я.З. Волошин<sup>a,в</sup>

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

б) Московский физико-технический институт (государственный университет)

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

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом переходного металла и их псевдомacroбициклические аналоги являются перспективными молекулярными магнитами и парамагнитными зондами [1].

Гибридные трис-пиридиноксиматные комплексы железа и никеля(II) были получены двумя способами (1) переметаллированием их триэтилсурьмасодержащих предшественников под действием фталоцианинатов РЗЭ как кислот Льюиса (Рис. 1), сурьмасшитый предшественник был получен темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима и дибромида триэтилсурьмы(V) на матрице – ионе соответствующего металла [2] и (2) темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима и фталоцианинатов РЗЭ на матрице – ионе соответствующего металла(II) без использования сурьма-содержащих предшественников (Рис. 1).

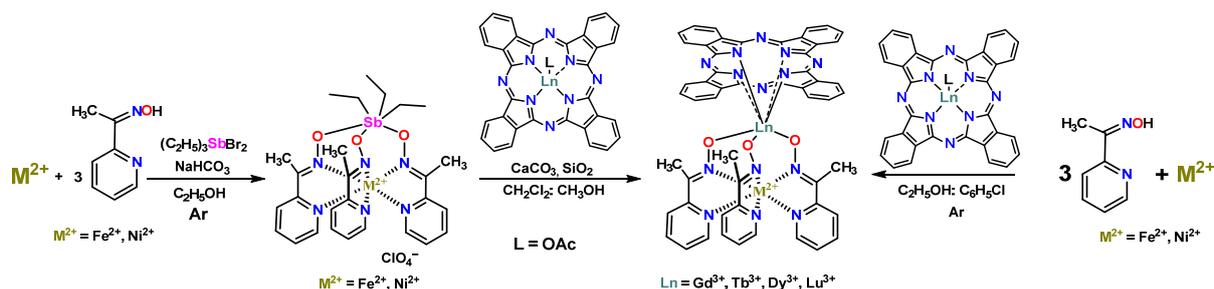


Рис. 1. Схема синтеза гибридных трис-пиридиноксиматных комплексов железа и никеля(II) с РЗЭ в качестве сшивающей группы

Состав и строение полученных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, полядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА.

[1] Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017

[2] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu.V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Ya.Z. *New. J. Chem.* 2017, 41, 3251-3259.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №17-73-20369) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №19-03-00357 и 18-29-23007).

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

# НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ ДЛЯ OLED

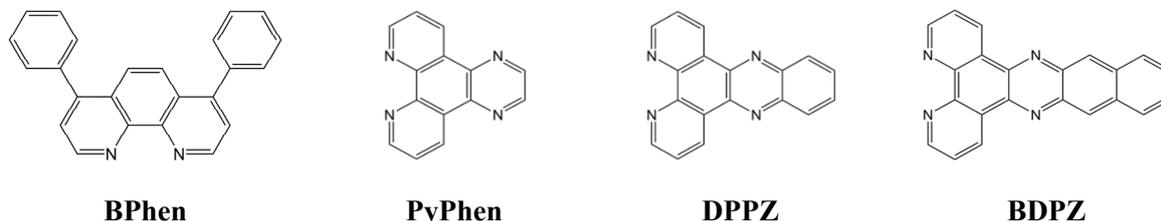
М.И. Козлов,<sup>a</sup> А.Н. Асландуков,<sup>a</sup> А.А. Ващенко,<sup>b</sup> В.В. Уточникова<sup>a</sup>

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

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

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку обладают узкими эмиссионными полосами (до 10 нм), что гарантирует высокую чистоту света. В настоящее время среди различных КС лантанидов, обладающих электролюминесцентными свойствами, наиболее стабильными являются ароматические карбоксилаты. В нашей группе был предложен способ увеличения электрон-транспортных свойств КС лантанидов за счёт введения нейтральных лигандов, обладающих высокой подвижностью носителей заряда.

В ходе развития этого подхода в нашей работе в качестве нейтральных лигандов были выбраны производные 1,10-фенантролина: BPhen и PyPhen, способные сенсibilизировать люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$ , а также лиганды DPPZ и BDPZ способные сенсibilизировать люминесценцию  $\text{Yb}^{3+}$  (Рис.1). Для обеспечения растворимости КС в качестве анионного лиганда был выбран пентафторбензоат анион ( $\text{pfb}^-$ ). Таким образом, объектами исследования стали разнолигандные комплексы  $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$ ,  $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{PyPhen})$ ,  $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$  и  $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{BDPZ})$ . Целью данной работы стало исследование возможности использования производных 1,10-фенантролина как лигандов, сенсibilизирующих люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  и повышающих электрон-транспортные свойства комплексов.



**Рис.1.** Энергии триплетного уровня производных 1,10-фенантролина

Полученные комплексы  $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{PyPhen})$  и  $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{BDPZ})$  были растворимы только в ДМФА и ДМСО, что привело к низкому качеству пленок и невозможности использования в OLED. В то время как хорошо растворимые в хлороформе  $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$  и  $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$  были успешно протестированы в OLED с гетероструктурой ИТО/PEDOT:PSS/poly-TPD/EML/TPBi/LiF/Al, а для комплекса  $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$  была получена одна из самых высоких эффективностей OLED на основе Yb, нанесённых из раствора ( $30 \mu\text{W/W}$ ). Кроме того, впервые были экспериментально измерены энергии НОМО и LUMO и подвижность носителей заряда в тонких плёнках комплексов лантанидов.

**e-mail:** makariy.kozlov@gmail.com

# ФОРМАМИДИНАТНЫЕ, ТРИАЗЕНИДНЫЕ И БИС-АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln(III) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Д.С. Колыбалов,<sup>a,б</sup> В.С. Абдрахманова,<sup>б</sup> М.В. Новиков,<sup>б</sup> Т.С. Сухих,<sup>a,б</sup> Д.А. Баширов,<sup>a,б</sup> С.Н. Конченко<sup>a,б</sup>

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

б) *Новосибирский государственный университет*

Химия координационных соединений редкоземельных элементов (Ln) с анионными N,N'-хелатирующим лигандами (амидинатами, гуадинатами, β-дикетиминатами) активно развивается в течение последних десятилетий. Наличие объемных заместителей у атомов азота в таких лигандах позволяет стабилизировать комплексы Ln в неустойчивой степени окисления II, а также получать гетеролептические комплексы Ln(III) с алкильными, гидридными или редокс-активными лигандами, проявляющие каталитическую.

В нашей лаборатории была получена серия хлоридных комплексов с одно- и двухзарядными анионными N,N'-хелатирующим лигандами (рис.1). Хлориды в данных комплексах могут быть замещены на лиганды, проявляющие восстановительные свойства,

в качестве которых были выбраны арилхалькогенолаты, пиразинид и нафталид. По реакции ионного обмена были получены формамидинатные комплексы [Ln(FormDipp)<sub>2</sub>(QPh)(thf)] (Q = S, Ln=Y, Tb, Dy, Gd, Ho, Tm; Q = Se, Ln=Y, Tb, Er) и триазенидный комплекс [Tm(N<sub>3</sub>Dipp)<sub>2</sub>(SPy)]. В реакции комплексов [Ln(FormDipp)<sub>2</sub>Cl(thf)] (Ln = Dy, Y) с пиразином (Pz) и KC<sub>8</sub> были получены комплексы [Ln(FormDipp)<sub>2</sub>(Pz)]<sub>2</sub> содержащие мостиковые пиразинидные лиганды Pz<sup>-</sup>. А при взаимодействии [Y(Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>)Cl(thf)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> с нафталином и KC<sub>8</sub> получен биядерный комплекс [{Y(Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>)(thf)<sub>2</sub>}(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)].

Восстановительные свойства полученных соединений проверены на реакциях с элементарными халькогенами, в результате которых были получены новые полихалькогенидные комплексы Ln(III).

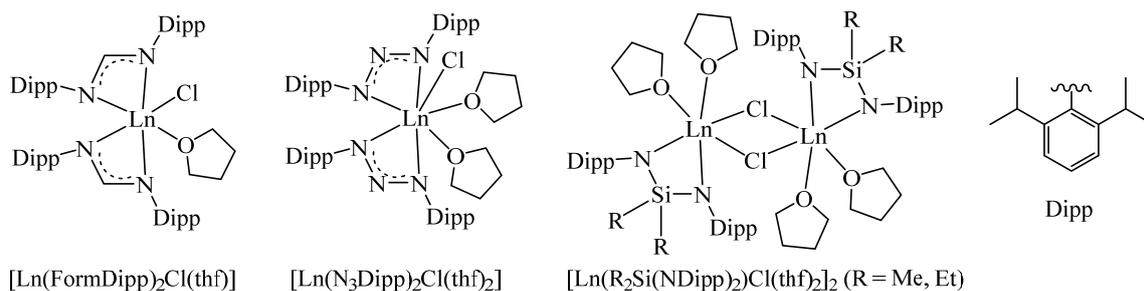


Рис. 1. Комплексы Ln(III) с N,N'-хелатирующими лигандами.

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

e-mail: demos\_9@mail.ru

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ V-Ln (Yb, Sm, Tm)

А.Ю. Конохова<sup>a,б</sup>, М.Ю. Афонин<sup>a</sup>, Т.С. Сухих<sup>a,б</sup>, С.Н. Конченко<sup>a,б</sup>

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

б) Новосибирский государственный университет

Комплексы, сочетающие 3d и 4f металлы, перспективны как объекты, от которых ожидается проявление интересных магнитных свойств, в том числе мономолекулярный магнетизм. В данной работе для синтеза ванадий-лантаноидных халькогенидных комплексов был использован восстановительный подход, заключающийся в восстановлении лантаноценами полихалькогенидных соединений ванадия: метилциклопентадиенильных комплексов с дисульфидными мостиковыми лигандами:  $[(^{\text{Me}}\text{CpV})_2\text{S}_4]$ ,  $[(^{\text{Me}}\text{CpV})_2\text{S}_5]$ .

