

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Брылева Юлия Анатольевна

**Синтез, строение, магнитные свойства и фотолюминесценция
комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm),
содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или Ph₃PO**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Ларионов Станислав Васильевич

Новосибирск – 2015

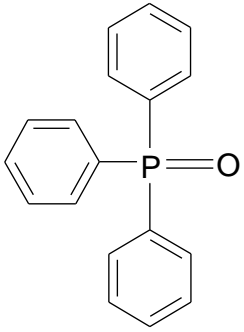
ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ЛИГАНДОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ	4
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Люминесцирующие комплексы металлов с органическими лигандами	11
1.2. Люминесцирующие комплексы лантанидов с органическими лигандами	11
1.3. Соединения лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами	14
1.3.1. Дитиокарбаматные комплексы лантанидов	15
1.3.2. Дитиофосфинатные комплексы лантанидов	25
1.3.3. Дитиофосфатные комплексы лантанидов	31
1.3.4. Ксантогенатные комплексы лантанидов	34
1.4. Исследование люминесценции комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами	35
Заключение	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1. Исходные вещества	46
2.2. Приборы и методы измерений	46
2.3. Методики синтеза	48
2.3.1. Синтез комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих пирролидин- и бензилдитиокарбамат-ионы	48
2.3.2. Синтез комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих диизобутилдитиофосфинат-ионы	53
2.3.3. Получение твёрдых фаз двойной системы [Eu(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)]– [Tb(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)]	58
2.3.4. Синтез комплекса Sm(III), содержащего диизопропилдитиофосфат-ионы	59
2.3.5. Синтез комплексов Sm(III), содержащих координированные NO ₃ ⁻ -ионы и азотистые гетероциклы	60
2.4. Выращивание монокристаллов комплексов	60
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	62
3.1. Синтез и исследование комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих пирролидин- и бензилдитиокарбамат-ионы	62
3.1.1. Особенности синтеза	62
3.1.2. Данные РСА и РФА	65
3.1.3. ИК-спектры	74

3.1.4. Магнитные свойства	75
3.1.5. Заключение	79
3.2. Синтез и исследование комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих диизобутилдитиофосфинат- и диизопропилдитиофосфат-ионы.....	80
3.2.1. Особенности синтеза.....	80
3.2.2. Данные РСА и РФА.....	84
3.2.3. ИК-спектры	94
3.2.4. Магнитные свойства	96
3.2.5. Заключение	98
3.3. Структура и свойства комплексов Sm(III), содержащих координированные NO ₃ ⁻ -ионы и азотистые гетероциклы	99
3.4. Фотолюминесценция комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные ионы.....	102
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
БЛАГОДАРНОСТИ	142

СПИСОК ЛИГАНДОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ

Формула	Структурная формула	Название (IUPAC)
$C_4H_8NCS_2^-$		пирролидиндителиокарбамат-ион
$PhCH_2NHCS_2^-$		бензилдителиокарбамат-ион
$i-Bu_2PS_2^-$		диизобутилдителиофосфинат-ион
$(i-PrO)_2PS_2^-$		диизопропилдителиофосфат-ион
Phen		1,10-фенантролин
2,2'-Bipy		2,2'-бипиридин
4,4'-Bipy		4,4'-бипиридин
6,6'-Biq		6,6'-бихинолин

Ph_3PO		трифенилфосфиноксид
------------------------	---	---------------------

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КС – координационное соединение

Ln – лантаниды

КЧ – координационное число

КП – координационный полиэдр

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ФЛ – фотолюминесценция

ТГ – термогравиметрия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

УФ-излучение – ультрафиолетовое излучение

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ПМР – протонный магнитный резонанс

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Синтез, исследование строения и свойств комплексов Ln с органическими лигандами, обладающих разнообразными функциональными свойствами, является актуальным направлением современной координационной химии. Эти комплексы находят широкое применение в виде индивидуальных соединений и как молекулярные предшественники неорганических материалов [1]. Люминесценция является одним из важнейших функциональных свойств комплексов Ln. Для них характерно сочетание высокой эффективности люминесценции и узкой полосы эмиссии, что позволяет отнести эти соединения к числу перспективных материалов для создания люминесцентных устройств [2–4]. Кроме того, некоторые комплексы Ln проявляют свойства молекулярных магнитов [5], что интересно для получения новых магнитных материалов.

В настоящее время успешно развивается направление по синтезу комплексов ионов Ln³⁺ (жестких кислот по принципу Пирсона) с N- и O-донорными органическими лигандами (жесткими основаниями), обладающих фото- и электролюминесцентными свойствами [2, 3]. Это вызвано как стремлением к получению новых люминесцирующих веществ, установлению взаимосвязи между строением комплексов и люминесцентными свойствами, так и перспективами использования этих соединений для создания люминесцентных устройств и сенсоров. Только недавно появились данные о люминесценции комплексов Ln, имеющих в своем составе 1,1-дитиолатные органические лиганды (мягкие основания). В литературе имеются лишь несколько публикаций, посвященных исследованию люминесценции таких соединений [6–11]. В связи с этим большой интерес вызывает дальнейшее развитие исследований по получению люминесцирующих комплексов Ln с S-содержащими лигандами. К числу перспективных S-содержащих лигандов для синтеза люминесцирующих комплексов Ln следует отнести 1,1-дитиолатные лиганды, имеющие группы CS₂ и PS₂ (дитиокарбамат-, дитиофосфинат-, дитиофосфат-, ксантогенат-ионы).

Сочетание жесткой кислоты (катиона Ln) и мягкого основания (S-содержащего аниона) делают соединения, имеющие только S-содержащие лиганды, относительно неустойчивыми. Одним из эффективных способов стабилизации комплексов Ln с S-содержащими лигандами является введение в координационную сферу

дополнительных N- и O-содержащих лигандов (например, N-гетероциклов, Ph₃PO). Кроме того, координация флуорофоров – азотистых гетероциклов и O-донорных лигандов, содержащих сопряжённые π-системы, может приводить к увеличению эффективности люминесценции образующихся разнолигандных комплексов Ln. Большой интерес представляют комплексы ионов Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Tm³⁺, обладающие люминесценцией в видимой области спектра. Кроме того, перспективно исследование магнитных свойств этого класса соединений.

Степень разработанности темы. Число публикаций, посвящённых синтезу, исследованию строения и свойств комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами намного меньше по сравнению с количеством работ, посвящённых исследованию комплексов Ln(III) с N- и O-донорными лигандами. Комплексы Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами исследуются в основном с целью получения предшественников сульфидов лантанидов и экстракционного разделения лантанидов и актинидов. Только недавно внимание учёных было обращено на исследование люминесценции таких соединений. В литературе имеются лишь несколько статей, посвящённых изучению фотолюминесценции этих комплексов [6–11]. Данные о магнитных свойствах комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами в широком интервале температур в литературе отсутствуют.

Цель работы. Синтез, исследование строения, магнитных свойств и ФЛ комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm) с пирролидиндитиокарбамат- (C₄H₈NCS₂⁻), бензилдитиокарбамат- (PhCH₂NHCS₂⁻), диизобутилдитиофосфинат- (*i*-Bu₂PS₂⁻), диизопропилдитиофосфат-ионами ((*i*-PrO)₂PS₂⁻) и азотистыми гетероциклами или трифенилфосфиноксидом (Ph₃PO). В качестве азотсодержащих лигандов были выбраны 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридин (2,2'-Bipy), 4,4'-бипиридин (4,4'-Bipy), 6,6'-бихинолин (6,6'-Biq).

В связи с этим решались следующие задачи:

- разработка методов синтеза комплексов Ln(III), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или Ph₃PO;
- получение данных о составе и строении синтезированных соединений с помощью элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа;
- исследование магнитных свойств соединений;

- изучение фотолюминесценции соединений, установление зависимостей интенсивности ФЛ от состава и строения комплексов.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 29 новых координационных соединений. В их число входят разнолигандные комплексы Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащие два типа лигандов: 1,1-дитиолатные лиганды (ионы $C_4H_8NCS_2^-$, $PhCH_2NHCS_2^-$, $i-Bu_2PS_2^-$, $(i-PrO)_2PS_2^-$) и азотистые гетероциклы (Phen, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy, 6,6'-Biq) или Ph_3PO . Синтезирован комплекс $[Sm(6,6'-Biq)(i-Bu_2PS_2)_3]_n$, который является первым примером координационного полимера для комплексов Ln с 1,1-дитиолатными лигандами. Получены координационные соединения состава $[Ln(L)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy), имеющие три типа лигандов. Синтезированы *тетракис-*комплексы $NH_4[Gd(C_4H_8NCS_2)_4]$ и $Et_4N[Gd(i-Bu_2PS_2)_4]$. Предложена новая методика синтеза известных комплексов $[Ln(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$ (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm).

Выращены монокристаллы 8 соединений – представителей основных групп синтезированных комплексов. Методом РСА установлены их кристаллические структуры, симметрии координационных полиэдров и способы координации $i-Bu_2PS_2^-$, $C_4H_8NCS_2^-$, NO_3^- -ионов и Phen, 2,2'-Bipy, 6,6'-Biq. На основании данных РФА и ИК-спектроскопии сделаны выводы о строении остальных соединений.

Найдено, что при 300К исследованные комплексы являются парамагнетиками. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ в интервале температур 2–300К характерны для комплексов ионов Ln^{3+} . Установлено, что комплексы $[Tb(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$, $[Dy(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3] \cdot 0.5CH_2Cl_2$, $[Ln(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ (Ln = Tb, Dy, Tm) при 2К переходят в магнитно-упорядоченное состояние.

Найдено, что большинство полученных соединений в твёрдой фазе при 300К обладает ФЛ в видимой области спектра. Из спектров фосфоресценции соединений Gd^{3+} определены величины энергий триплетных уровней ионов $C_4H_8NCS_2^-$ и $i-Bu_2PS_2^-$.

Установлены зависимости интенсивности ФЛ соединений от природы Ln, типа 1,1-дитиолатного и N-, O-содержащих лигандов, числа 1,1-дитиолатных лигандов, входящих в состав КС.

При исследовании ФЛ системы $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ – $[Tb(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ найдено, что происходит перенос энергии от Tb(III) к Eu(III), позволяющий зарегистрировать в этой системе ФЛ иона Eu^{3+} .

Практическая значимость. Методики синтеза разнолигандных 1,1-дитиолатных комплексов Ln(III), содержащих N- и O-донорные лиганды-флуорофоры, могут быть использованы химиками-синтетиками для целенаправленного получения новых люминесцирующих соединений Ln(III). Информация о ФЛ синтезированных комплексов полезна для оценки возможности их использования в качестве люминесцирующих материалов. Результаты РСА, которые вошли в Кембриджский банк структурных данных, а также данные о магнитных свойствах полученных КС могут быть использованы как справочные материалы.

Методология и методы диссертационного исследования. Разработка методик синтеза комплексов, исследование их структуры и свойств в данной работе осуществлялись с опорой на методологию синтеза комплексных соединений, на основы теории координационных соединений и теории строения вещества. Основными методами исследования комплексов были элементный анализ, РСА, РФА, ИК- и люминесцентная спектроскопия, магнетохимический метод.

На защиту выносятся:

- методики синтеза комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или Ph₃PO;
- данные о составе и строении синтезированных соединений, полученные с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА, РФА;
- данные о магнитных свойствах ряда комплексов;
- результаты исследования фотолюминесценции полученных соединений и их интерпретация.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 9 конференциях: 7-м и 9-м семинарах СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010; 2014), XLVIII и XLIX Международных научных студенческих конференциях «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010; 2011), 7-й Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (Новосибирск, 2012), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой 110-летию со дня рождения академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2012), Школе-конференции молодых учёных, посвящённой памяти профессора С.В. Земскова «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013), 14-й Международной конференции по

молекулярным магнетикам (Санкт-Петербург, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы докладов 9 конференций.

Личный вклад соискателя. Разработка методик синтеза соединений, выращивание монокристаллов для РСА, подготовка образцов для физико-химических исследований. Интерпретация данных химического, рентгенофазового анализ, данных РСА, магнетохимических измерений, ИК- и люминесцентной спектроскопии выполнена соискателем самостоятельно или совместно с соавторами. Автор участвовал в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 142 страницах, содержит 68 рисунков и 22 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (169 наименований).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Люминесцирующие комплексы металлов с органическими лигандами

Важным направлением современной неорганической химии является поиск электро- и фотолюминесцирующих материалов для электроники, биохимических исследований, криминалистики, аналитической химии и других областей. Большое число работ посвящено поиску люминесцирующих веществ, которые могли бы послужить материалами для создания эффективных органических светоизлучающих диодов (OLED). Обширный класс люминесцирующих соединений представляют КС металлов с органическими лигандами. Прежде всего, это оксихинолилат Al(III), азометиновые комплексы Zn(II), фталоцианины металлов. Систематически исследуют с целью получения эффективных люминесцирующих материалов КС многих переходных металлов. Широко изучаются комплексы Ru(II), Ir(III), Pt(II), Os(III), Re(I), среди них комплексы Ir(III) дают наиболее многообещающие результаты в плане создания эффективных люминофоров [12–16]. Несмотря на высокую эффективность люминесценции, комплексам *p*- и *d*-элементов, как и органическим соединениям, присуща проблема большой ширины полос спектров эмиссии, поскольку люминесценция КС обусловлена люминесценцией органических лигандов, а роль металла сводится лишь к некоторому влиянию на положение полос в спектре эмиссии и эффективность люминесценции. Одним из путей решения этой проблемы является использование комплексов лантанидов.