В результате реакции  $[(^{\text{Me}}\text{CpV})_2\text{S}_4]$ , содержащего один дисульфидный мостик, с  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{thf})_2]$  было выделено несколько продуктов:  $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(^{\text{Me}}\text{CpV})_4(\mu^3\text{-S})_6(\mu^4\text{-S})]$  (**1**) и  $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_3(^{\text{Me}}\text{CpV})_4(\mu^3\text{-S})_8]$  (**2**). В соединении **1** остов представляет собой два кубановых фрагмента  $\{\text{V}_2\text{Sm}_2\text{S}_4\}$ , сочлененных по двум ребрам Sm-S-Sm (Рис. 1, 1). Остов соединения **2** состоит из фрагментов  $\{\text{Sm}_3\text{S}\}$  и  $\{\text{V}_4\text{S}_7\}$ .

В реакции  $[(^{\text{Me}}\text{CpV})_2\text{S}_4]$  с  $[\text{Cp}^*\text{TmBPh}_4]$  в присутствии  $\text{K}\text{C}_8$  был выделен новый гетерометаллический комплекс тулия, ядро которого имеет кубановое строение  $\{\text{TmV}_3\text{S}_4\}$ . К каждому атому металла в этом соединении координировано по одному циклопентадиенильному лиганду.

Реакция более халькогеннасыщенного комплекса  $[(^{\text{Me}}\text{CpV})_2\text{S}_5]$ , содержащего два дисульфидных мостика, с  $[\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{thf})_2]$  приводит к нейтральному пятиядерному кластеру  $[\text{Cp}^*_4\text{Yb}_3\text{S}_6(^{\text{Me}}\text{CpV})_2]$  (Рис. 1, 2), в котором к кубановому ядру  $\{\text{V}_2\text{Yb}_2\text{S}_4\}$  по одной из граней дополнительно присоединен фрагмент  $\{\text{Cp}^*_2\text{YbS}_2\}$ .

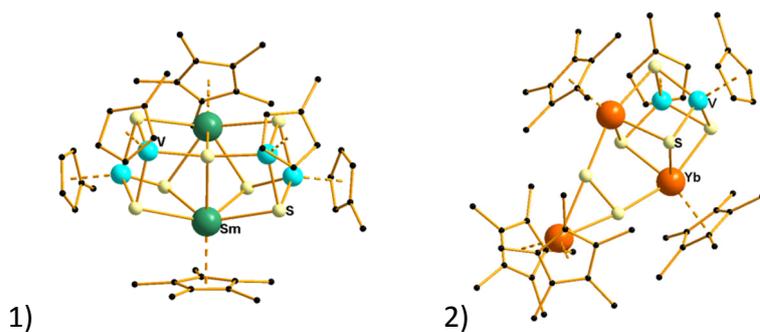


Рис. 1. Строение остовов продуктов реакций.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10294).  
**e-mail:** kon-an-yu-97@yandex.ru

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДА МЕДИ-ХРОМА ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ И ЦЕРИЕМ

Е.В. Коротаев, М.М. Сыроквашин, И.Ю. Филатова, А.В. Сотников  
*ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090*

Твёрдые растворы на основе дисульфида меди-хрома  $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$  (M – переходной или редкоземельный металл,  $x=0-0.40$ ) в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных функциональных материалов для современной электроники. Данные материалы обладают рядом свойств, перспективных для практического применения: ионная проводимость [1], термоэлектрические свойства [2-3], магнитные свойства [1, 4-5], колоссальное магнетосопротивление, фазовый переход металл-диэлектрик [5-6].

Исходная дисульфидная матрица  $\text{CuCrS}_2$  является перспективным термоэлектрическим материалом [2-3], однако, термоэлектрические свойства и электронное строение катион-замещенных твердых растворов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$  изучены недостаточно. В этой связи, в рамках представленной работы, было проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование особенностей электронного строения и термоэлектрических свойств катион-замещенных дисульфидов  $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$  (Ln=La, Ce):

- исследованы температурные зависимости коэффициента Зеебека и статической магнитной восприимчивости в температурном диапазоне 100-770К;
- изучены температурные зависимости статической магнитной восприимчивости в температурном диапазоне 80-770К
- проведено исследование характера распределения атомных парциальных плотностей занятых и свободных состояний в  $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$  (Ln=La, Ce) на основании теоретических расчетов в программном пакете ADF.

- [1] R.F. Almukhametov, R.A. Yakshibaev et al. Phys. Stat. Sol. (b) 236, 29 (2003).
- [2] D. Srivastana, G.C. Tewari et al. J. Phys.: Condens.Matter. 25, 105504 (2013).
- [3] A. L. Hansen, T. Dankwort, H. Groß et al. J. Mater. Chem. C, 36 9331(2017)
- [4] A. Karmakar, K. Dey, S. Chatterjee et al. Appl. Phys. Letters 104, 052906 (2014).
- [5] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский. Физика низких температур **32**, 954 (2006).
- [6] N. Tsujii, H. Kitazawa, G. Kido, Phys. Stat. Sol. (C). 3 4417-4418(2006).

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10073)

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

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

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

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

Гетерометаллические комплексы, содержащие металлоорганические лиганды, остаются малоизученными. В последние годы мы получили и исследовали ряд серий 3d-4f-биметаллических комплексов, содержащих фрагменты цимантрена<sup>1</sup> ( $\text{CymH} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ), ферроцена<sup>1,2</sup> ( $\text{FcH} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ) и бенхротрена<sup>3</sup> ( $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ).

Используя  $\text{FcCO}_2\text{H}$  и триэтаноламин ( $\text{H}_3\text{tea}$ ), мы получили новые изоструктурные триметаллические комплексы  $[\text{Ln}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{FcCO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{tea})_2] \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$  (**1**),  $\text{Dy}$  (**2**),  $\text{Ho}$  (**3**),  $\text{Er}$  (**4**) и  $\text{Y}$  (**5**); *Solv* - гостевые молекулы растворителя), имеющие дефектную дикубановую структуру (рис. 1, слева). Для  $\text{Dy}$  был получен аналогичный комплекс  $[\text{Dy}_2\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{CymCO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{Htea})_2] \cdot \text{Solv}$  (**6**). Магнитные исследования в постоянном поле выявили ферромагнитные взаимодействия в **2** и **3** при  $T \approx 25$  К и в **5** ниже 20 К. Комплексы **1**, **2**, **3**, **4** и **6** проявляют свойства молекулярных магнитов с барьерами перемагничивания ( $\Delta_{\text{eff}}/\text{кВ}$ ) 56, 80 48, 14 и 20 К, соответственно. Термолиз **1-5** на воздухе приводит к перовскитоподобным фазам  $\text{LnFe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$ .

С использованием  $\text{CymCO}_2\text{H}$  и лиганда  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$  ( $\text{DppfO}_2$ ), была получена серия новых гетеролептических 3d-3d'-4f-комплексов  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$  (**7**),  $\text{Dy}$  (**8**),  $\text{Ho}$  (**9**) и  $\text{Er}$  (**10**)) (рис. 1, справа). По данным исследований в переменном магнитном поле, комплексы **9** и **10** – молекулярные магниты с величинами  $\Delta_{\text{eff}}/\text{кВ}$  3.8 и 10.1 К, соответственно.

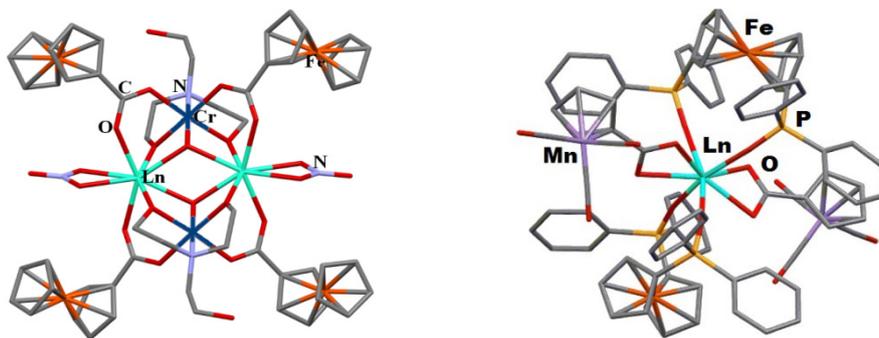


Рис. 1. Структуры комплексов **1-5** (слева) и катионов в соединениях **7-10** (справа).

[1] P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin et al., *Russ. J. Coord. Chem.* **2016**, 42, 591.

[2] N.N. Efimov, P.S. Koroteev, A.V. Gavrikov, A.B. Ilyukhin et al., *Magnetochemistry* **2016**, 2(4), 38.

[3] A.V. Gavrikov, P.S. Koroteev, N.N. Efimov, Zh.V. Dobrokhotova et al., *Dalton Trans.* **2017**, 46, 3369.