1.2. Люминесцирующие комплексы лантанидов с органическими лигандами

Интерес к исследованию люминесценции комплексов Ln возник в силу особенностей электронного строения атомов этих металлов. Несмотря на значительное отставание по эффективности люминесценции от органических веществ, комплексы Ln привлекают большое внимание вследствие специфики механизма люминесценции, позволяющего получить монохроматическое излучение. Электронные спектры ионов Ln обусловлены *f–f* переходами в 4*f*-слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5*s*- и 5*p*-оболочками, что обеспечивает сужение

полос в спектре эмиссии, недостижимое для других люминофоров. В то же время запрет по чётности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации приводит к низкой поглощающей способности $f-f$ -переходов и, как следствие, к низкой эффективности люминесценции свободных ионов. Частичное снятие запрета по чётности может быть достигнуто в результате «подмешивания» к состояниям $4f^n$ -электронной конфигурации состояний возбуждённых электронных уровней лиганда. Взаимодействие $4f$ -электронов с кристаллическим полем лигандов приводит к изменению радиуса f -оболочки и частичному или полному снятию вырождения, что вызывает расщепление энергетических уровней. Вследствие этого интенсивность люминесценции ионов Ln резко увеличивается при образовании КС с органическими лигандами определенного типа. В таких соединениях световая энергия поглощается главным образом органической частью комплекса, т.е. лиганд играет роль своеобразной «антенны». Механизм люминесценции соединений Ln включает четыре стадии. Первая – рекомбинация электронов и «дырок», результатом чего является генерация и возбуждение лиганда на синглетные (S_n) уровни. На второй стадии происходит безызлучательный переход энергии с уровня S_1 на триплетный уровень T_1 . Третья стадия – это передача энергии возбуждённого лиганда (с уровня T_1) на излучающий уровень иона Ln^{3+} . Последняя стадия включает эмиссию с соответствующего уровня иона Ln^{3+} (рис. 1) [17, 18].

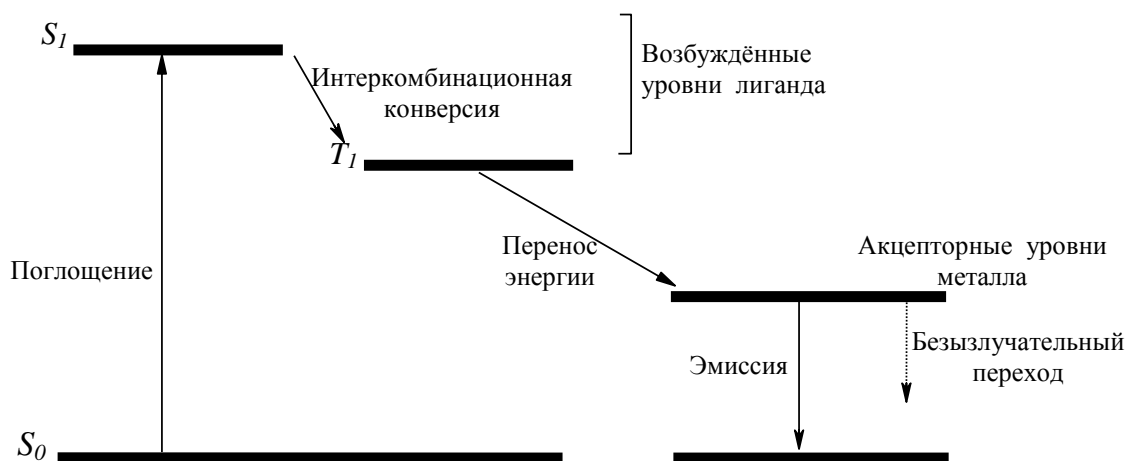


Рис. 1. Упрощенная диаграмма Яблонского, показывающая механизм сенсibilизации лантанида лигандом

Эффективность переноса энергии с уровня T_1 лиганда на излучающие уровни иона Ln^{3+} в первую очередь зависит от типа лиганда [2, 3, 19]. Авторы работы [20] пришли к

выводу, что интенсивность люминесценции комплексов Ln определяется соотношением величин энергий уровня T_1 лиганда и испускающего уровня иона Ln^{3+} . Исследования показали, что для передачи энергии с лиганда на металл энергия испускающего уровня иона Ln^{3+} должна быть значительно меньше энергии уровня T_1 лиганда.

Значительное число работ посвящено изучению люминесценции комплексов Ln с β -дикетонами благодаря их доступности, устойчивости КС на воздухе и относительно высокой люминесцирующей способности. В 1990 году авторы [21] впервые описали использование комплекса $[Tb(acac)_3]$ для создания OLED. В последующие годы проводился активный поиск люминесцирующих β -дикетонатных комплексов Ln, результаты исследований которых описаны в обзоре [2]. Основное внимание исследователи сфокусировали на получении люминесцирующих КС ионов Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , поскольку их комплексы люминесцируют в видимой области спектра. Комплексы ионов Yb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} люминесцируют в ближнем ИК-диапазоне, т.е. в области коммуникационных частот, однако широкое применение соединений этих металлов для создания OLED ограничено низкой эффективностью люминесценции. Спектры голубой люминесценции комплексов Tm(III) имеют полосу при 480 нм. Это наиболее востребованный цвет в настоящее время, однако, использование соединений Tm(III) в OLED-устройствах ограничено, вероятно, из-за их высокой стоимости. Несмотря на высокую эмиссионную активность, комплексы Ln с β -дикетонами имеют существенный недостаток – низкую фото- и термическую стабильность. Преимущества в этом отношении имеют карбоксилаты Ln, которые также обладают хорошими люминесцентными свойствами [22, 23]. Карбоксилаты Ln были использованы в разработке концепции моделирования высоколюминесцирующих комплексов Ln [24]. Авторы исследовали ряд карбоксилатов Ln и подтвердили известный факт, что эффективность переноса энергии с лиганда на металл и квантовый выход люминесценции зависят от энергии нижнего триплетного уровня лиганда, расстояния между донором энергии и акцептором в молекуле, механизмов тушения и других факторов. Авторы [24] впервые пришли к выводу, что уровень T_1 лиганда в КС должен быть по энергии выше основного возбуждённого уровня иона Ln^{3+} и отстоять от него на определённую величину, причём для каждого Ln существует своя оптимальная величина этой щели. Например, для комплексов иона Tb^{3+} величина энергетической щели должна быть не менее 1850 см^{-1} [24].

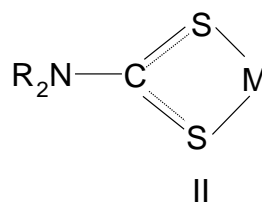
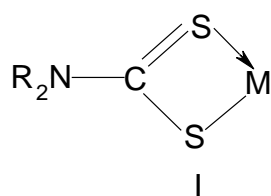
Ряд работ посвящён получению и исследованию люминесценции КС, содержащих пиразолоновые лиганды [25], производные хинолина [26], макроциклические лиганды [27], криптанды [28], поданды [29] и др.

1.3. Соединения лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами

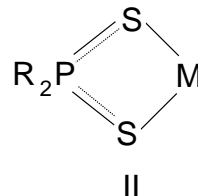
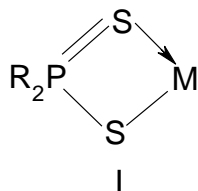
На фоне большого материала, посвящённого изучению люминесценции комплексов Ln с O- и N-содержащими лигандами, работ, касающихся исследования соединений с S-содержащими лигандами, сравнительно немного. Вероятно, причиной этого является химический аспект. Известно, что ионы Ln (металлы класса А) по принципу Пирсона относятся к жёстким кислотам, в то время как S-содержащие лиганды относятся к мягким основаниям. Сочетание жёсткой кислоты (катиона Ln) и мягкого основания (S-содержащего лиганда) делает КС относительно неустойчивыми. В связи с этим, многие из этих комплексов получают и исследуют в инертной атмосфере или в безводной среде. Неустойчивость соединений ограничивает их применение. Одним из оптимальных способов стабилизации комплексов Ln с S-содержащими лигандами является введение в координационную сферу дополнительных N- и O-содержащих лигандов.

В литературе описаны соединения Ln, содержащие как моно-, так и 1,1-дитиолатные лиганды. Люминесценция комплексов Ln с монотиолатными лигандами исследована в работах [30–33]. В качестве монотиолатных лигандов использовали 2-меркаптобензотиазол [30, 31] и тиофенол [32, 33].

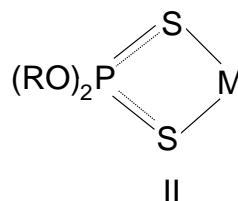
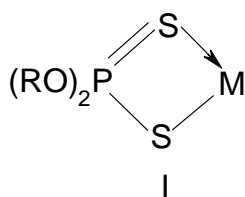
Получение комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами вызывает особый интерес вследствие перспективности их использования в различных областях и доступности ряда исходных 1,1-дитиолатных реагентов. К 1,1-дитиолатным лигандам относятся 4 наиболее интересных класса лигандов: дитиокарбаматы, дитиофосфинаты, дитиофосфаты и ксантогенаты. В основе координационной способности этих 1,1-дитиолатных анионов лежит наличие у атомов S неподелённых пар 3p-электронов, за счет которых они образуют донорно-акцепторную связь с ионами металлов [34]. Возможны два вида структур хелатных циклов при образовании связей между атомами серы и металла: для КС с дитиокарбамат-ионами



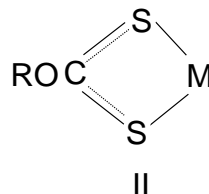
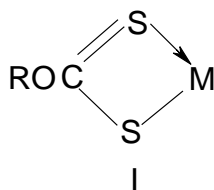
для комплексов с дитиофосфинат-ионами



для комплексов с дитиофосфат-ионами



для комплексов с ксантогенат-ионами:



Данные рентгеноэлектронной спектроскопии КС с этими лигандами свидетельствуют о малом энергетическом различии между атомами серы в 1,1-дитиолатных лигандах [35]. По-видимому, структуры хелатных циклов этих комплексов практически совпадают с формой II.

1.3.1. Дитиокарбаматные комплексы лантанидов

Дитиокарбаматные реагенты находят широкое применение в аналитической химии, флотации, экстракции [36]. Дитиокарбаматы металлов являются фунгицидами, антиокислителями.

Дитиокарбамат-ионы, имеющие группу NCS_2 , проявляют бидентатно-циклическую и бидентатно-мостиковую функцию, образуя хелаты при взаимодействии с ионами металлов [37–40], а также могут выступать в качестве монодентатного лиганда [41].

О существовании дитиокарбаматных комплексов Ln упоминается еще в начале 20-го века, когда было сообщено о получении комплекса Nd(III) неопределённого состава с диизобутилдитиокарбамат-ионами [42]. Позднее исследована реакция комплексообразования Ln(III) с диэтилдитиокарбамат-ионами в этаноле, в твёрдом виде соединения не выделяли [43]. Лишь в 1968 г. выделены и охарактеризованы *трис*-хелаты состава $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ (Ln = La–Lu, кроме Pm) [44]. *Трис*-хелаты получали взаимодействием безводного LnBr_3 со стехиометрическим количеством $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ в безводном этаноле в инертной атмосфере. Реакцией $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ с $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{NH}_4$ и NEt_4Br в этаноле получены *тетраakis*-комплексы состава $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = La–Lu, кроме Pm). *Трис*-хелаты образуют два изоструктурных ряда в зависимости от природы Ln: Ln = La–Nd и Ln = Sm–Lu, в то время как все *тетраakis*-комплексы изоструктурны. Приведены кристаллографические характеристики комплексов $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ (Ln = Nd, Eu) и $\text{Et}_4\text{N}[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$, найденные с помощью РФА [45]. Описана сублимация комплексов $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ (Ln = Nd, Er) [46]. Показано, что сублимация протекает с частичным разложением при 300–350°C. Авторы [47] предложили альтернативный способ получения *тетраakis*-комплексов $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) путем взаимодействия безводных LnBr_3 , $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ и Et_4NBr (мольное соотношение 1:4:1 соответственно) в MeCN в атмосфере N_2 без промежуточного выделения *трис*-комплекса. Комплексы исследованы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии при различных температурах. Синтезированы и охарактеризованы комплексы $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = La–Yb, кроме

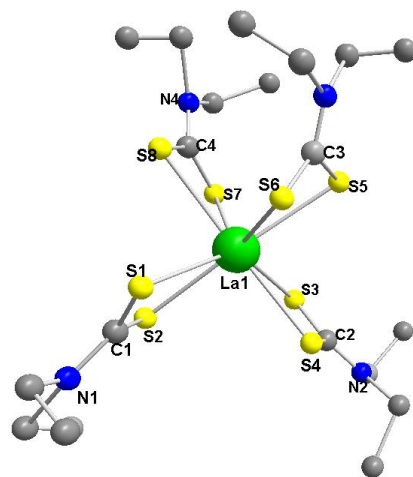


Рис. 2. Строение иона $[\text{La}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]^-$ (атомы H опущены)

Pm), в которых атом Ln, по данным РСА, имеет КЧ = 8 (рис. 2) [48]. Обнаружено, что *тетраakis*-комплексы $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = La, Sm) обладают высокой летучестью в интервале 150–190°C при атмосферном давлении в токе инертного газа [49].