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

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

# ПОЛИМОРФИЗМ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$

А.Б. Кузнецов<sup>а</sup>, К.А. Кох<sup>а</sup>, Н.Г. Кононова<sup>а</sup>, В.А. Светличный<sup>б</sup>, Б. Уралбеков<sup>в</sup>

а) *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*

б) *Томский государственный университет, Томск 634050, Россия*

в) *Казахстанский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы 050040, Казахстан*

Люминесценция РЗЭ активно применяется в создании твердотельных источников когерентного излучения, светодиодов, дисплеев, сенсоров и др. Люминесценция в основном определяется строением электронной структурой энергетических уровней атома РЗЭ, а также матрицей. Выбор оптимальной матрицы позволяет управлять относительной интенсивностью или даже настраивать интенсивность полос излучения для нужных применений. Для большинства РЗЭ основное излучение лежит в области 5d-4f или 4f-4f переходов. Однако для получения красного и оранжево-красного излучения посредством 4f-4f перехода интерес представляют только соединения, содержащие ионы  $\text{Sm}^{3+}$ . Одними из перспективных типов матриц – это кристаллы боратов, вследствие простоты их получения, химической стабильности, короткого края УФ поглощения, хороших оптических и лазерных характеристик. Примечательная особенность боратов состоит в большом количестве разнообразных кристаллических структур, что является следствием полимеризации анионных группировок В-О. В данной работе изучены динамика и причины структурных переходов в соединении  $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ . Кроме того, для этих соединений были изучены спектры поглощения и люминесценции в ИК-видимом – УФ диапазоне, а также оценена интенсивность генерации второй гармоники относительно КДР. Для большинства боратных соединений характерна октаэдрическая координация РЗЭ (R) ( $\text{RBO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$  и др.), тогда как для  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  (M=Al, Ga, Sc) это искаженная тригональная призма. Большая часть этих соединений имеет нецентросимметричную структуру минерала хантита  $R32$ , а также несколько полиморфных модификаций  $C2/c$ ,  $Cc$  и  $R-3$ . Возможно, такие фазовые переходы могут быть связаны с несовершенством состава, которое может быть вызвано замещением М позиций атомами R, как это описано для некоторых соединений, например,  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ . Такой обмен позициями увеличивает вероятность взаимодействия между активными атомами, что может приводить к концентрационному тушению люминесценции.

**Благодарности:** Данная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-33-90012, базового проекта ИГМ СО РАН и ГФ МОН РК IRN AP05130794.

**e-mail:** ku.artemy@igm.nsc.ru

# ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ β-ДИКЕТИМИНАТ-ТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

О.А. Миронова<sup>а,б</sup>, Т.С. Сухих<sup>а</sup>, С.Н. Конченко<sup>а,б</sup>, Н.А. Пушкаревский<sup>а,б</sup>

а) Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН

б) Новосибирский государственный университет

Комплексы лантаноидов, содержащие халькоген-донорные лиганды, остаются малочисленным классом координационных соединений лантаноидов, несмотря на развитие их химии в последние два десятилетия. Это обусловлено высокой оксофильностью лантаноидов, что сильно усложняет синтез и изучение свойств полученных веществ. Тем не менее, такие комплексы интересны как прекурсоры для термального синтеза лантаноид-халькогенидных материалов, обладающих интересными магнитными и люминесцентными свойствами, а молекулярные комплексы способны проявлять ИК люминесценцию.

В данной работе были изучены β-дикетиминатные  $[Ln(nacnac)_2(thf)_2]$  и β-дикетиминат-тиолатные комплексы  $[Ln(nacnac)(SR)_2(thf)_n]$  ( $Ln = Nd, Sm, Tb, Dy$ ;  $R = Ph, 2-Py$ ;  $n = 0, 1$ ), полученные по реакциям ионного обмена. Атомы серы в координационной сфере препятствуют фононному рассеянию энергии. И тиолаты, и β-дикетиминатный лиганд способны сенсibilизировать собственную люминесценцию катионов лантаноидов, а их сочетание в комплексе, предположительно, может привести к усилению люминесценции. Исследование люминесценции полученных веществ в растворе в ТГФ и в твёрдом виде показало, что тиолаты являются более эффективными сенсibilизаторами люминесценции, чем β-дикетиминат, поскольку эмиссия иодидных комплексов значительно менее интенсивна, чем эмиссия β-дикетиминат-тиолатных. Для комплекса  $[Tb(nacnac)(SPh)_2(thf)]$  была обнаружена зелёная эмиссия с квантовым выходом 17% и временем жизни 366 мкс.

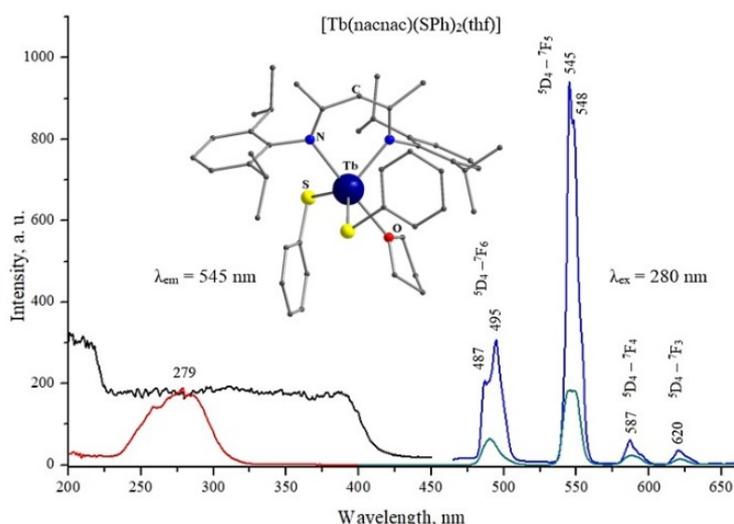


Рис. 1. Спектры возбуждения и люминесценции  $[Tb(nacnac)(SPh)_2(thf)]$  в растворе с концентрацией порядка  $10^{-4}$  и в твёрдой фазе.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 16-13-10294).

**e-mail:** o.mironova@g.nsu.ru

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАКАНСИЙ КИСЛОРОДА В КУБИЧЕСКИХ ФАЗАХ СИСТЕМЫ $\text{HfO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ : AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ

Т.В. Перевалов

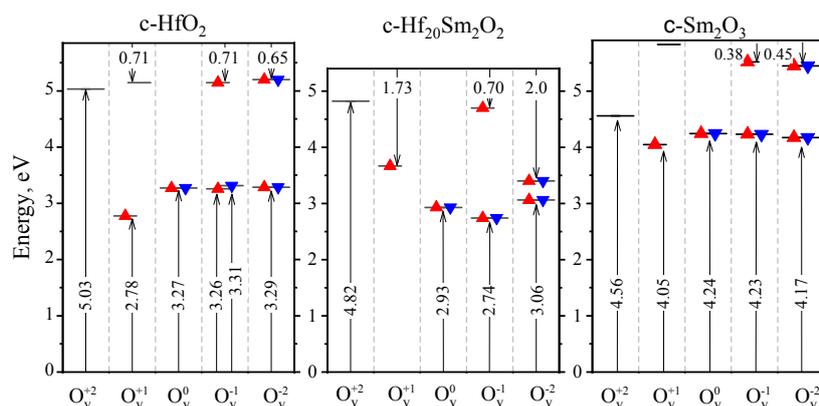
*ИФП СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13*

Моделирование кубических фаз  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (Fm-3m, 80 атомов в суперячейке),  $\text{Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$  (Fd-3mS, 88 атомов) и  $\text{HfO}_2$  (Fm3m, 81 атом) проводилось в программном пакете Quantum ESPRESSO в рамках теории функционала плотности в модели периодических ячеек с гибридным функционалом GAUPBE. Валентные электроны описывались плосковолновым базисом, а остов - псевдопотенциалами. Вакансия O создавалась удалением атома из суперячейки с последующей релаксацией структуры.

Расчётные значения ширины запрещенной зоны для  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$  и  $\text{HfO}_2$  составляют 5.9, 5.4 и 6.0 эВ.  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  имеют близкие значения статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 \approx 15$ , тогда как  $\text{Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$   $\epsilon_0 \approx 90$ . Это делает  $\text{Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$  весьма привлекательным high-к диэлектриком для кремниевых приборов. Значения  $\epsilon_\infty$  изучаемых оксидов блики между собой и наблюдается тенденция роста  $\epsilon_\infty$  (также как и плотности) с ростом  $x$  в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_y$ .

Для изученных оксидов качественно картина дефектных уровней в запрещённой зоне одинакова (рис. 1). Нейтральная вакансия O формирует одно заполненное глубокое состояние из  $5d$  орбиталей металла. Добавление электрона приводит к формированию второго, однократно заполненного уровня вблизи дна зоны проводимости, локализованному по поляронному механизму. И рисунка 1 и подобия электронных структур изучаемых оксидов можно сделать следующие выводы:

- 1) вакансии O в  $c\text{-Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$  ( $c\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ) являются центром локализации заряда для носителей заряда, и таким образом участвуют в проводимости заряда (токах утечки);
- 2) энергия ионизации ловушки W (вакансии O) за счёт локализации электрона в  $\text{Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$  должна быть  $W \approx 1.25$  эВ, как в  $\text{HfO}_2$ . Для  $c\text{-Sm}_2\text{O}_3$   $W < 1.25$  эВ.



**Рис. 1.** Положение и заселённость уровней в запрещенной зоне  $m\text{-HfO}_2$ ,  $c\text{-Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$  и  $c\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , обусловленных вакансией O в 5 возможных зарядовых состояниях.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант #18-53-52009. Моделирование осуществлялось на кластере ЦКП ССКЦ СО РАН  
**e-mail:** timson@isp.nsc.ru

# СЛОЖНЫЕ СУЛЬФИДЫ ЛАНТАНОИДОВ СОСТАВА $ALn_2CuS_6$ ( $A = K, Cs, Ln = La-Sm$ )

Т.А. Помелова,<sup>a</sup> С. Парк<sup>b</sup>, Н.Г. Наумов<sup>a,b</sup>

а) Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

б) Новосибирский государственный университет Новосибирск, Россия

Сульфиды РЗЭ обладают рядом интересных свойств, которые обуславливают их применение в качестве термоэлектриков, пигментов, оптических, люминесцентных и магнитных материалов. Структура бинарных сульфидов преимущественно имеет каркасное строение, в то время как структура тройных и четверных соединений с щелочными металлами как правило, слоистая или туннельная.