Синтез КС состава $\text{Et}_4\text{N}[\text{La}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_4]$ описан в [50], его неводные растворы в CD_3CN и $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ исследованы с помощью метода ЯМР.

В [7] описан синтез *тетраakis*-комплекса $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, исследована его ФЛ при низкой температуре. На примере этого комплекса впервые показано, что соединения Ln(III) с дитиокарбамат-ионами могут обладать ФЛ.

В атмосфере N_2 синтезированы комплексы $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = La–Yb, кроме Pm). Эти соединения охарактеризованы с помощью ИК- и УФ-спектров, кондуктометрии, метода термического анализа. Атом La в $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{La}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$, согласно РСА, координирует атомы S четырех бидентатных дитиокарбаматных лигандов, образуя координационный полиэдр S_8 в виде искажённого додекаэдра [51]. Термохимические характеристики комплекса La(III) позднее были определены в работе [52].

Во всех вышеуказанных работах отмечалось, что *трис*- и *тетраakis*-комплексы неустойчивы по отношению к воде. Однако, в работе [53] описываются комплексы $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu), которые получены в CH_2Cl_2 и исследованы на воздухе в обычных лабораторных условиях. В результате анализа электронных спектров поглощения $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) в видимой и ближней ИК-области спектра и ПМР-спектров растворов $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в CHCl_3 при 43°C установлено, что анионы $[\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]^-$ имеют симметрию C_{2v} или ниже. КЧ атомов Ln равно 8. Магнитные моменты комплексов $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu), определённые при 293К, составляют 3.2, 3.3, 1.5 и 3.1 μ_B соответственно [53].

Относительно недавно были описаны методики синтеза комплексов $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ (Ln = Sm, Pr) также без использования инертной атмосферы [11].

Взаимодействием безводного LnCl_3 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) с циклогексаметилендитиокарбаматом натрия в атмосфере азота получены *трис*-комплексы $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NCS}_2)_3$. Данные кондуктометрии растворов КС в нитробензоле показали, что эти соединения являются неэлектролитами. Комплекс иона La^{3+} диамагнитен. Магнитные моменты комплексов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , определённые при 300К, равны 3.62, 3.50, 1.46, 9.48, 10.40 μ_B соответственно. Данные

ИК- и УФ-спектроскопии указывают на бидентатную функцию дитиокарбаматных лигандов, координирующихся через атомы S. Без приведения в статье спектров указано, что соединения обладают ФЛ, оценены квантовые выходы флуоресценции комплексов [6]. Термические исследования этих соединений показали, что КС испаряются без разложения. Теплоты испарения определены из данных термического анализа [54]. По мнению авторов, летучесть данных комплексов делает их перспективными для получения сульфидов путем газофазного разложения.

При взаимодействии стехиометрических количеств безводного хлорида Ln и безводных солей $(i\text{-Pr})_2\text{NCS}_2\text{Na}$, $(i\text{-Bu})_2\text{NCS}_2\text{Na}$ в сухом боксе с инертной атмосферой в среде абсолютного этанола получены комплексы $\text{Ln}((i\text{-Pr})_2\text{NCS}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}((i\text{-Bu})_2\text{NCS}_2)_3$ (Ln = Nd, Er) [55]. Показано, что вакуумная сублимация этих соединений протекает с частичным разложением в интервале температур 170–350°C, что ограничивает возможность их практического применения для осаждения сульфидных пленок. Исследовано поведение комплексов $\text{Er}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$ (R = Et, *i*-Bu) в газовой фазе методом масс-спектрометрии [56]. Полученные данные свидетельствуют о том, что газофазный термолиз этих *трис*-комплексов является сложным процессом, скорее всего не приводящим к образованию чистого сульфида Er.

Синтезированы моноалкилдитиокарбаматные *тетраakis*-комплексы состава $\text{RNH}_3[\text{Ln}(\text{RNHCS}_2)_4]$ (R = Et, Me; Ln = La, Nd, Sm, Gd) в этаноле путем взаимодействия гидратов хлоридов Ln(III) с $\text{RNHCS}_2\text{NH}_3\text{Me}$ [57]. Комплексы $(n\text{-Bu})_4\text{N}[\text{Ln}(\text{RNHCS}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R = Ph, *n*-MePh; Ln = La–Gd, кроме Pm; n = 0 или 2) получали взаимодействием гидратов хлоридов Ln(III) с $\text{RNHCS}_2\text{NH}_4$ в MeOH [58]. Соединения охарактеризованы с помощью химического анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, термического анализа. Данные спектроскопии показали, что моноалкилдитиокарбамат-ионы выполняют бидентатную функцию.

В более поздних работах сообщается о получении устойчивых дитиокарбаматных комплексов Ln(III), имеющих в своем составе дополнительные O- и N-содержащие лиганды, координация которых приводит к образованию координационно-насыщенной внутренней сферы, что предотвращает олигомеризацию и гидратацию КС.

Описан синтез трёх типов разнолигандных комплексов Ln(III), в которых содержатся координированные ионы $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ и молекулы гексаметилфосфотриамида $(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)$ в различных соотношениях: $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_2]$,

$[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_3](\text{BPh}_4)$, $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_5](\text{BPh}_4)_2$ [59].

Установлено, что в комплексе $\text{La}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)$ имеется координационный полиэдр O_2S_6 . В [60] исследовано сублимационное поведение комплексов $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_3]\text{BPh}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Обнаружено, что нагревание соединений до температур ниже начала термодеструкции (250°C) приводит к образованию летучих нейтральных КС состава $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_n]$ ($n = 1, 2$), которые при последующем нагревании разлагаются до $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Кроме того, изучены диметилдитиокарбаматные комплексы $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ и $\text{La}(\text{III})$, полученные по аналогичным методикам. На основании данных ЯМР сделан вывод, что особенностью этих соединений является практически полное сохранение у дитиокарбаматных лигандов заряда «свободного» иона. В отличие от некоординированных анионов R_2NCS_2^- , для дитиокарбаматных групп в комплексах $\text{La}(\text{III})$ характерно понижение степени π -сопряжения во фрагменте S_2CN [50].

Описан комплекс $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})$, полученный реакцией LaCl_3 с $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тетрагидрофуране (THF) [61]. Согласно РСА, атом La координирует 6 атомов S дитиокарбамат-ионов, атом O молекулы H_2O и атом O молекулы THF. Координационный полиэдр O_2S_6 – искажённый додекаэдр. Кроме того, взаимодействием LnCl_3 с $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ в THF получены комплексы $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}][\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ и Nd). Согласно РСА, кристаллическая структура содержит ионы $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$ и $[\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]^-$. Атомы Ln координируют 8 атомов S , образуя КП – искажённый додекаэдр [62].

Получены соединения $[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3(\text{DMSO})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}-\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$; DMSO = диметилсульфоксид) [63]. По данным РСА в этих соединениях КП O_2S_6 – додекаэдр.

Наибольшее внимание исследователей было обращено на получение разнолигандных КС, содержащих азотистые гетероциклы. Были проведены эксперименты по синтезу аддуктов $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$) с Phen, состав которых не указан [55]. В результате вакуумной сублимации аддуктов наблюдается отщепление Phen при 200°C и его конденсация в холодной зоне. При дальнейшем нагревании не наблюдалась сублимации *трис*-комплекса, что можно объяснить термораспадом *трис*-комплекса при отщеплении Phen [55].

При взаимодействии растворов $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{NH}_2\text{Et}_2$ и 2,2'-Виру в MeCN (мольное соотношение 1:3:1 соответственно) получены комплексы

[Ln(2,2'-Bipy)(Et₂NCS₂)₃] (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Lu, Y) [64]. Авторы отмечают, что все комплексы стабильны на воздухе. По данным РСА для комплекса [Er(2,2'-Bipy)(Et₂NCS₂)₃] атом Er координирует 6 атомов S трёх Et₂NCS₂⁻-ионов и 2 атома N молекулы 2,2'-Bipy. Координационный полиэдр N₂S₆ – искажённый додекаэдр. Комплексы охарактеризованы ИК- и электронными спектрами.

Синтезированы КС состава [Ln(2,2'-Bipy)(Me₂NCS₂)₃] (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Yb, Y) и [Ln(Phen)(Et₂NCS₂)₃] (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Lu, Y) [65]. Согласно РСА, в комплексах [Eu(2,2'-Bipy)(Me₂NCS₂)₃] и [Eu(Phen)(Et₂NCS₂)₃] координационный полиэдр N₂S₆ – искажённая антипризма. Синтез комплексов [Ln(L)(Et₂NCS₂)₃] (Ln = Sm, Eu; L = 2,2'-Bipy, Phen) также описан в работах [66–68]. При синтезе раствор Et₂NCS₂Na·3H₂O в ацетоне добавляли к раствору Ln(NO₃)₃·6H₂O, образовавшийся

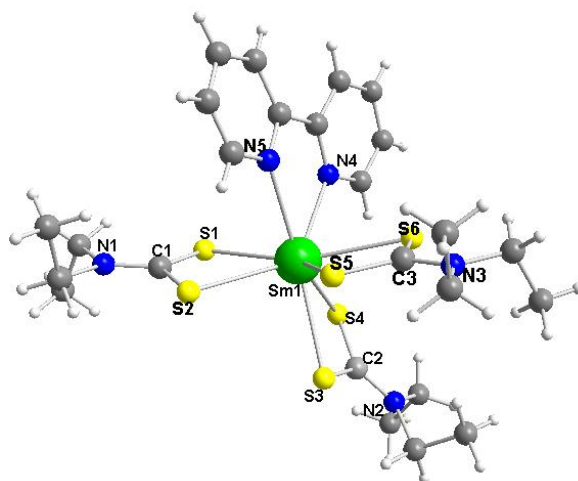


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса [Sm(2,2'-Bipy)(Et₂NCS₂)₃]

осадок NaNO₃ отфильтровывали, к фильтрату добавляли раствор 2,2'-Bipy или Phen в ацетоне и ортоэтилформиат с целью предотвращения гидролиза образующегося на первой стадии хелата Ln(III). Выделившийся продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали. Вещества устойчивы на воздухе. Согласно РСА, комплексы [Ln(2,2'-Bipy)(Et₂NCS₂)₃] (Ln = Sm, Eu) являются одноядерными, координационный полиэдр N₂S₆ – искажённый додекаэдр (рис. 3). Описан комплекс [Yb(Phen)(Et₂NCS₂)₃], синтезированный путем взаимодействия эквимольных количеств безводных YbCl₃ и Et₂NCS₂Na в абсолютном MeCN, отделения образовавшегося NaCl и последующего прибавления Phen [69]. Согласно РСА, координационный полиэдр N₂S₆ представляет собой искажённую квадратную антипризму (рис. 4).

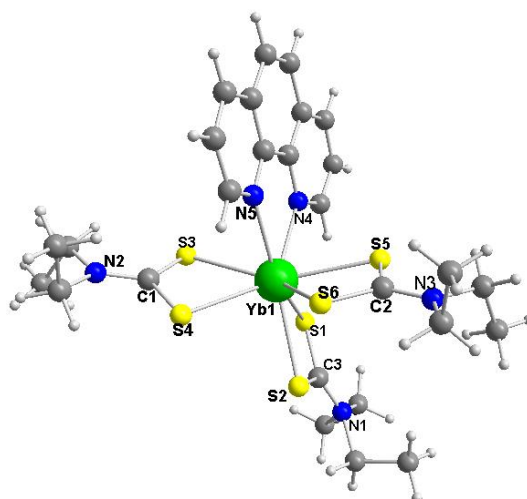


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса $[\text{Yb}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$

Ряд работ посвящён исследованию термических свойств разнолигандных диэтилдитиокарбаматных комплексов Ln с целью получения в результате их термолитиза сульфидов лантанидов. Так, найдено, что соединение $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ обладает летучестью и пригодно в качестве предшественника для получения люминесцирующих плёнок ZnS–EuS методом газофазного химического осаждения [70–74]. Авторы [75] нашли, что летучестью обладают соединения $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ (Ln = Eu, Nd, Er, Yb). Термическое разложение летучих КС позволило получить плёнки сульфидов Ln. Получение наночастиц EuS с использованием $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в качестве предшественника описано авторами [76]. Исследован термолитиз комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ (Ln = La–Lu, кроме Pm), помещённых как в трубку в вакууме, так и в запаянную кварцевую ампулу [77]. Независимо от метода при разложении комплекса Eu(III) образуется EuS. Для КС других Ln состав твёрдых продуктов термолитиза зависит от условий его проведения. При разложении в вакууме комплексов Ln начала и середины ряда образуются $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, а комплексов Ln конца ряда – смесь $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и Ln_2O_3 . В результате разложения КС в ампуле в случае комплексов Tb(III), Tm(III), Yb(III) и Lu(III) образуется $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, а разложение комплексов других Ln приводит к образованию Ln_2S_3 .

В работах [78–80] исследованы удельная теплоемкость и энтальпия образования соединений $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Позднее был предложен способ получения соединений $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Dalkdte})_3]$ (Ln = Eu, Er; Dalkdte = диэтилдитиокарбамат-ион, пентаметилендитиокарбамат-ион, циклогексилметилдитиокарбамат-ион) с использованием водной среды [81, 82]. Раствор Phen в кипящей воде добавляли при перемешивании к раствору гидрата LnCl_3 в воде,

затем к раствору образовавшегося комплекса $[\text{Ln}(\text{Phen})\text{aq}]\text{Cl}_3$ добавляли водный раствор $\text{Na}(\text{Dalkdte})$, в результате получили осадок $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Dalkdte})_3]$. Исследование термических свойств этих КС показало, что термическая стабильность комплексов в зависимости от природы лиганда убывает в ряду: диэтилдитиокарбамат > пентаметилендитиокарбамат > циклогексилметилдитиокарбамат. При нагревании комплексов в атмосфере N_2 потеря массы происходит в интервале 150–400°C, термическое разложение приводит к образованию EuS и Er_2S_3 . Тем самым продемонстрирована возможность использования этих комплексов в качестве исходных соединений в синтезе сульфидов Ln. В [83] описано получение с использованием водной среды комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb, Lu), а также исследование продуктов испарения этих соединений. Диффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы установлено, что насыщенный пар при 460–505°C состоит из молекул Phen и $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$.

Путём термического разложения соединений $[\text{Sm}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ (L = Phen, 2,2'-Bipy), полученных в абсолютном этаноле и в атмосфере Ar, методом пульверизации раствора в пиридине получены плёнки SmS [84].

Соединения $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm; $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ = пирролидиндитиокарбамат) были синтезированы при взаимодействии растворов $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$, Phen·H₂O (1:3:1) в абсолютном этаноле [85, 86]. На основе ИК-спектров сделано предположение, что в этих КС ион Ln^{3+} координирует 6 атомов S трёх $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ -ионов и 2 атома N молекулы Phen. Ряд работ посвящён измерению термодинамических характеристик этих комплексов [85–88]

Комплексы $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_3]$ (Ln = Eu, Sm, Pr) получали взаимодействием раствора гидрата соли Ln с раствором $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{NH}_4$ и Phen·H₂O в смеси MeCN–MeOH (5:1 по объёму) при мольном соотношении 1:3:1 [11, 89]. Для получения комплекса Sm(III) использовали гидраты SmCl_3 , а в случае Eu(III) и Pr(III) – гидраты нитратов этих Ln. Комплекс $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{MeEtNCS}_2)_3]$ синтезировали по аналогичной методике. Синтез $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Bz}_2\text{NCS}_2)_3]$ (Ln = Sm, Pr) проводили в смеси MeCN–MeOH (3:1 по объёму). Прибавляя растворы $n\text{-Pr}_2\text{NCS}_2\text{NH}_4$ и Phen·H₂O в MeOH к раствору $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде, выделили комплекс $[\text{Eu}(\text{Phen})(n\text{-Pr}_2\text{NCS}_2)_3]$. По данным PCA кристаллические структуры комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_3]$ (рис. 5а), $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{MeEtNCS}_2)_3]$ и $[\text{Eu}(\text{Phen})(n\text{-Pr}_2\text{NCS}_2)_3]$ состоят из одноядерных молекул КС [89]. Координационный

полиэдр N_2S_6 – искажённая квадратная антипризма. Алкильная группа дитиокарбаматного лиганда оказывает небольшое влияние на кристаллическую структуру.

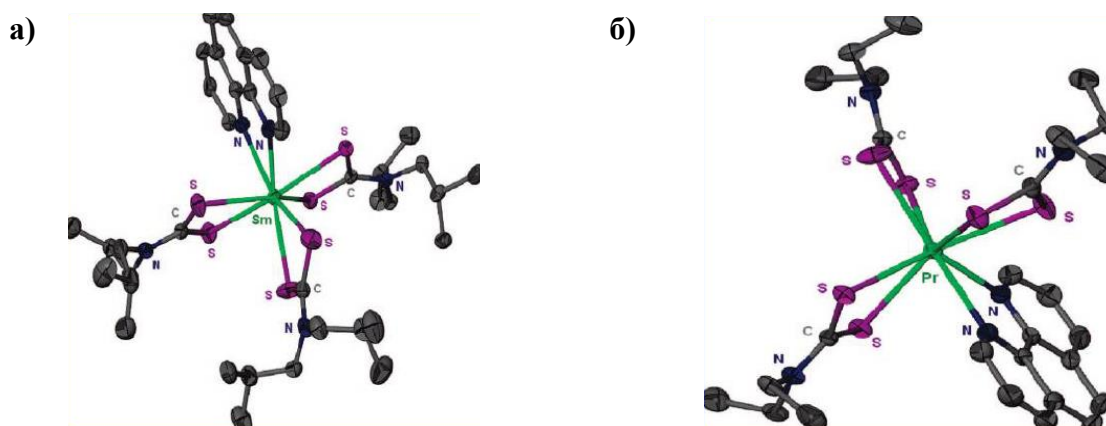


Рис. 5. Молекулярные структуры комплексов $[Sm(Phen)(i-Bu_2NCS_2)_3]$ (**а**) и $[Pr(Phen)(Et_2NCS_2)_3]$ (**б**) (атомы H опущены)

Исследованы кристаллические структуры ранее известных комплексов $[Ln(Phen)(Et_2NCS_2)_3]$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Er$) [11, 89]. Найдено, что эти соединения изоструктурны. Структуры КС построены из одноядерных молекул. Диэтилдитиокарбамат-ионы и молекулы Phen являются бидентатно-циклическими лигандами. Координационный полиэдр N_2S_6 – искажённый додекаэдр (рис. 5б). В ряду Ln при движении слева направо наблюдается уменьшение длин связей $Ln-S$ и $Ln-N$, что коррелирует с уменьшением ионного радиуса Ln (лантанидное «сжатие»). Исследованы термические свойства этих комплексов с помощью ТГ и ДТА. Найдено, что термическое разложение комплексов происходит в одну стадию при $280-350^\circ C$ независимо от типа алкильной группы дитиокарбаматного лиганда. Авторы отмечают, что эти КС могут быть интересны для получения сульфидов Ln. Исследована ФЛ полученных дитиокарбаматных комплексов [11].

Авторы [90] с использованием водных растворов получили комплекс $Gd(2,2'-Bipy)(Et_2NCS_2)_3$, а также комплексы, содержащие циклические фрагменты в составе дитиокарбамат-иона: $Ln(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3$ ($Ln = Eu, Gd$), $Eu(2,2'-Bipy)(C_5H_{10}NCS_2)_3$, $Eu(Phen)((2-MeC_5H_9)NCS_2)_3$. По данным PCA в структурах соединений координационный полиэдр – N_2S_6 (рис. 6). При термическом разложении суспензии комплексов $Ln(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3$ ($Ln = Eu, Gd$) в триоктилфосфине получены нанокристаллы $Eu_{1-x}Gd_xS$.

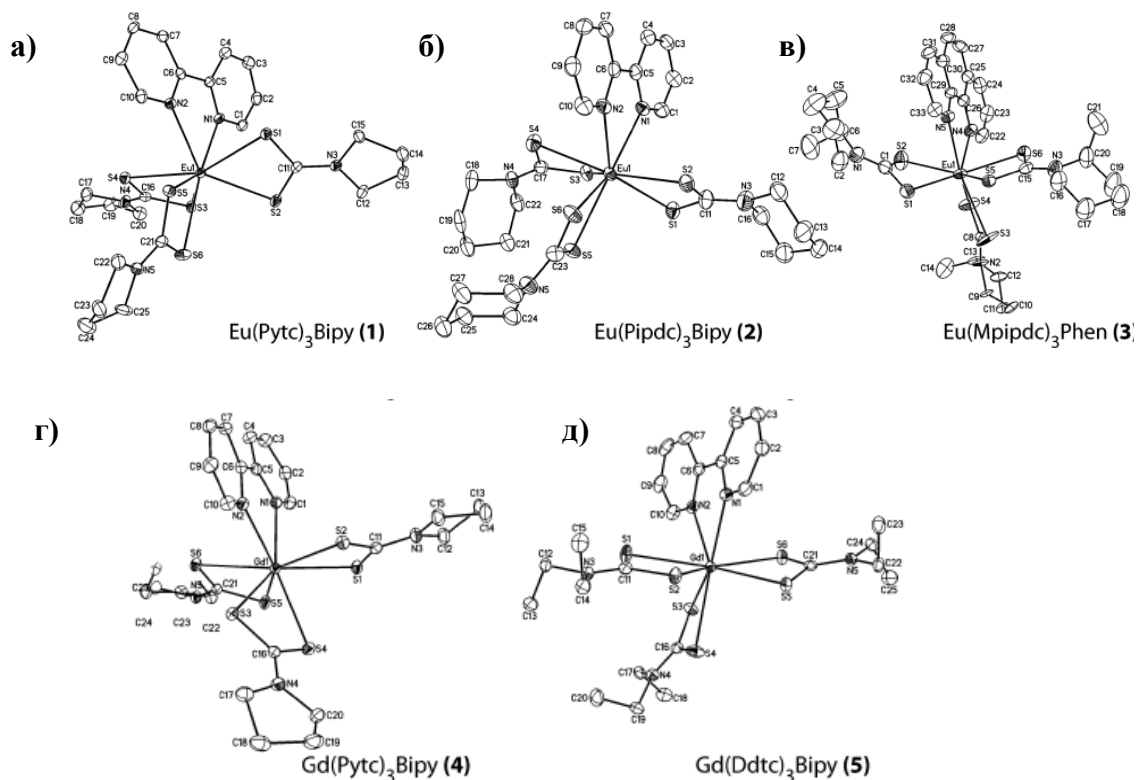


Рис. 6. Молекулярные структуры комплексов $\text{Eu}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (**а**), $\text{Eu}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCS}_2)_3$ (**б**), $\text{Eu}(\text{Phen})((2\text{-MeC}_5\text{H}_9)\text{NCS}_2)_3$ (**в**), $\text{Gd}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (**г**), $\text{Gd}(2,2'\text{-Bipy})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ (**д**) (атомы *H* опущены)

В работе [10], посвящённой исследованию ФЛ свойств дитиокарбаматных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$, приведен синтез комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ph}_2\text{NCS}_2\text{K}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтез проводили в MeCN с добавлением триэтилортоформиата.

Комплексы $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) синтезированы в безводном этаноле путем реакции гидратов хлорида ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) или нитрата Ln ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) с $\text{Me}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ и $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [91, 92]. Согласно PCA, комплексы $\text{Pr}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ изоструктурны (координационный полиэдр N_2S_6). Длины связей Ln-S и Ln-N , как и в [89], уменьшаются с уменьшением радиуса иона Ln^{3+} . Кристаллические структуры КС образуются посредством π - π -стекинг-взаимодействий и контактов $\text{C-H}\dots\text{S}$. С помощью методов ТГ, ДТГ и РФА найдено, что комплексы $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ разлагаются до сульфидов Ln при относительно низких температурах, вследствие чего они могут быть использованы в качестве предшественников сульфидов Ln [91]. Теплоёмкости для $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) описаны в [86].

Таким образом, получено значительное число комплексов Ln(III), содержащих дитиокарбаматные лиганды. Большинство КС получено с использованием мер защиты от влаги и кислорода воздуха. Значительное число работ посвящено исследованию дитиокарбаматных комплексов Ln(III) как предшественников сульфидов Ln. Лишь в нескольких работах исследована ФЛ дитиокарбаматных комплексов Ln(III) [6, 7, 10, 11].