В рамках систематического изучения сложных четверных сульфидов РЗЭ нами были синтезированы новые соединения состава  $ALn_2CuS_6$  ( $A = K, Cs; Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ). Методом рентгеноструктурного анализа показано, что все изучаемые соединения имеют близкое слоистое строение. Анионные слои составлены из цепочек искаженных тригональных призм с двумя шапками  $\{LnQ_8\}$ , соединенных по основаниям. Цепочки связаны друг с другом через общие грани у шапок, образуя протяженный слой. При этом образуются тетраэдрические пустоты между цепочками, заполненные ионами меди. Катионы щелочного металла лежат в межслоевом пространстве. Основным отличием структур указанных соединений является распределение заполненных и пустых позиций меди – так, в соединениях типа  $CsCe_2CuS_6$  две имеющиеся позиции заполнены по 50%, в структуре  $KCe_2CuS_6$  – одна на 15%, другая – на 85%, а в соединениях  $KEu_2CuS_6$  и  $KSm_2CuS_6$  пустые и полностью заполненные позиции чередуются, что приводит к увеличению симметрии решетки с  $C2/m$  ( $KCe_2Cu_6$ ) до  $Fddd$ .

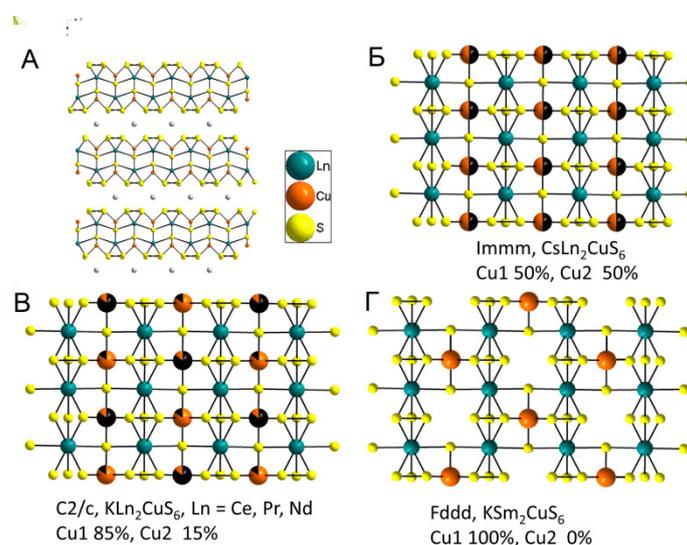


Рис. 1. Общий вид структуры (А) и строение анионного слоя структур  $ALn_2CuS_6$  и распределение катионов меди по двум позициям (Б-Г)

e-mail: pomelova@niic.nsc.ru

# ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК Sc НА СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ И КОНДЕНСАТОРОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

С.В. Рыбин<sup>а</sup>, Б.Е. Пушкарев<sup>б</sup>, В.И. Ладьянов<sup>б</sup>

а) ОАО «Элеконд», 427968, г. Саранул, ул. Калинина, 3

б) Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, Ижевск, Кирова, 132

Для увеличения удельной емкости алюминиевых электролитических конденсаторов электрохимическим травлением увеличивают эффективную площадь поверхности электродов (алюминиевой фольги), при котором общая толщина алюминиевой фольги не должна страиваться, а развитие эффективной поверхности прямо пропорционально съему металла, снижая механические характеристики до установленного предела.

Проведенные исследования конденсаторной алюминиевой фольги из алюминия высокой чистоты (99,99%) легированного скандием в количестве 0,001 мас.% впервые показали, что легирование Al столь малым количеством Sc приводит к изменению микроструктуры Al матрицы и повышению прочностных характеристик сплава. Наблюдаемые изменения микроструктуры фольги свидетельствуют о резком уменьшении размера зерна. Причиной таких структурных отличий от промышленной алюминиевой фольги могут быть следующие факторы:

1) При полунепрерывном литье в жидкой фазе, вероятно, сформировались кластеры {Al<sub>6</sub>Sc}, представляющие собой первую координационную сферу интерметаллида Al<sub>3</sub>Sc. Они изоморфны кристаллической решетке Al и хорошо им смачиваются. В результате чего они и выступали в качестве центров кристаллизации. При заявленной концентрации плотность их составляла более 600 на куб.мм.

2) При прокате сляба рассеянная примесь Sc формирует облака Коттрелла, которые препятствуют перемещению дефектов в алюминии. В результате крупные зерна дробятся на более мелкие, а слияния мелких зерен не происходит.

Изменение микроструктуры сплава при легировании Sc влияет на характер коррозии при электрохимическом травлении, позволяя получать сплошную сетку равномерно распределенных пор (питтингов), увеличивая эффективную поверхность и сохраняя механические характеристики в установленных пределах (рис.1). Так же выявлены следующие влияния микродобавок Sc:

- снижение энергозатрат на единицу полученной емкости (при одинаковом режиме травления получаемая удельная емкость до 32,1% выше, чем на типовой Al фольге);
- увеличение удельных характеристик конденсаторов до 32%;
- снижение габаритных характеристик конденсаторов до 10%;
- снижение массы конденсаторов до 10%;
- снижение себестоимости изготовления конденсаторов (за счет снижения энергозатрат при производстве травленной конденсаторной фольги).

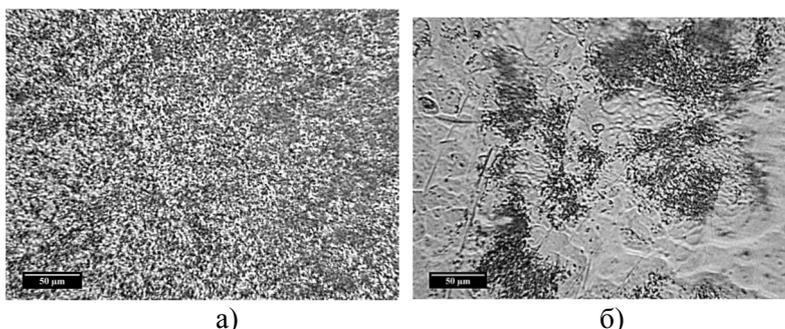


Рис. 1. Микроструктура поверхности травленной конденсаторной Al фольги, легированной Sc (а) и промышленно применяемой (б).

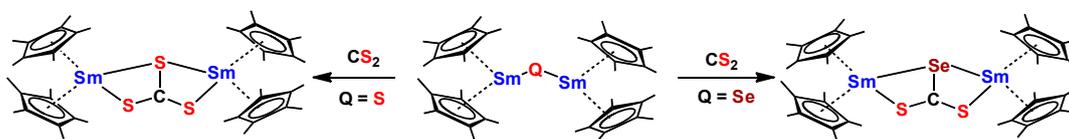
# ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ КАК СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ СИНТОНОВ «Q<sup>2-</sup>»

Б.Ю. Савков, А.Г. Дёмкин, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко

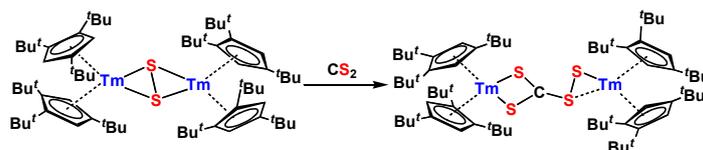
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Проспект Академика Лаврентьева, 3.

В данной работе изучены реакции лантаноцехалькогенидных комплексов  $[\text{Cp}^x_2\text{Ln}(\mu\text{-Q})]$  и  $[\text{Cp}^x_2\text{Ln}(\mu\text{-Q}_2)]$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Cp}^x = \text{Cp}^*, \text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$ ) с сероуглеродом. Установлено, что в каждой из этих реакций наблюдается внедрение  $\text{CS}_2$  по связи  $\text{LnQ}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tm}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), приводящее к образованию новых халькогенидных комплексов лантаноидов с лигандами  $\text{CS}_3^{2-}$ ,  $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$  и  $\text{CS}_4^{2-}$ .

В реакциях самароценсульфида и самароценселенида с  $\text{CS}_2$  в тетрагидрофуране при комнатной температуре приводит к соединениям  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-CS}_2\text{Q})]$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ):



Реакция с тулоцендисульфидом приводит к аналогичному продукту  $[\text{Cp}^*{}'_2\text{Tm}(\mu\text{-CS}_2(\text{S}_2))]$ , содержащему дисульфидный фрагмент:



Для соединений серы и селена получены монокристаллы и определена структура методом РСА.