1.3.2. Дитиофосфинатные комплексы лантанидов

Дитиофосфинатные лиганды находят широкое применение в аналитической химии, экстракции, флотации; комплексы с этими лигандами используются как присадки к смазочным маслам.

Анионы дитиофосфиновых кислот $R_2P(S)SH$ могут координироваться как моно- и бидентатные лиганды. Они взаимодействуют с катионами многих металлов, образуя хелаты или координационные полимеры, в которых эти анионы выступают в качестве бидентатно-мостиковых лигандов [93].

Дитиофосфинатный *тетраakis*-комплекс состава $Ph_4P[Pr(Me_2PS_2)_4]^-$ впервые упомянут в работе [94]. Два года спустя описан подробный синтез этого соединения в этаноле, также была исследована его кристаллическая структура [95]. Найдено, что атом Pr координирует четыре бидентатных диметилдитиофосфинатных лиганда, образуя полиэдр S_8 в виде искажённой тетрагональной антипризмы (рис. 7).

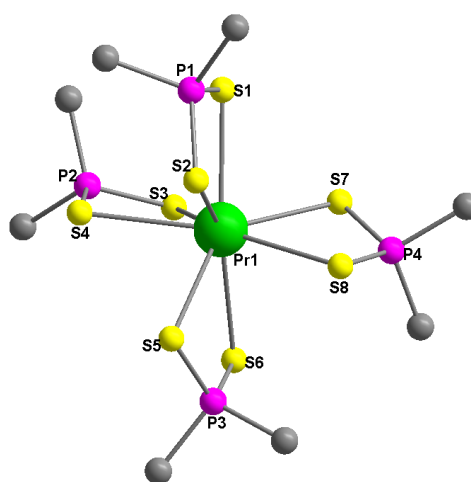


Рис. 7. Структура иона $[Pr(Me_2PS_2)_4]^-$ (атомы H опущены)

Описан синтез аналогичных соединений других Ln [96]. Так, в атмосфере азота получены комплексы $Ph_4P[Ln(Me_2PS_2)_4]^-$ ($Ln = La-Tm$) с использованием в качестве

растворителя смеси EtOH–*i*-PrOH. Из этанольного раствора выделены комплексы Ph₄As[Ln((C₆H₁₁)₂PS₂)₄] (Ln = La–Nd) без применения мер защиты против влаги и кислорода воздуха. Получить *трис*-хелаты Ln(III) с метильным производным не удалось, однако, для циклогексильного производного дитиофосфината на воздухе выделены из этанольного раствора *трис*-комплексы состава [Ln((C₆H₁₁)₂PS₂)₃] (Ln = Pr, Nd, Sm–Lu, Y). Комплексы Pr(III) и Nd(III) медленно кристаллизуются из растворов, в то время как КС с более тяжёлыми Ln (Sm–Lu и Y) кристаллизуются практически мгновенно. Это согласуется с тем, что комплексы с легкими и тяжёлыми Ln образуют два структурных типа. РСА комплексов Pr(III) и Sm(III) показал, что оба комплекса одноядерные, координационный полиэдр S₆ обоих комплексов – искажённая тригональная призма. Различие двух структурных типов заключается в том, что в комплексе Pr(III) присутствует дополнительное вращение одного лиганда вокруг двойной оси. Авторы отмечают, что гигроскопичность КС увеличивается при движении по периоду от лёгких Ln к тяжёлым. Комплексы с Me₂PS₂[–]-ионами более чувствительны к влаге воздуха, чем комплексы с (C₆H₁₁)₂PS₂[–]-ионами, однако гидраты хлоридов Ln(III) все же могут использоваться для получения таких соединений. Сравнение методик получения этих комплексов с методиками получения аналогичных дитиокарбаматных комплексов свидетельствует о том, что дитиофосфинатные КС менее гигроскопичны [96]. Позднее определена кристаллическая структура комплексов [Ln((C₆H₁₁)₂PS₂)₃] (Ln = Dy, Lu, Pr). Найдено, что ионы Ln³⁺ в этих соединениях координируют 6 атомов S, образуя координационный полиэдр, промежуточный между тригональной призмой и октаэдром (рис. 8) [97, 98].

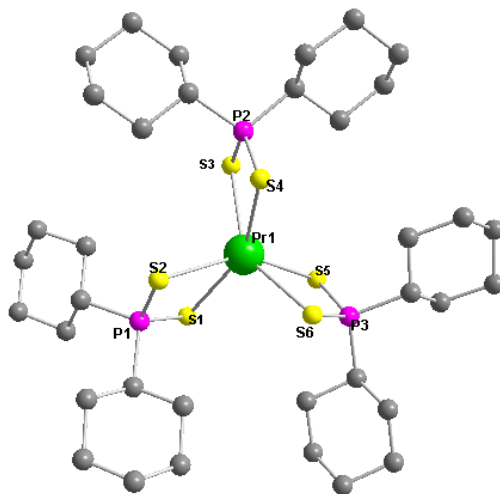


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса [Pr((C₆H₁₁)₂PS₂)₃] (атомы H опущены)

Взаимодействием LnCl_3 с $\text{Me}_2\text{PS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в теплом этаноле получены одноядерные гигроскопичные комплексы $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$). Масс-спектр комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ отличается от масс-спектров комплексов $\text{Pr}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$ наличием пиков, отвечающих фрагментам $\text{Eu}(\text{Me}_2\text{PS}_2)^+$ и Me_2PS_2^+ , что объясняется изменением степени окисления европия до +2 в процессе фрагментации. Авторы делают вывод, что ион Me_2PS_2^- бидентатно координирован и КС имеют октаэдрическое строение [99].

Те же исследователи получили ряд аддуктов *трис*-хелатов $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3$. Так, при добавлении избытка Pu к раствору тщательно обезвоженного $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3$ в абсолютном бензоле с последующим кратковременным нагреванием до 60°C получен аддукт $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3\cdot 2\text{Pu}$. Аналогично получен аддукт $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3\cdot 2\text{MeOH}$. При взаимодействии гидрата $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с $\text{Me}_2\text{PS}_2\text{Na}$ осаждается комплекс состава $\text{La}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [100]. Описано получение аддукта $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3\cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$ при добавлении к раствору $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3$ избытка Et_2NH [101].

При взаимодействии $\text{Et}_2\text{PS}_2\text{Na}$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (мольное соотношение 3:1) в абсолютном EtOH при нагревании до 70°C получен комплекс $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{PS}_2)_3$, гигроскопичный на воздухе. Аналогичным методом синтезирован аддукт $\text{Nd}((\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)\text{PS}_2)_3\cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [101].

Ряд работ посвящён экстракционному разделению лантанидов и актинидов с помощью бис(2,2,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (Суапех-301) в нитратных средах [102–115]. Во всех работах отмечается, что эти реагенты являются эффективными экстрагентами для отделения актинидов от лантанидов. Таким образом, исследование 1,1-дитиолатных комплексов Ln важно для понимания химизма экстракции в азотнокислых средах, определения образующихся форм КС в растворах и твёрдой фазе.

Растворы комплексов $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$ с анионами Суапех-301 были получены экстракцией $\text{Ln}(\text{III})$ из водного раствора соли $\text{Ln}(\text{III})$, содержащего NaNO_3 , с помощью растворов Суапех-301 в *n*-додекане. Твёрдые фазы комплексов не были выделены [111, 112]. Растворы комплексов были изучены с помощью EXAFS. Анионы Суапех-301 образуют нейтральные комплексы состава LnL_3 , в которых координированы в качестве бидентатных лигандов [111]. Исследованы процессы экстракции $\text{Nd}(\text{III})$ с помощью Суапех-301 в толуоле [113]. Методами нейтронного рассеяния и абсорбционной спектроскопии найдено, что анионы Суапех-301 с $\text{Nd}(\text{III})$ в дейтерированном толуоле образуют биядерный комплекс состава Nd_2L_6 при избытке металла и моноядерный

комплекс состава LnL_3 при недостатке металла. Исследованы комплексы La(III) , Nd(III) и Eu(III) с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфинат-ионами в толуоле, образующиеся в результате экстракции Ln(III) [105]. С помощью методов EXAFS, ИК и масс-спектропии установлено, что молекулярная формула комплексов – $\text{HLnL}_4(\text{H}_2\text{O})$ (L = бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфинат-ион). Атом Ln координирует семь атомов S четырех дитиофосфинатных лигандов и атом O молекулы воды.

Несколько статей посвящены теоретическим исследованиям процессов экстракции КС Ln с дитиофосфинатными лигандами с помощью квантово-механических расчетов [116–118].

С использованием метода функционала плотности рассмотрены процессы экстракционного разделения лантанидов и актинидов в нитратной среде с помощью диметилдитиофосфиновой кислоты в толуоле. Авторы установили, что в толуоле при экстракции Lu(III) диметилдитиофосфиновой кислотой образуется комплекс $\text{Lu}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$, независимо от концентрации лиганда, в то время как в случае Eu(III) и La(III) образуются в зависимости от концентрации лиганда комплексы $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ и $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_3$. Сделан вывод, что диметилдитиофосфиновая кислота является селективным экстрагентом для отделения трехвалентных актинидов от лантанидов [109].

Описаны синтез и строение комплексов Ln(III) (Ce , Nd , Sm , Eu , Gd , Dy и Yb) с ионами Ph_2PS_2^- [119]. При взаимодействии в инертной атмосфере обезвоженного LnCl_3 с $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{NH}_4$ и Ph_4PCl или Et_4NCl (мольное соотношение 1:4:1) в MeCN в зависимости от природы Ln(III) образуются КС различного состава. С ионами Ln^{3+} , имеющими большой радиус ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd , Sm , Eu), получены *тетраakis*-комплексы состава $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd) и $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu). С ионами Ln^{3+} со средним радиусом ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Dy) выделены соединения $\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_3(\text{MeCN})_2$. Ион Yb^{3+} в данных условиях образует комплекс состава $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Yb}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_3\text{Cl}]$. Согласно PCA, в *тетраakis*-анионах $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd , Sm , Eu), а также в ранее полученных комплексах $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{PS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu) ион Ln^{3+} координирует 8 атомов S бидентатно-циклических лигандов Ph_2PS_2^- (КЧ = 8). В соединениях $\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_3(\text{MeCN})_2$ ионы Gd^{3+} и Dy^{3+} координируют 6 атомов S и 2 атома N молекул MeCN (КЧ = 8). Меньший по радиусу ион Yb^{3+} координирует 6 атомов S и один атом Cl (КЧ = 7). Установлено, что в этих соединениях длина связи Ln-S постепенно увеличивается при уменьшении радиуса иона Ln^{3+} .

Поскольку большинство *трис*-хелатных комплексов гигроскопичны и неустойчивы, изыскивались пути синтеза более устойчивых дитиофосфинатных КС. Для данной группы лигандов эффективным способом стабилизации комплексов, как и для дитиокарбаматов Ln(III), является введение дополнительных лигандов. Так, разнолигандные соединения Ln(L)(*i*-Bu₂PS₂)₃ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; L = 1,10-Phen, 2,2'-Bipy) образуются на воздухе путем взаимодействия в органических растворителях Phen или 2,2'-Bipy с *трис*-хелатами Ln(III), которые предварительно получают в растворе в результате реакции обменного разложения между нитратами Ln(III) и *i*-Bu₂PS₂Na [120]. В качестве растворителя при получении комплексов Ln(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₃ (Ln = Pr, Nd) использовали *i*-PrOH, а при синтезе комплексов Sm(III) и Eu(III) – MeCN. Авторы отмечают, что эти соединения устойчивы на воздухе. Определены кристаллические структуры комплексов [Eu(L)(*i*-Bu₂PS₂)₃] (L = 1,10-Phen, 2,2'-Bipy). Основу структур составляют одноядерные молекулы КС, в которых атом Eu имеет искажённую додекаэдрическую координацию (координационный полиэдр N₂S₆) (рис. 9). Лиганды *i*-Bu₂PS₂⁻, 1,10-Phen, 2,2'-Bipy – бидентатно-циклические.