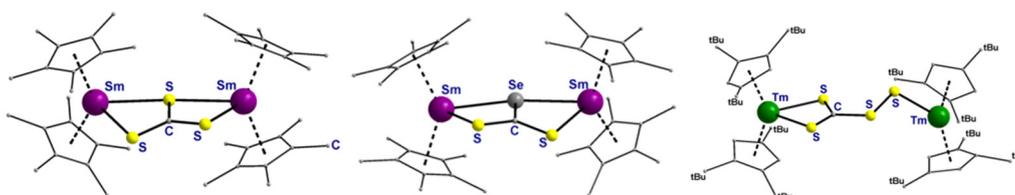


Рис. 1. Структуры комплексов  $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\text{CS}_3)$ ,  $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\text{SeCS}_2)$  и  $(\text{Cp}^*_2\text{Tm})_2(\text{S-SCS}_2)$

Таким образом, было показано, что халькогенидные и дихалькогенидные комплексы лантаноидов действительно являются источниками соответствующих синтонов  $\text{Q}^{2-}$  и  $\text{Q}_2^{2-}$ , что позволяет считать их перспективными реагентами для синтеза необычных разнохалькогенидных и полихалькогенидных органических и неорганических лигандов.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00568)

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

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ  
НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОБОРАТОВ  
 $\text{Li}_{1-3x}\text{R}_x\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  (R – Pr, Nd, Sm, Tb)**

Е. А. Симонова, В. С. Шевченко, А.Б. Кузнецов, Н.Г. Кононова, А.А. Крагжда,  
М.В. Колесниченко, А.Е. Кох

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии  
и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. ак. Коптюга 3, Новосибирск 630090*

Значительная доля люминесцентных материалов, используемых на сегодняшний день, как в науке, так и в повседневной жизни, создана на базе боратных соединений, что, прежде всего, связано с их высокой химической стабильностью. Фторидобораты со сложным катионным составом, активированные редкоземельными элементами могут быть использованы в качестве новых люминофоров, превосходящие по своим функциональным свойствам используемые в настоящее время.

Кристаллы  $\text{Li}_{1-3x}\text{R}_x\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  (R – Pr, Nd, Sm, Tb) были выращены из высокотемпературных растворов-расплавов методом TSSG. С помощью метода монокристаллической рентгеновской дифракции было уточнено расположение атомов для допированных кристаллов в центросимметричной тетрагональной элементарной ячейке  $I4/mcm$ .

Допирование матрицы  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  оксидами редкоземельных элементов  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  проявляется в спектрах поглощения в виде набора характерных структурных полос, присущих ионам  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ . Для образцов, допированных неодимом, в области 700-850 нм, проявляются переходы  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  и  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ . Отметим, что полосы поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  практически не перекрываются с поглощением матрицы, вызванной дихроизмом. Для образцов допированных празеодимом, электронные переходы из основного состояния  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ ,  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ ,  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ .

Спектры люминесценции образцов, допированных неодимом, также соответствуют спектру электронных переходов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и характеризуются структурными переходами  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (875 нм) и  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (1064 нм). Образцы, допированные празеодимом, имеют аналогичные спектры люминесценции с наиболее интенсивной полосой в диапазоне длин волн от 580-660 нм, связанной с электронными переходами  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  и  $^3P_0 \rightarrow ^2F_2$  в ионе  $\text{Pr}^{3+}$ .

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-32-20001 и 18-48-543012).

**e-mail:** simonovaea@igm.nsc.ru

# РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУР ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Eu, Yb) С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ФЕНАНТРЕНХИНОНОВЫМ ЛИГАНДОМ

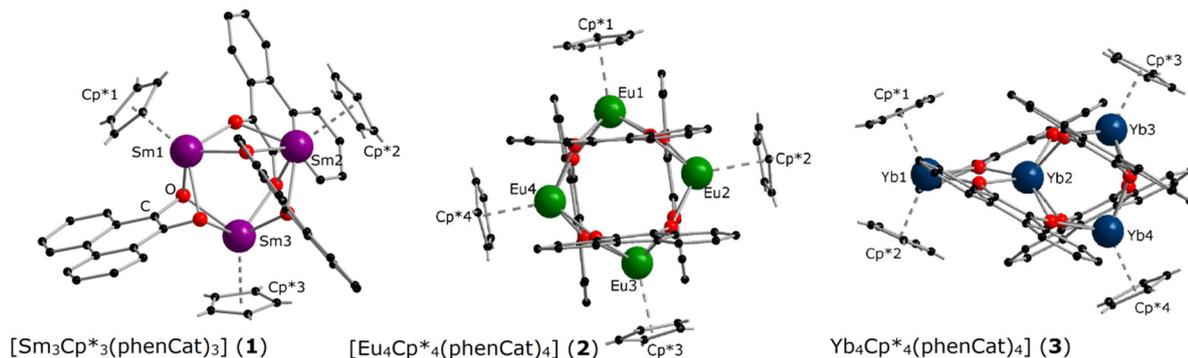
Д.К. Синица,<sup>a</sup> Н.А. Пушкаревский,<sup>a,б</sup> Т.С. Сухих,<sup>a</sup> С.Н. Конченко<sup>a,б</sup>

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

б) Новосибирский государственный университет

Комплексы с *o*-бензохинонами в качестве редокс-активных лигандов известны для большинства *p*- и *d*-элементов, но гораздо менее изучены для типичных оксофильных элементов, таких как лантаноиды. Для таких комплексов представляют интерес магнитные свойства, связанные с наличием нескольких парамагнитных центров, а также реакционная способность, обусловленная редокс-активностью. Ранее мы исследовали комплексы Sm, Eu и Yb с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном (3,6-Q) [1], в данной работе мы изучаем комплексообразование с его аналогом — 9,10-фенантренхиноном, который может существовать в нейтральной форме (phenQ), в виде анион-радикала (phenSQ<sup>-</sup>) и дианиона (phenCat<sup>2-</sup>). По линейным размерам этот лиганд близок к 3,6-Q в плоскости циклов, но в два раза меньше в поперечном направлении из-за отсутствия объёмных *t*Bu групп. Сравнение строения комплексов этих двух лигандов позволит понять влияние их объёмных характеристик на структуру.

В реакциях лантаноценов [LnCp\*<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] с phenQ образуются комплексы с общей формулой [Ln<sub>n</sub>Cp\*<sub>n</sub>(phenCat)<sub>n</sub>], где *n* = 3 для Ln = Sm (1), *n* = 4 для Eu (2) и Yb (3). В комплексе 1 фрагменты SmCp\* образуют практически равносторонний треугольник и связаны  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ -мостиковыми катехолатами. Комплекс 2 состоит из четырёх фрагментов EuCp\*, образующих искажённый квадрат, при этом каждый катехолатный лиганд является  $\mu_3$ -мостиковым. В комплексе 3 два фрагмента YbCp\* и атом Yb, образующие равносторонний треугольник, связаны  $\mu_3$  хелатно-мостиковыми лигандами с внешним четвертым атомом металла в составе фрагмента YbCp\*<sub>2</sub>. Интересно, что в 2 и 3 между хиноновыми циклами наблюдается  $\pi$ - $\pi$  стэкинг, который можно рассматривать как дополнительное стабилизирующее взаимодействие.



[1] N. A. Pushkarevsky, M. M. Khusniyarov, S. N. Konchenko *et al.*, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1269–1278.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-01192)

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

# КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМ β-ЕНАМИНДИОНА: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

К.С. Смирнова,<sup>a</sup> Е.В. Лидер,<sup>a,b</sup> Т.С. Сухих,<sup>a,b</sup> И.П. Поздняков,<sup>b,в</sup> В.В. Доценко<sup>г</sup>

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

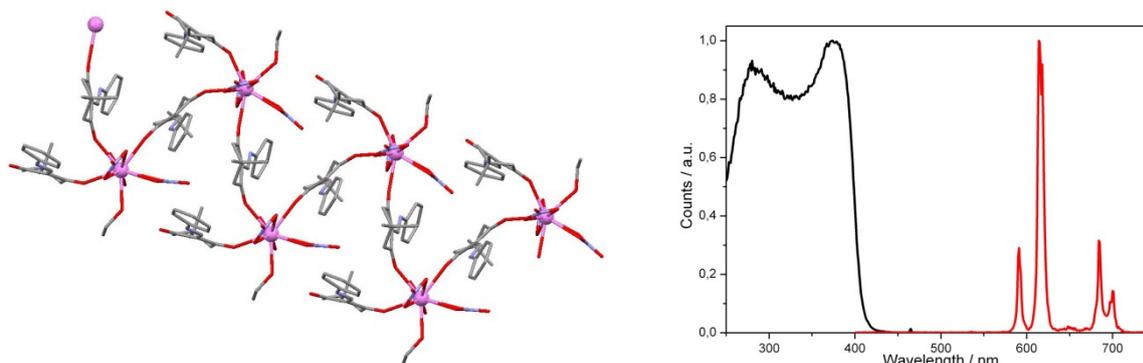
*б) Новосибирский государственный университет*

*в) Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН*

*г) Кубанский государственный университет*

Комплексные соединения лантанидов интересны в первую очередь тем, что проявляют выраженные люминесцентные свойства. Однако материалы на основе лантанидов при воздействии на них прямого возбуждения достаточно редко обладают интенсивным излучением ввиду запрета f-f переходов. Поэтому чаще всего в комплексных соединениях Ln(III) в качестве лигандов используют органические молекулы, способные поглощать свет и переносить энергию на ион металла, после чего происходит эмиссия. Данный механизм с непрямым возбуждением Ln(III) называется антенным эффектом.

В данной работе в качестве «антенны» использовали производное β-енаминдиона – 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (L). Получен ряд комплексов лантанидов с данным органическим лигандом состава  $[ML_2(NO_3)_3]_n$ , где M = Ce<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>. Поликристаллические образцы охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов. Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура комплексов церия(III) и самария(III) – полимерные цепочки  $[ML_2(EtOH)(NO_3)_3]_n$ , в которых две молекулы лиганда координируются двумя разными способами (рис. 1).



**Рис. 1.** Структура полимерной цепи  $[CeL_2(EtOH)(NO_3)_3]_n$  и спектр возбуждения люминесценции и эмиссии для комплекса  $[EuL_2(NO_3)_3]_n$ .

Для всех полученных соединений проведено всестороннее изучение люминесцентных свойств, определены времена жизни возбужденных состояний и квантовый выход люминесценции.

**e-mail:** smirnova\_ksenya96@mail.ru

# ПЕРЕРАБОТКА ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ОРДЫНСКИХ ПЕСКОВ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.Г. Наумов, В.В. Соколов, И.Ю. Филатова, Б.М. Кучумов  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Филипповский участок Ордынского месторождения ильменит-цирконовых песков не имеет явных преимуществ перед другими титано-циркониевыми россыпями России (Туганской, Тарской и др.). Исследованная на сегодняшний день скваженной гидродобычей часть участка позволила оценить запасы песка в объёме 3881,2 тыс.м<sup>3</sup> с содержанием ильменита 88,336 тыс.т., лейкоксена 9,134 тыс.т., циркона 6,417 тыс.т., кварц-полевошпатового песка 6210 тыс.т., рутила (TiO<sub>2</sub>) 56,362 тыс.т., диоксида циркония (ZrO<sub>2</sub>) 15,288 тыс.т. Как мы уже отмечали [1], по нашим данным особенностью и преимуществом ильменит-цирконовых песков Филипповского участка является заметное содержание редкоземельных элементов средней и тяжелой группы, таких как **Eu, Gd, Dy, Er**, в отличие от **La, Ce, Nd, Sm** для Туганских и Тарских песков и в отличие от данных по практически равномерному распределению РЗЭ в подобных песках. Принимая во внимание результаты анализов по содержанию РЗЭ в магнитной фракции и в отмагниченных песках можно оценить запасы редкоземельных элементов на разведанном участке ильменит-цирконовых песков. Оценка запасов суммарного содержания РЗЭ в ильменитовом концентрате даёт величину порядка 3 тыс.т., в отмагниченных песках порядка 800 тыс.т. Ильменитовый и лейкоксеновый с кварц-полевошпатовым песком концентраты, где сосредоточены в основном редкоземельные элементы, относятся к трудно вскрываемым и для их разложения используют концентрированную серную кислоту. Применение предварительного плавления или спекания со щёлочью или карбонатом натрия позволяет снизить концентрацию серной кислоты до 25 % и улучшить экологию. Но в промышленных масштабах такая технология пока не используется. Хорошие результаты по вскрытию этих концентратов даёт спекание с тиосульфатом натрия [2] или карбонатом натрия и серой с выделением сульфидов и последующей обработкой разбавленными серной или соляной кислотами. Процесс требует доработки с точки зрения экологии. Более экологично использовать для вскрытия этих концентратов кислый сернокислый калий спеканием до 750<sup>0</sup> С с последующей обработкой горячей водой до растворения спёка и осаждения из сернокислотного фильтрата аммиаком гидроксидов металлов с получением после прокалики при 850<sup>0</sup>С концентрата на основе оксида железа, содержащего редкоземельные элементы с суммарной концентрацией до 7,7-7,8 %.

[1] Соколов В.В., Филатова И.Ю., Кучумов Б.М., Наумов Н.Г. Концентрирование содержания редкоземельных элементов в Ордынских ильменит-цирконовых песках// Всероссийская конференция «III Российский день редких земель» 20-21 февраля 2017, Новосибирск, Россия, с. 28

[2] Соколов В.В., Трушников Л.Н., Петрова Е.А. Обогащение ильменитовых концентратов тиосульфатной обработкой//VI Уральский горнопромышленный форум, 2-4 декабря 2015, Екатеринбург, с. 100.

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

# СИСТЕМА $Tb_2O_3-Li_6Tb(VO_3)_3$ : ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ, ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

В.А. Трифонов<sup>а</sup>, Р.Е. Николаев<sup>а</sup>, Е.В. Полякова<sup>а,б</sup>,  
И.Ю. Филатова<sup>а</sup>, А.А. Павлюк<sup>а</sup>, Н.Г. Наумов<sup>а,б</sup>

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

б) Новосибирский государственный университет

Кристаллы из полупрозрачного оксида тербия ( $Tb_2O_3$ ) кубической модификации рассматриваются как материал нового поколения изоляторов Фарадея для лазеров с высокой средней мощностью. Так кристаллы  $Tb_2O_3$  продемонстрировали константу Верде по меньшей мере в три раза выше, чем кристаллы  $Tb_3Ga_5O_{12}$  (TGG), являющиеся в настоящее время одним из коммерческих материалов для изоляторов Фарадея.

Кубическая модификация для полупрозрачных редкоземельных оксидов является низкотемпературной. Для оксида тербия фазовый переход из кубической модификации в моноклинную происходит при 1500-1875 °С, в связи с чем выращивание кристаллов  $Tb_2O_3$  из системы  $Tb_2O_3$ -растворитель при температуре ниже фазового перехода является предпочтительным методом.

В работе проведено физико-химическое исследование системы  $Tb_2O_3-Li_6Tb(VO_3)_3$ , перспективной для роста кристаллов оксида тербия кубической модификации. Исследованы растворимость оксида тербия в  $Li_6Tb(VO_3)_3$  и процесс испарения насыщенного раствора в области температур 1055-1285 °С. Полученные данные по растворимости согласованы с литературными данными и представлены графически (рис. 1). Установлено, что высокотемпературный раствор испаряется инконгруэнтно. Основными компонентами пара являются оксиды лития и бора в соотношении близком к  $Li_2O:B_2O_3=4:1$ . При повышении температуры испарения в составе пара возрастает содержание оксида тербия и при температуре 1250 °С соотношение оксидов в паре равно  $Li_2O:B_2O_3:Tb_2O_3=62:15:1$ .

В докладе обсуждаются особенности физико-химического исследования системы  $Tb_2O_3-Li_6Tb(VO_3)_3$ , первые результаты по росту (рис. 2) и отжигу кристаллов  $Tb_2O_3$ .

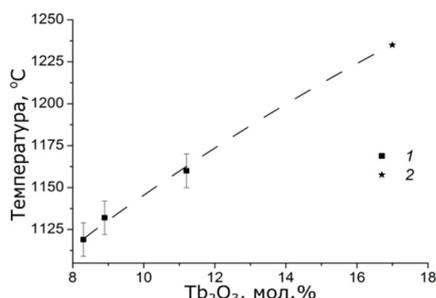


Рис. 1. Растворимость оксида тербия в  $Li_6Tb(VO_3)_3$ . 1 — результаты данной работы; 2 — данные из работы [CrystEngComm. 2015. 17. 492–497].



Рис. 2. Друза кристаллов  $Tb_2O_3$ , выращенная из раствора-расплава.

e-mail: trifonov-va@mail.ru

# МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЛАНТАНА НА ОСНОВЕ ДИ-ГИДРОКСИ-ПАРА-ХИНОНОВ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

О.Ю. Трофимова, А.В. Пискунов

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

Методом сольватотермального синтеза на основе солей лантана, 2,5-ди-гидрокси-пара-хинона (2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона (H<sub>2</sub>pQ) или хлораниловой кислоты (H<sub>2</sub>CA)) и терефталевой кислоты (H<sub>2</sub>bdc) в среде диметилформамида (DMF) получены 3D металл-органические координационные полимеры (Схема 1).

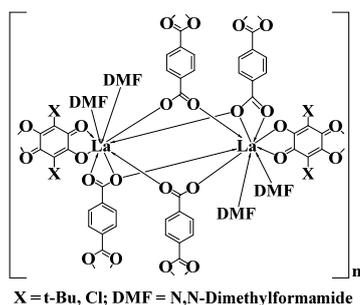


Схема 1. Координационное звено металл-органических координационных полимеров  $[La_2(pQ)_2(bdc)_4 \cdot 4DMF]_n$  (X = t-Bu) и  $[La_2(CA)_2(bdc)_4 \cdot 4DMF]_n$  (X = Cl)

По данным РСА независимая часть молекулы полимера содержит два иона лантана, связанных четырьмя дианионами терефталевой кислоты. Каждый ион металла также координирует две молекулы DMF и дианион 2,5-ди-гидрокси-пара-бензохинона (Рис. 1). Свободное пространство между полимерными цепями в  $[La_2(pQ)_2(bdc)_4 \cdot 4DMF]_n$  занято координированными молекулами DMF и трет-бутильными заместителями хинонового лиганда. МОКП  $[La_2(CA)_2(bdc)_4 \cdot 4DMF]_n$  содержит две сольватных молекулы DMF на координационное звено, что свидетельствует об освобождении внутреннего объема пор за счет хинонового лиганда с менее объемными заместителями.

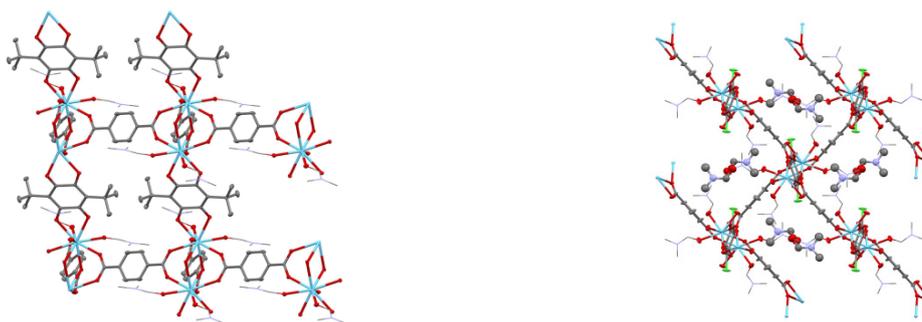


Рис. 1. Вид упаковки вдоль оси *a* в  $[La_2(pQ)_2(bdc)_4 \cdot 4DMF]_n$  (слева) и  $[La_2(CA)_2(bdc)_4 \cdot 4DMF]_n$  (справа).