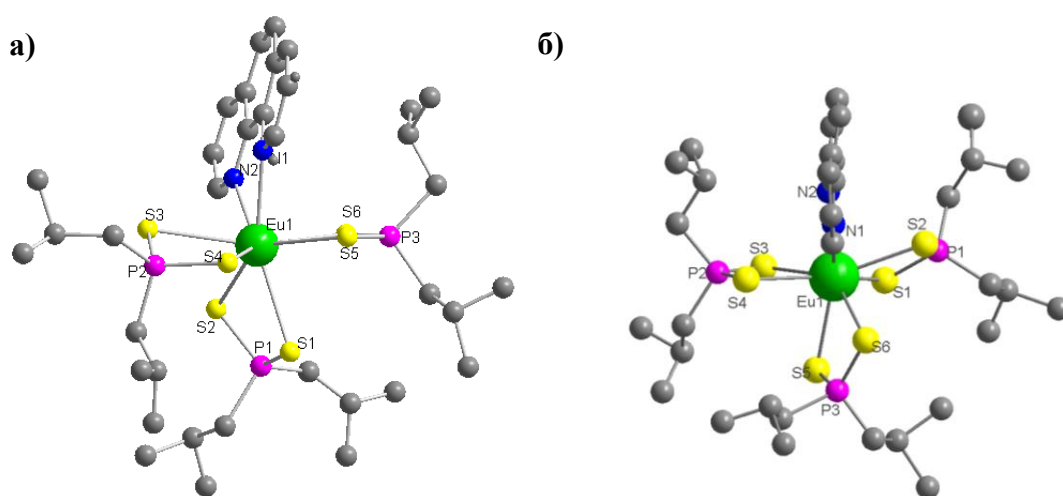


Рис. 9. Молекулярные структуры комплексов [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₃] (**а**) и [Eu(2,2'-Bipy)(*i*-Bu₂PS₂)₃] (**б**) (атомы H опущены)

Позднее синтезирован комплекс состава [Y(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)], содержащий не два, а три типа лигандов [121]. Для синтеза использовали MeCN в качестве растворителя, для предотвращения гидролиза добавляли ортоэтилформиат. Попытка получить комплекс, не содержащий нитрато-группу, за счёт увеличения концентрации серосодержащего лиганда не привела к положительному результату. По данным РСА основу кристаллической структуры этого соединения составляют одноядерные

молекулы. Нитрато-группа координируется двумя атомами О. Координационный полиэдр атома иттрия $N_2O_2S_4$ – искажённый тригональный додекаэдр (рис. 10).

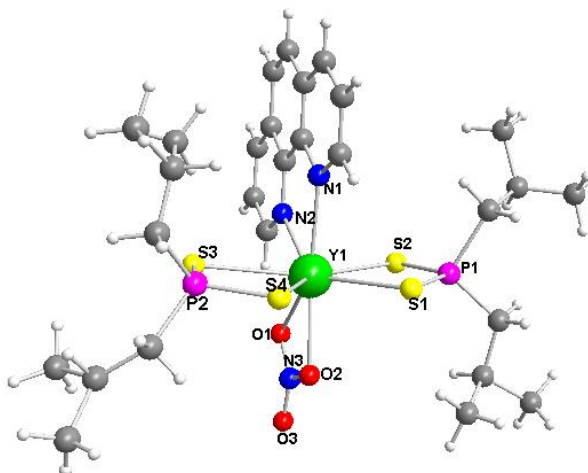


Рис. 10. Молекулярная структура $[Y(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$

Описан синтез соединения Nd(III) аналогичного состава в присутствии ортоэтилформиата [9]. Обнаружено, что комплексы Y(III) и Nd(III) изоструктурны. При медленной кристаллизации комплекса $Nd(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)$ получены монокристаллы соединения $[Nd(Phen)(i-Bu_2PS_2)_3]$, синтез которого был приведен в [120]. Симметрия и параметры элементарной ячейки этого соединения близки к таковым для комплекса $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_3]$, что указывает на их изоструктурность (рис. 11).

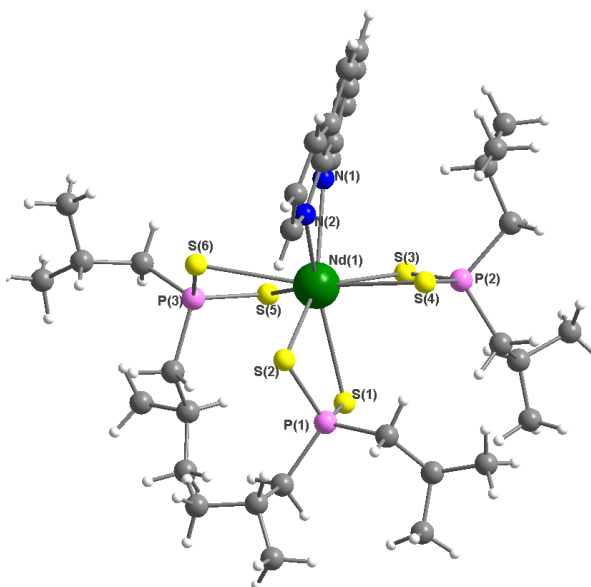


Рис. 11. Молекулярная структура комплекса $[Nd(Phen)(i-Bu_2PS_2)_3]$

Получены аналогичные комплексы Eu(III) состава $Eu(L)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)$ ($L = Phen, 2,2'$ -Виру, $4,4'$ -Виру) [8]. Установлено, что дифрактограммы комплексов Eu(III),

содержащих Phen и 2,2'-Bipy, подобны дифрактограмме комплекса Y(III) того же состава [121]. По-видимому, координационный полиэдр атома европия – $N_2O_2S_4$.

Особенности молекулярной структуры и парамагнитных свойств комплексов $[Ln(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ ($Ln = Nd, Eu, Yb, Lu$) в $CDCl_3$ исследованы с помощью 1H ЯМР [122]. Анализ найденных структурных параметров показал, что Phen и анионы $i-Bu_2PS_2^-$ входят в состав координационной сферы иона Ln^{3+} . Структурные данные, полученные для этих КС с помощью ЯМР в растворе, согласуются с данными РСА для комплекса $[Y(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ в кристаллической фазе.

Количество работ, посвящённых исследованию комплексов $Ln(III)$ с дитиофосфинат-ионами, значительно меньше по сравнению с числом работ, посвящённых изучению комплексов $Ln(III)$, содержащих дитиокарбамат-ионы. Отмечается, что дитиофосфинатные *трис*- и *тетракис*-комплексы менее гигроскопичны [96], чем аналогичные дитиокарбаматные КС. Значительное число работ направлено на исследование процессов экстракционного разделения актинидов и лантанидов с помощью дитиофосфиновых кислот.

1.3.3. Дитиофосфатные комплексы лантанидов

При координации к атому металла дирадикалдитиофосфат-ионы проявляют различную дентатность и могут выступать как монодентатные, бидентатно-циклические или бидентатно-мостиковые лиганды [123].

В 1974 г. опубликована статья, посвящённая получению и исследованию серии *тетракис*-комплексов $Ph_4As[Ln((EtO)_2PS_2)_4]$ ($Ln = La-Lu$ (кроме Pm), Y) [94]. Эти комплексы образуются при взаимодействии гидратированных хлоридов $Ln(III)$ с $(EtO)_2PS_2Na$ и Ph_4AsCl в горячем этаноле. Гигроскопичные продукты перекристаллизовывали из смеси $MeCN-i-PrOH$ в атмосфере N_2 . Автору не удалось выделить *трис*-комплексы $Ln((EtO)_2PS_2)_3$. При испарении растворов этих КС в этаноле образуется масло, которое реагирует с Ph_3PO в этаноле с образованием кристаллических продуктов состава $[Ln(Ph_3PO)_n((EtO)_2PS_2)_3]$ ($n = 2$ для $La-Pr$ и $n = 3$ для $Nd-Lu$ и Y). Описаны структуры комплексов $[La(Ph_3PO)_2((EtO)_2PS_2)_3]$ и $[Sm(Ph_3PO)((EtO)_2PS_2)_2][(EtO)_2PS_2]$ [95]. Нейтральный одноядерный комплекс $La(III)$ имеет координационный полиэдр O_2S_6 в виде квадратной антипризмы (рис. 12). Атом La координирует шесть атомов S трёх бидентатно-циклических дитиофосфатных лигандов и два

атома О молекул монодентатного лиганда Ph₃PO. В ионном комплексе Sm(III) центральный атом координирует четыре атома S двух бидентатно-циклических дитиофосфатных лигандов и один атом О молекулы Ph₃PO, образуя тригонально-бипиримидальный полиэдр (КЧ = 5). В структуре также содержатся и внешнесферные ионы (EtO)₂PS₂⁻.

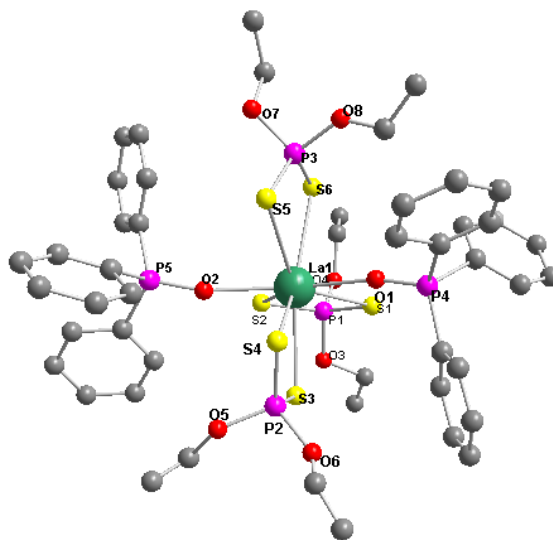


Рис. 12. Молекулярная структура комплекса [La(Ph₃PO)₂((EtO)₂PS₂)₃] (атомы H опущены)

Описан синтез *тетракис*-комплексов [Ph₄As][Ln((EtO)₂PS₂)₄] (Ln = La–Lu, кроме Pm, и Y), Na[Ln((EtO)₂PS₂)₄] (Ln = La–Er), NH₄[Ln((EtO)₂PS₂)₄] (Ln = La, Eu) [Ln(Ph₃PO)₂((EtO)₂PS₂)₃] (Ln = La–Pr), [Ln(Ph₃PO)₃((EtO)₂PS₂)₂][(EtO)₂PS₂] (Ln = Nd–Lu и Y) [96]. Установлено, что КС, содержащие ион NH₄⁺, гигроскопичны. В случае всех других соединений комплексы более лёгких Ln(III) довольно стабильны на воздухе, а комплексы более тяжёлых Ln(III) гигроскопичны. Отмечено, что по сравнению с аналогичными дитиокарбаматными комплексами, эти дитиофосфатные КС менее чувствительны к влаге воздуха. Исследованы спектры ЯМР серии комплексов Ph₄As[Ln((EtO)₂PS₂)₄] (Ln = La–Lu, кроме Pm и Gd) в растворе CD₂Cl₂. Измерения химических сдвигов ¹H и ³¹P показали, что существует два структурных типа комплексов в растворе: комплексы La(III)–Dy(III) и комплексы Ho(III)–Lu(III) [124]. Определены кристаллические и молекулярные структуры комплексов Ph₄As[Ln((EtO)₂PS₂)₄] (Ln = La, Er). В обоих случаях атом Ln координирует восемь атомов S с образованием координационного полиэдра S₈ (додекаэдр). Эти соединения имеют одинаковые кристаллические и молекулярные структуры в твёрдой фазе, однако в растворе молекулярные структуры различаются, что демонстрируется

данными ЯМР. В растворе додекаэдр превращается в квадратную антипризму для КС тяжёлых Ln, начиная с Ho [125].

Описан синтез *тетраakis*-комплексов $\text{Et}_4\text{N}[\text{La}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_4]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Ho) в безводной среде, а также получены их спектры поглощения в растворах MeCN [126].

Синтезированы комплексы $[\text{Ln}(\text{L})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ (Ln = La, Nd; L = N,N-диметилацетамид (DMA), N,N-диметилформамид (DMF)), найдено, что все четыре КС изоструктурны. По данным PCA в комплексе $[\text{La}(\text{DMA})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ атом La координирует 6 атомов S трёх ионов $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ и 2 атома O монодентатных лигандов-молекул DMF или DMA (рис. 13) [127].

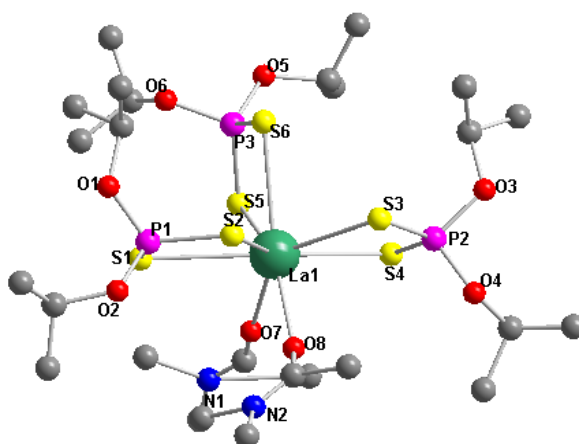


Рис. 13. Молекулярная структура комплекса $[\text{Ln}(\text{DMA})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ (атомы H опущены)

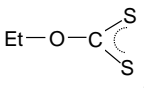
Другие авторы получили комплексы, содержащие ионы $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$, с еще одним кислородсодержащим лигандом – диметилсульфоксидом (DMSO) состава $[\text{Ln}(\text{DMSO})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ (Ln = La, Nd) и $[\text{Eu}(\text{DMSO})_3((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_2][\text{Eu}((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_4]$. В комплексе $[\text{La}(\text{DMSO})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ атом La, согласно PCA, координирует шесть атомов S трёх бидентатно-циклических лигандов $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ и два атома O монодентатных лигандов-молекул DMSO, координационный полиэдр O_2S_6 – додекаэдр [128].