Полученные МОКП охарактеризованы различными физико-химическими методами исследования (РФА, ДСК, ТГА, ЦВА).

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-04041\_мк  
**e-mail:** olesya@iomc.ras.ru

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛОЦЕНТРА НА ХАРАКТЕР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 1 РОДА БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

И.Г. Фомина,<sup>a</sup> А.Б. Илюхин,<sup>a</sup> Е.В. Редкоп,<sup>b</sup> Ж.В. Доброхотова,<sup>a</sup> И.Л. Еременко<sup>a</sup>

а) ИОНХ РАН

б) Сколковский институт науки и технологий

Уникальной особенностью биядерных комплексов лантаноидов  $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot x\text{Solv}$ , где  $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$  [1],  $\text{Eu}^{3+}$  [2],  $\text{piv}^- - (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$ ,  $\text{bath}^- - 4,7\text{-дифенил-1,10-фенантролин}$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{EtOH}$ ,  $x = 0-2$ , является наличие температурно-индуцированных фазовых переходов 1 рода - 0D-0D структурных переходов в монокристалле и плавления ниже температуры разложения. В отличие от комплексов  $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot 2\text{EtOH}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ , имеющих строение биядерного металлофрагмента  $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-piv-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')_2(\mu_2\text{-piv-}\kappa^2\text{O}, \text{O}, \text{O}')_2$  и кристаллизующихся в триклинной сингонии (пр. гр.  $P-1$ ), комплекс  $(\text{bath})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6 \cdot 1.5\text{EtOH}$ , также кристаллизующийся в триклинной сингонии (пр. гр.  $P-1$ ), но имеющий другое строение металлофрагмента -  $\text{Tb}_2(\mu_2\text{-piv-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')_4$ , при нагревании не претерпевает структурного фазового перехода в монокристалле (Triclinic,  $P-1 \rightarrow$  Monoclinic,  $P2_1/c$ ), наблюдающегося для  $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot 2\text{EtOH}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ . Для  $(\text{bath})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6 \cdot 1.5\text{EtOH}$ , как и для комплексов  $(\text{bath})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6$  (Monoclinic,  $C2/c$ ) и  $(\text{bath})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Monoclinic,  $I2/a$ ), имеющих одинаковый металлофрагмент  $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-piv-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')_4$ , наблюдается плавление. На отрезке  $\text{Sm} \dots \text{Tb}$  в ряду лантаноидов происходит морфотропный переход - одна триклинная фаза ( $a \sim 12.2 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 14.3 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 23.7 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \sim 100^\circ$ ,  $\beta \sim 91^\circ$ ,  $\gamma \sim 98^\circ$ ;  $V \sim 4050 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P-1$ ,  $Z 1$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ) переходит в другую ( $a \sim 12.9 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 15.7 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 20.9 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \sim 87^\circ$ ,  $\beta \sim 80^\circ$ ,  $\gamma \sim 81^\circ$ ;  $V \sim 4100 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P-1$ ,  $Z 1$ ,  $\text{Ln} = \text{Tb}$  [3]). Кристаллическая и молекулярная структуры димера  $(\text{bath})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6 \cdot 1.5\text{EtOH}$  оказываются отличны от  $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot 2\text{EtOH}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ . Для известных карбоксилатов d- и f-металлов факт 0D-0D структурных переходов в монокристалле за исключением единичных примеров, и плавление до разложения ранее установлены не были. Все комплексы охарактеризованы данными РСА, однофазность установлена РФА.

[1] I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotova, et al., Polyhedron, 65 (2013) 152.

[2] I.G. Fomina, A.V. Ilyukhin, et al., Polyhedron, 129 (2017) 105.

[3] И.Г. Фомина, Ж.В. Доброхотова и др., Известия АН. Сер. Хим., 63 (2014) 938.

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

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

# ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ ГРУППЫ

И.Г. Фомина,<sup>а</sup> Е.Б. Юдина,<sup>б</sup> Р.Д. Светогоров,<sup>в</sup> А.А. Корлюков,<sup>г</sup>

А.Я. Вуль,<sup>б</sup> И.Л. Еременко<sup>а</sup>

а) ИОНХ РАН

б) ФТИ им. А.Ф. Иоффе

в) НИЦ "Курчатовский институт"

г) ИНЭОС РАН

Функционализация поверхности наночастиц играет важную роль в современных нанотехнологиях, которые базируются в основном на «bottom-up» («снизу-вверх») технологиях. В этом аспекте в качестве базового строительного блока все большее внимание привлекают алмазные наночастицы, что определяется многообразием их возможных применений - от средств адресной доставки лекарственных препаратов до новых композиционных материалов с уникальными свойствами [1, 2]. Предложение метода деагломерации детонационных наноалмазов с использованием отжига на воздухе и получение стабильных гидрозолей монокристаллов наноалмазов размером 5 нм с поверхностью, функционализированной карбоксилатными группами (ДНА-СООН) [3] открыло новые возможности для изменения свойств таких нанокристаллических материалов.

Методом кислотно-основного потенциометрического, кондуктометрического титрования в сочетании с одновременным измерением электрофоретической подвижности частиц ДНА-СООН показано, что в точке эквивалентности, соответствующей первой ступени диссоциации ДНА-СООН, каждая монокристаллическая монодисперсная частица ДНА-СООН с размером 5 нм содержит ~ 80 - 100 поверхностных карбоксилатных групп. Предложен метод растворного синтеза, приводящий к формированию твердых образцов однофазных частиц ДНА-СООН с размером 5 нм модифицированных через поверхностные СОО<sup>-</sup>-группы ионами европия, с контролируемым содержанием до ~ 28 ионов металлоцентров.

[1] S. Alwani, R. Kaur, D. Michel, et al., Int. J. Nanomedicine 11 (2016) 687.

[2] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, et al., Appl. Surf. Sci. 458 (2018) 839.

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

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

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

# СМЕШАННО-АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $Ln^{+3}$ С ТРИДЕНТАТНЫМ ДИФЕНИЛМЕТАНИДНЫМ ЛИГАНДОМ

Д.О. Христолюбов,<sup>a</sup> Д.М. Любов,<sup>a</sup> А.В. Черкасов,<sup>a</sup> А.А. Трифионов<sup>a,b</sup>

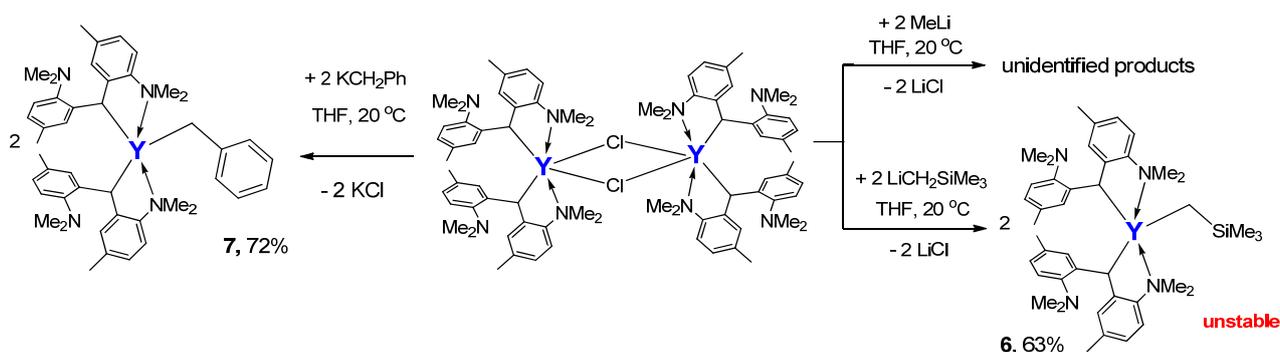
*a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ РАН)*

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

Алкильные комплексы редкоземельных металлов обладают уникальным комплексом свойств и представляют несомненный интерес для катализа. Однако синтез данных соединений, содержащих высоко реакционноспособную связь М–С, является достаточно трудоёмкой задачей. В нашем исследовании в качестве  $\sigma$ -связанного тридентатного алкильного лиганда был использован 2,2'-метиленис (N, N, 4-триметиланилин) 2,2'-(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Алкильные производные редкоземельных металлов  $\{[2,2'-(4-MeC_6H_3-NMe_2)_2CH]_2Ln(\mu^2-Cl)\}_2$  ( $Ln = Y$  (**4**), Sc (**5**)) были получены по обменным реакциям дифенилметанидов щелочных металлов  $[2,2'-(4-MeC_6H_3-NMe_2)_2CH]M(L_n)$  ( $M = Li$ ,  $L = TMEDA$  (**1**);  $M = Na$ ,  $L = THF$  (**2**);  $M = K$ ,  $L = THF$  (**3**)) с  $LnCl_3$  ( $M = Sc, Y$ ). Согласно рентгеноструктурным исследованиям в кристаллическом состоянии комплексы **4** и **5** образуют димерную структуру за счет мостиковых атомов хлора. Дифенилметанидный лиганд в **4** и **5** является бидентатным и связан с металлоцентром по  $\kappa^2-C,N$  типу.

Полученные монохлор бисалкильные комплексы **4** и **5** были использованы в качестве исходных реагентов для синтеза смешанно-алкильных комплексов лантаноидов  $[2,2'-(4-MeC_6H_3-NMe_2)_2CH]_2YR$  ( $R = CH_2SiMe_3$  (**6**);  $CH_2Ph$  (**7**)), содержащих одновременно две различные по своей природе связи  $Ln-C$ . Обнаружено, что природа  $\sigma$ -связанного лиганда драматически влияет на устойчивость образующихся металлокомплексов.



[1] D. O. Khristolyubov, D. M. Lyubov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, *Organometallics*, 2018, 37, 1627.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 19-33-90271.  
**e-mail:** sold-art@mail.ru; luboffdm@rambler.ru; trif@iomc.ras.ru

# МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

Л.О. Целых, А.В. Орлова, В.Ю. Кожевникова, Л.С. Лепнёв, В.В. Уточникова  
*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова*

Высокоточные температурные измерения необходимы при исследовании различных областей науки. При этом использование привычных контактных методов часто оказывается затруднительно. Например, при измерении температуры движущихся объектов или объектов небольшого размера. Поэтому важной задачей является создание бесконтактных термометров с высокой точностью в узком диапазоне температур. Бесконтактный термометр может быть представлен в виде частиц в объёме исследуемого образца или плёнки на его поверхности, а измерение температуры проводится при помощи контроля различных характеристик, в том числе люминесцентных. Основой такого термометра могут служить соединения лантанидов, благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам. Использование биметаллических соединений позволяет воспользоваться «внутренним стандартом», то есть измерением не по абсолютной интенсивности полос люминесценции, а по соотношению интегральных интенсивностей полос люминесценции двух металлов, что может избавить от дополнительной калибровки термометра и повысить точность измерений. В данной работе были исследованы материалы для создания бесконтактных термометров на основе гетерометаллических соединений лантанидов с различными анионами и разным соотношением металлов, излучающие как в видимой области, так и в ИК, а значит, с большим интервалом применимости.

В качестве материала, излучающего в видимой области, не цитотоксичного, имеющего чувствительность  $0.5 \% \cdot K^{-1}$  в физиологическом диапазоне температур и яркую люминесценцию в живых клетках, предложены биметаллические частицы фторидов Tb-Eu, поверхностно модифицированные терефталатом. Вовлечение триплетного уровня лиганда в температурно зависимые процессы люминесценции путём создания КС лантанидов позволяет поднять чувствительность до  $50 \% \cdot K^{-1}$ . Однако диапазон излучения таких соединений не попадает в «окно прозрачности» живых тканей и не может быть применим внутри живых организмов. Поэтому ИК-излучатели являются более перспективными в области биовизуализации. Триметаллический антраценат Nd-Yb-Gd обладает интенсивной люминесценцией обоих ионов в ИК области. Его температурная чувствительность достигла  $0.5 \% \cdot K^{-1}$  в интервале температур 77-293 К и  $1 \% \cdot K^{-1}$  в интервале 293-450 К, что говорит о возможности его применения для термометрии как в низкотемпературном, так и в высокотемпературном диапазоне. При этом триметаллический пиренат Nd-Yb-Gd обладает максимальной температурной чувствительностью  $2.7 \% \cdot K^{-1}$  в физиологическом диапазоне температур (25-50°C). Триметаллический терефталат Sm-Dy-Gd обладает люминесценцией как в видимом, так и ИК диапазоне, причём чувствительность в низкотемпературном диапазоне составляет  $1.4 \% \cdot K^{-1}$ .

**e-mail:** lyuba.tselih@mail.ru

**Благодарности:** при поддержке гранта номер 18-33-00250

# ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТНЫЕ (III) КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ(III) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Е.В. Черкасова

ФГБОУ ВО “Кузбасский государственный технический университет  
им. Т.Ф. Горбачева”, г. Кемерово

Перспективными прекурсорами для создания новых материалов являются двойные комплексные соединения (ДКС). Наиболее экономически привлекательным представляется их прямой синтез с использованием инертных комплексных анионов. В частности, нами получены ДКС лютеция(III) с анионом  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  и органическими лигандами  $\epsilon$ -капролактамом ( $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ) и никотиновой кислотой ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ).

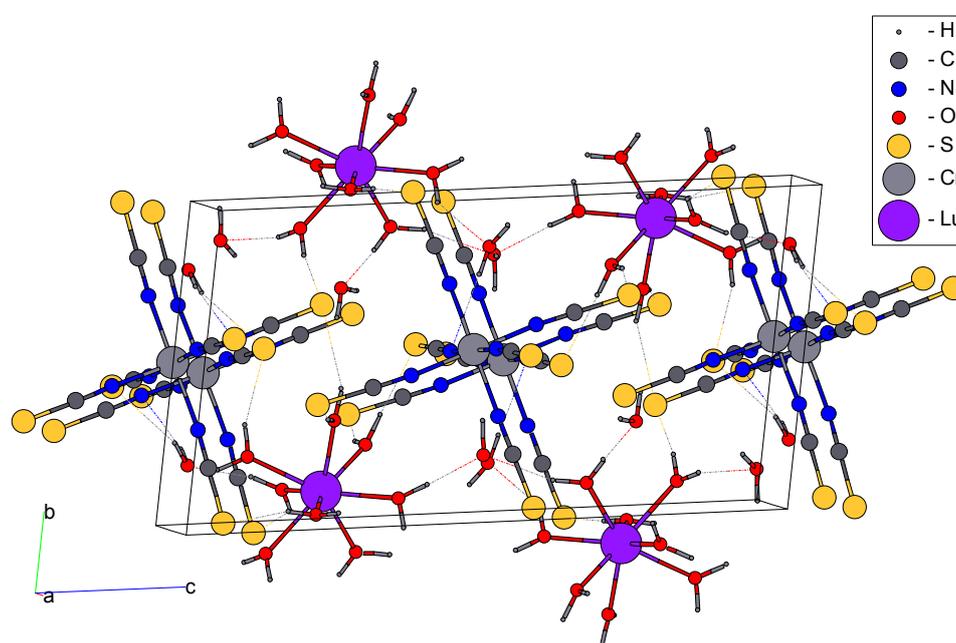


Рис. 1. Кристаллическая упаковка в соединении  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

При проведении синтеза с 8-оксихинолином ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ) в водном растворе вместо ДКС с органическим лигандом в катионе обнаружен аквакомплекс  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис.1). Варьирование условий кристаллизации ДКС с  $\epsilon$ -капролактамом (*Cpl*) привело к получению ионных комплексов  $[\text{Lu}(\text{Cpl})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ,  $[[\text{Lu}(\text{Cpl})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{Lu}(\epsilon\text{-Cpl})_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2(\text{Cpl})$ . Взаимодействием водных растворов  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  и никотиновой кислоты синтезирована ДКС  $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для всех полученных ДКС установлены кристаллические структуры и изучены физико-химические свойства.

**Благодарности:** Автор благодарит за интерес, проявленный к работе, помощь в проведении исследований и обсуждении результатов д.х.н. А.В. Вировца, к.х.н. Е.В. Пересыпкину, д.х.н. Н.В. Подберезскую, к.х.н. Первухину, к.х.н. Куратьеву и д.х.н. Т.Г. Черкасову.

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

# ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОБАЛЬТ-ЛАНТАНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ, ФОСФИНАМИ И КАРБЕНАМИ: СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Д.С. Ямбулатов,<sup>a</sup> С.А. Николаевский<sup>a</sup>, П.А. Петров<sup>b</sup>, М.А. Кискин<sup>a</sup>, Н.Н. Ефимов<sup>a</sup>,  
М.Н. Соколов<sup>b</sup>, И.Л. Ерёменко<sup>a</sup>

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

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

Гетерометаллические 3d-4f-карбоксилатные комплексы являются перспективными объектами для конструирования магнитных материалов. Одной из актуальных задач современной координационной химии является выявление факторов, влияющих на физико-химические свойства таких соединений. В частности, построение систематических рядов подобных соединений путём вариации ионов 4f-металлов, а также лигандных систем позволяет исследовать зависимость их свойств от электронного строения и особенностей молекулярной структуры, направленно задаваемых лигандным окружением.

Нами синтезирован и структурно охарактеризован (100–300 К) систематический ряд координационных соединений  $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}–\text{Nd}, \text{Sm}–\text{Lu}$ ;  $\text{Piv} =$  пивалат-анион;  $\text{L} =$  пиридин; 2-фенилпиридин, 2-этинилпиридин, трифенилфосфин). Было показано, что полученные соединения, содержащие ионы  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  проявляют свойства молекулярных магнетиков (SMM) ниже 4 К при приложении внешнего магнитного поля. Для соединений  $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$  были оценены параметры  $\tau_0$  и  $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ ,  $\tau_0 = 2.0 \cdot 10^{-8}$ ,  $2.5 \cdot 10^{-8}$ ,  $1.0 \cdot 10^{-8}$  с и  $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 26, 24, 29$  К для  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}$ , соответственно. Вариация заместителя в пиридиновом цикле приводит к заметному изменению некоторых геометрических параметров и существенно сказывается на рабочих параметрах получаемых SMM.

Пиридиновые лиганды могут быть замещены на NHC, при этом гетерометаллический металлоостов сохраняется. Для получения комплексов  $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  была разработана альтернативная синтетическая процедура.

Синтез  $\{\text{CoLn}\}$ -комплексов с N-донорными лигандами, фосфинами и карбенами, особенности их структуры и магнитного поведения будут подробно обсуждаться в докладе.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-13-00436). РСА выполнен на оборудовании, функционирующем за счёт Госзадания ИОНХ РАН.

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

Научное издание

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

**РДРЗ-2020**

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

Техническое редактирование и верстка  
Наумов Н.Г., Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 13.02.2020.  
Формат 60x84/8.  
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 9,8.  
Тираж 100 экз. Заказ № 25.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090.