Синтез комплексов Ln с дитиофосфат-ионами затруднен по сравнению с дитиокарбаматными и дитиофосфинатными комплексами Ln(III), о чём свидетельствуют малое число публикаций по получению дитиофосфатных комплексов Ln(III). По-видимому, это связано с уменьшением электронодонорной способности анионов при переходе от диалкилдитиокарбамат-ионов к диалкилдитиофосфат-ионам [34].

Информация о синтезе разнолигандных комплексных соединений Ln с дитиофосфат-ионами и N-гетероциклами в литературе, по-видимому, отсутствует.

1.3.4. Ксантогенатные комплексы лантанидов

В ряду 1,1-дитиолатных КС Ln соединения с ксантогенат-ионами наименее изучены. Описано взаимодействие ионов Ln^{3+} и ROCS_2^- ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Nd}$; $\text{R} = \text{Et}, i\text{-Pr}, i\text{-Bu}, i\text{-Am}$) в MeCN [129]. С помощью электронных спектров установлено образование в растворе комплексных анионов $[\text{Ln}(\text{EtOCS}_2)_4]^-$ и предположено, что в этих КС реализуется КЧ = 8 за счёт бидентатно-циклической координации ксантогенатных лигандов. Кроме того, выделены в кристаллическом состоянии соединения $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{EtOCS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) путём взаимодействия безводных $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, EtOCS_2K и Et_4NCl (1:4:1) в сухом ацетоне или сухом ацетонитриле. Исследованы продукты термодеструкции этих КС в инертной атмосфере. Соединение $\text{La}(\text{III})$ по сравнению с комплексом $\text{Sm}(\text{III})$ менее стабильно и обладает большей летучестью, при его разложении образуется только сульфид La_2S_3 , для соединения $\text{Sm}(\text{III})$ обнаружена смесь сульфидов SmS и Sm_2S_3 . Авторы предполагают, что термолиз этих КС сопровождается образованием летучих *трис*-хелатов $\text{Ln}(\text{EtOCS}_2)_3$ [129, 130]. Изучены спектроскопические характеристики *тетракис*-комплексов некоторых $\text{Ln}(\text{III})$. В ИК-спектре комплекса $\text{Et}_4\text{N}[\text{La}(\text{EtOCS}_2)_4]$ наблюдается уменьшение числа полос поглощения с доминирующим вкладом $\nu(\text{CS}_2)_{\text{as}}$ по сравнению со спектром EtOCS_2K , что объясняют более симметричным строением дитиокарбокисильной группы лиганда в КС, т.е.

реализацией формы с эквивалентными связями C–S1 и C–S2: . Авторы приходят к выводу, что ксантогенатные КС лантанидов более гигроскопичны по сравнению с дитиокарбаматными. Это связано с тем, что атом О (стерически более доступный, чем атом N в R_2NCS_2^-) в координированном лиганде может стать потенциальным объектом для электрофильной атаки молекулами воды, приводящей к сольволизу ксантогенатов, который сопровождается деструкцией лиганда [131]. Эти же авторы получили КС $\text{Na}[\text{Ln}(\text{EtOCS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) и исследовали их термическое разложение в динамической инертной атмосфере методами термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенографии [49]. Описан разнолигандный комплекс $[\text{Nd}((\text{NMe}_2)_3\text{PO})_4(\text{EtOCS}_2)_2]\text{BPh}_4$, исследовано его термическое разложение в инертной атмосфере. Установлено, что промежуточным продуктом его термодеструкции является летучий нейтральный комплекс $[\text{Nd}((\text{NMe}_2)_3\text{PO})_2(\text{EtOCS}_2)_3]$, который затем разлагается до оксисульфида $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ [60].

1.4. Исследование люминесценции комплексов лантанидов с 1,1-дитиолатными лигандами

На фоне значительного числа работ по исследованию 1,1-дитиолатных комплексов Ln(III) как предшественников сульфидов лантанидов, работ, посвящённых изучению ФЛ таких КС, немного. ФЛ описана только для небольшого числа комплексов Ln(III) с дитиокарбамат- и дитиофосфинат-ионами. Впервые данные о ФЛ комплексов Ln с дитиокарбаматным лигандом опубликованы в кратком сообщении [6] в 1988 г. Спектры ФЛ *трис*-комплексов $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NCS}_2)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NCS}_2^-$ – гексаметилендитиокарбамат-ион) не приведены, указаны лишь квантовые выходы ФЛ (φ): $\varphi(\text{La}) = 0.47$, $\varphi(\text{Pr}) = 0.15$, $\varphi(\text{Nd}) = 0.17$, $\varphi(\text{Sm}) = 0.43$, $\varphi(\text{Tb}) = 0.12$, $\varphi(\text{Dy}) = 0.13$.

Показано, что *тетракис*-комплекс $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_4] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ также обладает ФЛ, но лишь при $T < 100\text{K}$ [7]. Время жизни ФЛ, равное 0.11 мс при 4.2К, уменьшается с увеличением температуры.

Большее число данных о ФЛ получено для разнолигандных комплексов Ln(III). Впервые найдено, что разнолигандные дитиокарбаматные комплексы Eu(III) обладают ФЛ при 300К [10]. Исследована ФЛ комплексов $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ (L = Phen, 2,2'-Bipy) и $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$ при 77 и 300К. Энергии электронных уровней лигандов и иона Eu^{3+} в этих КС были оценены с помощью теоретических методов, а также из спектров возбуждения комплексов Eu(III) и спектров фосфоресценции аналогичных комплексов Gd(III). Комплексы Gd(III) не обладают флуоресценцией, поскольку уровень иона Gd^{3+} ${}^6P_{7/2}$ расположен намного выше триплетного уровня органического лиганда, что делает перенос энергии лиганд→металл невозможным. Поэтому спектры ФЛ комплексов ионов Gd^{3+} имеют только полосы фосфоресценции, соответствующие переносу энергии триплет→синглет ($T_1 \rightarrow S_0$) в лиганде. В спектрах возбуждения КС Eu(III) имеются несколько небольших пиков, относящихся к внутриконтинуальным *f-f*-переходам, и широкий пик в области 270–370 нм, соответствующий лиганд-центрированному электронному переходу ($S_0 \rightarrow S_1$) азотистого гетероцикла (рис. 14.). При 77К появляется полоса, соответствующая LMCT (ligand-to-metal charge transfer)-состоянию, которая не наблюдается при 300К.

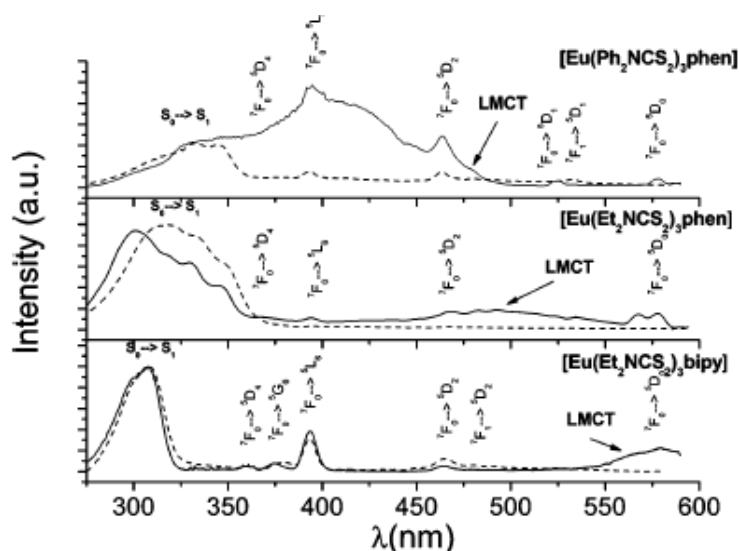


Рис. 14. Спектры возбуждения комплексов $[\text{Eu}(2,2'\text{-Bipy})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ и $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$ при 300 К (пунктирная линия) и 77К (сплошная линия)

В спектрах возбуждения аналогичных комплексов Gd(III) при 77К имеется пик, который отсутствует в спектрах возбуждения соответствующих комплексов Eu(III), относящийся к возбуждённому сиглетному состоянию S_1 дитиокарбаматного лиганда (рис. 15).

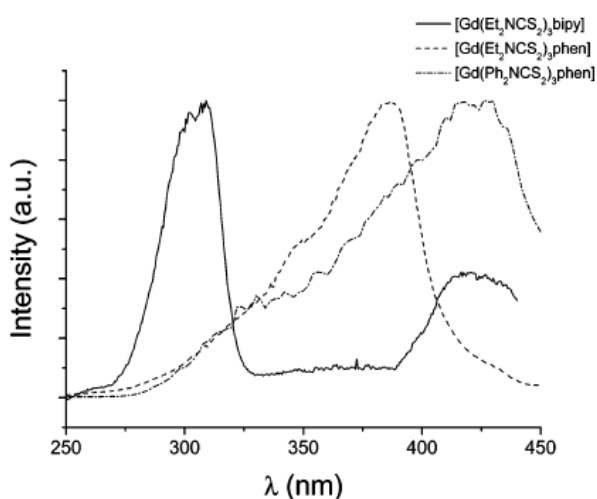


Рис. 15. Спектры возбуждения комплексов $[\text{Gd}(2,2'\text{-Bipy})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ и $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$ при 77К, регистрируемые при 473, 510 и 550 нм соответственно

В спектрах эмиссии комплексов Gd(III) наблюдаются два пика. Первый пик, с более высокой энергией, появляется, когда комплекс возбуждается энергией, соответствующей уровню S_1 азотистого гетероцикла, и соответствует уровню T_1 этого лиганда. Более низкий по энергии пик появляется, когда комплекс возбуждается энергией, соответствующей уровню S_1 дитокарбаматного лиганда, и соответствует

уровню T_1 этого лиганда. Спектры эмиссии комплексов Eu(III) содержат пять пиков, соответствующих переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) (рис. 16).

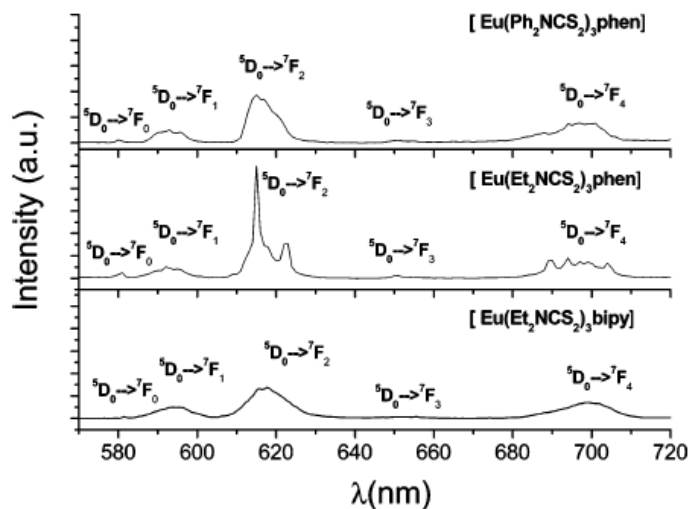


Рис. 16. Спектры эмиссии комплексов $[\text{Eu}(2,2'\text{-Bipy})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ и $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$ при 77К

Таким образом, из спектров возбуждения и эмиссии комплексов Gd(III) и Eu(III) определены энергии синглетных и триплетных электронных уровней дитиокарбаматных лигандов (S_{dtc} , T_{dtc}) и азотистых гетероциклов (S_L , T_L) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Энергии синглетных и триплетных электронных уровней лигандов в комплексах $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) и $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$, cm^{-1}

	$[\text{Eu}(2,2'\text{-Bipy})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$	$[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$	$[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$
S_L	32787	27548	27624
S_{dtc}	23641	25907	23577
T_L	23148	21645	21978
T_{dtc}	19120	20012	20877

Времена жизни 5D_0 уровня в $[\text{Eu}(2,2'\text{-Bipy})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ и $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$ равны 50 ± 3 , 224 ± 10 и 261 ± 21 μs при 77К и < 50 , 90 ± 15 и 75 ± 6 μs при 330К соответственно [10].

Позднее исследована ФЛ ряда КС различных лантанидов состава $[\text{Ln}(\text{L})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ и $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$; $\text{R} = \text{Et}, i\text{-Bu}, \text{Bz}$; $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}, 5\text{-хлоро-1,10-фенантролин (cPhen)}$) в MeCN при 300К [11]. Авторы использовали тот же подход [10] для определения энергий триплетных

уровней лигандов в комплексах, путем анализа спектров возбуждения и эмиссии комплексов Gd(III), а также неизлучающих комплексов La(III). Ион La^{3+} имеет электронную конфигурацию f^0 , что приводит к невозможности осуществления $f-f$ -переходов, поэтому спектры эмиссии КС иона La^{3+} имеют только полосы флуоресценции, соответствующие лиганд-центрированным триплетным уровням лиганда. Энергия уровня $T_{d_{1c}}$ была определена из спектров эмиссии тетраакис-комплексов $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$). В спектрах этих комплексов наблюдается пик при 433 нм, который соответствует энергии уровня $T_{d_{1c}}$, равной 23095 см^{-1} . В спектрах эмиссии разнолигандных комплексов $[\text{Gd}(\text{L})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ наблюдаются три пика, ни один из которых не относится к уровня $T_{d_{1c}}$. Величины энергии T_L Phen располагаются в интервале $21882\text{--}22222 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от типа дитиокарбаматного лиганда. Энергии уровней T_L для 2,2'-Bipy и cPhen в $[\text{Gd}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ равны 22727 и 21142 см^{-1} . Самый низкий уровень $T_{d_{1c}}$ ($\approx 23000 \text{ см}^{-1}$) выше по энергии уровня T_L ($\approx 22000 \text{ см}^{-1}$), поэтому, по мнению авторов, существует вероятность внутримолекулярного переноса энергии от дитиокарбаматного лиганда к азотистому гетероциклу. Следует отметить, что значения энергий уровня T_L для комплексов $[\text{Gd}(\text{L})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) существенно отличаются от таковых для этих КС, найденных в работе [10].

Интересная особенность ФЛ соединений $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ заключается в том, что комплексы ионов Sm^{3+} и Pr^{3+} обладают большей интенсивностью ФЛ по сравнению с таковой для КС ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} (рис. 17). Обычно в случае комплексов

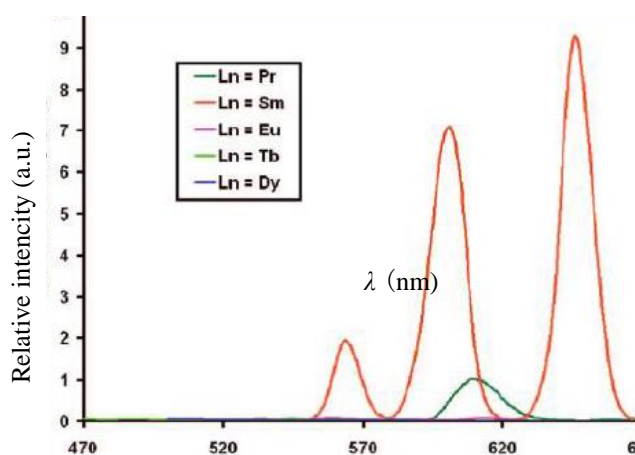


Рис. 17. Спектры ФЛ комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K. Для записи спектров ФЛ были использованы следующие длины волн возбуждения: $\lambda_{\text{возб}}(\text{Sm}^{3+}) = 356 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}}(\text{Pr}^{3+}) = 362 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}}(\text{Eu}^{3+}) = 396 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}}(\text{Tb}^{3+}) = 337 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}}(\text{Dy}^{3+}) = 356 \text{ нм}$

Ln с O- и N-содержащими лигандами наиболее интенсивная ФЛ наблюдается для комплексов Eu(III) и Tb(III).

Спектр возбуждения комплекса $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ содержит очень интенсивный широкий пик, соответствующий возбуждению Phen ($S_0 \rightarrow S_1$) и несколько слабых по интенсивности пиков, соответствующих внутриконтинуальным $f-f$ -переходам из основного состояния иона Sm^{3+} (рис. 18а). Спектр флуоресценции этого комплекса содержит три пика, которые отвечают переходу энергии с низшего эмиссионного уровня иона Sm^{3+} $^4G_{5/2}$ на уровни $^6H_{9/2}$ (646 нм), $^6H_{7/2}$ (601 нм), $^6H_{5/2}$ (564 нм), и слабый пик, соответствующий переходу энергии с самого высокого по энергии уровня $^4F_{3/2}$ на основной уровень $^6H_{5/2}$ (534 нм). Авторы приходят к выводу, что яркая ФЛ комплекса Sm(III) в данном случае является отражением оптимального значения энергетической щели между триплетным уровнем лиганда-флуорофора и излучающим уровнем иона Sm^{3+} . Энергия низшего триплетного уровня Phen, определенная из спектра ФЛ $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$, равна 22222 см^{-1} [10]. Ион Sm^{3+} имеет три излучающих уровня, которые могут принимать энергию с триплетного уровня лиганда: $^4G_{7/2}$ ($\approx 20050 \text{ см}^{-1}$), $^4F_{3/2}$ ($\approx 18700 \text{ см}^{-1}$) и $^4G_{5/2}$ ($\approx 17700 \text{ см}^{-1}$). Интенсивная эмиссия наблюдается только с уровня $^4G_{5/2}$. Это связано с тем, что уровни $^4G_{7/2}$ и $^4F_{3/2}$ близко расположены друг к другу, и электроны с этих уровней переносятся на уровень $^4G_{5/2}$, с которого и происходит эмиссия.

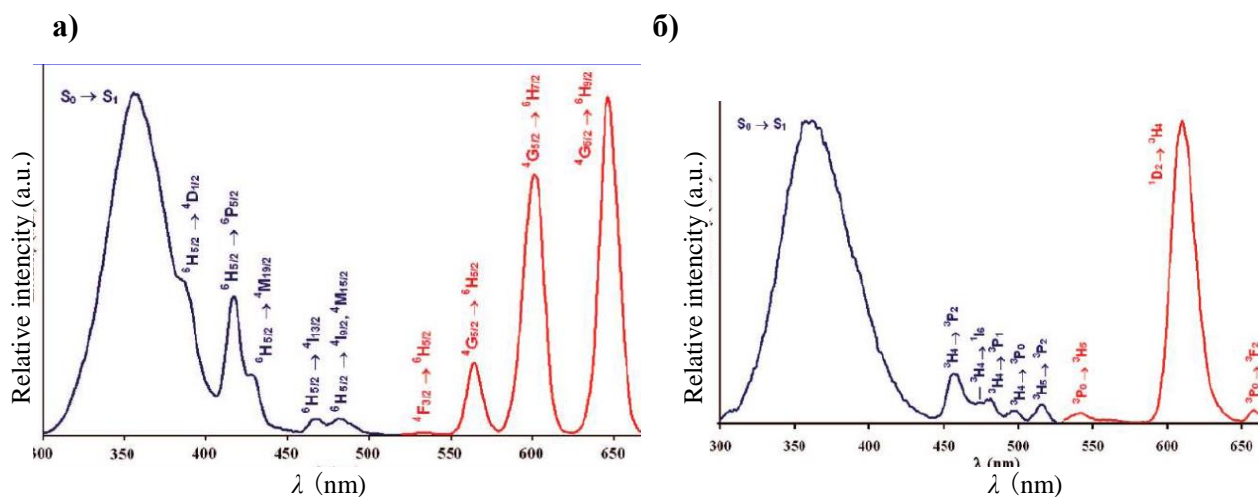


Рис. 18. Спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 356 \text{ нм}$) комплекса $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K (а); спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 362 \text{ нм}$) комплекса $[\text{Pr}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K (б)

Спектр возбуждения комплекса $[\text{Pr}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ подобен спектру возбуждения аналогичного комплекса Sm(III) (рис. 18б). В его спектре ФЛ имеются три полосы, соответствующие переходам $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (659 нм), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (610 нм),

${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ (543 нм). Четыре эмиссионных уровня иона Pr^{3+} (1I_6 ($\approx 21000 \text{ см}^{-1}$), 3P_1 ($\approx 20800 \text{ см}^{-1}$), 3P_0 ($\approx 20050 \text{ см}^{-1}$), 1D_2 ($\approx 16500 \text{ см}^{-1}$) близки по энергии к энергии уровня T_L Phen. Наиболее интенсивная эмиссия происходит с уровня 1D_2 , поскольку величина энергетической щели между уровнями 1D_2 и T_L Phen оптимальна.

В спектре возбуждения комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ пик, соответствующий возбуждению Phen ($S_0 \rightarrow S_1$), менее интенсивен, чем пики, соответствующие внутриконтинуальным $f-f$ -переходам из основного состояния иона Eu^{3+} . Это указывает на то, что люминесценция Eu^{3+} неэффективно сенсбилизируется лигандом. Спектр возбуждения комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ не согласуется со спектром возбуждения этого комплекса, приведенным в работе [10], в котором интенсивность пика, отвечающего переходу $S_0 \rightarrow S_1$ намного больше интенсивностей пиков, соответствующих $f-f$ -переходам. Наряду с тем, что Phen является антенной для перехода энергии к иону Eu^{3+} , дитиокарбаматный лиганд также модифицирует люминесцентные свойства. Авторы предполагают, что понижение интенсивности ФЛ происходит вследствие переноса заряда от дитиокарбаматного лиганда к иону Eu^{3+} , поскольку дитиокарбаматный лиганд обладает сильной электронодонорной способностью и способен восстанавливать ион Eu^{3+} до иона Eu^{2+} .

В спектрах возбуждения аналогичных КС ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} пик, соответствующий переходу $S_0 \rightarrow S_1$, имеет меньшую интенсивность, чем пики, относящиеся к $f-f$ -переходам, что указывает на отсутствие эффективной сенсбилизации этих ионов лигандами. В результате их ФЛ намного менее интенсивна, чем ФЛ аналогичных комплексов Sm^{3+} и Pr^{3+} . Для КС ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} излучающие уровни 5D_4 ($\approx 20500 \text{ см}^{-1}$) и ${}^4F_{9/2}$ ($\approx 21000 \text{ см}^{-1}$) соответственно находятся ниже по энергии по отношению к низшему триплетному уровню Phen. Однако, энергетические щели слишком малы, что приводит к обратному переносу энергии с иона металла на лиганд. Этим объясняется низкая интенсивность ФЛ этих комплексов.

Авторы изучили влияние типа азотсодержащего лиганда на интенсивность ФЛ. Для комплексов $[\text{Ln}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ интенсивность полос в спектрах ФЛ изменяется следующим образом в зависимости от L: $c\text{Phen} < 2,2'\text{-Bipy} < \text{Phen}$ в случае $\text{Sm}(\text{III})$ (рис. 19а), а в случае $\text{Pr}(\text{III})$ $c\text{Phen} < 2,2'\text{-Bipy} \sim \text{Phen}$ (рис. 19б).

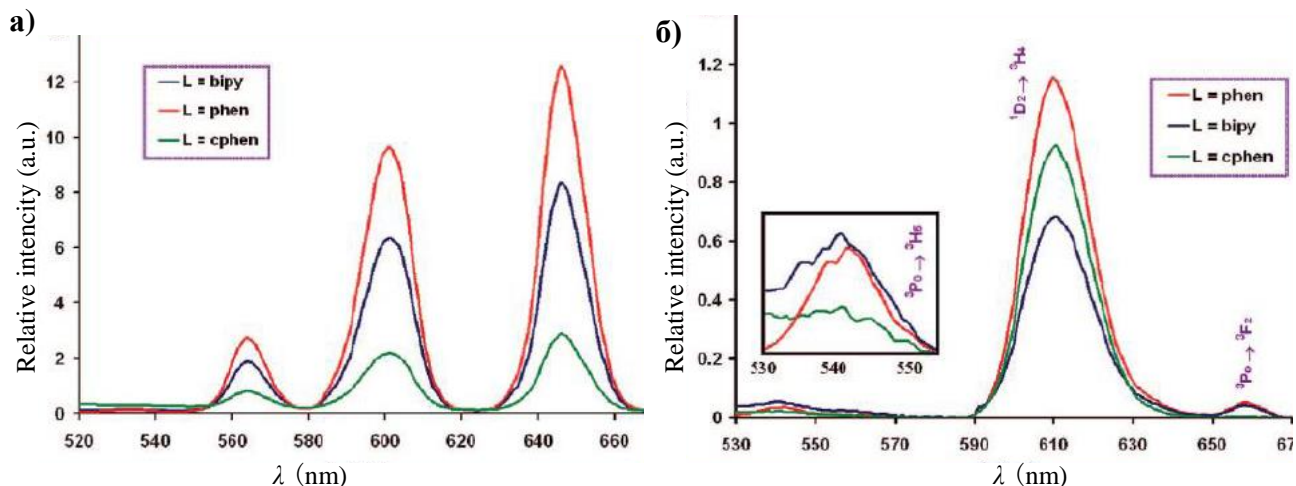


Рис. 19. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Sm}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K **(а)**;
спектры ФЛ комплекса $[\text{Pr}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K **(б)**

Природа заместителя в дитиокарбамат-ионе также вносит значительный вклад в ФЛ комплекса. Так, интенсивность полос ФЛ комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}$) увеличивается в ряду $i\text{-Bu} < \text{Et} < \text{Bz}$ (рис. 20). Сравнение спектров ФЛ разнолигандных комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}$) и *тетракис*-комплексов $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}$) показало, что интенсивность ФЛ комплексов, содержащих Phen, больше интенсивности ФЛ *тетракис*-комплексов (рис. 21).

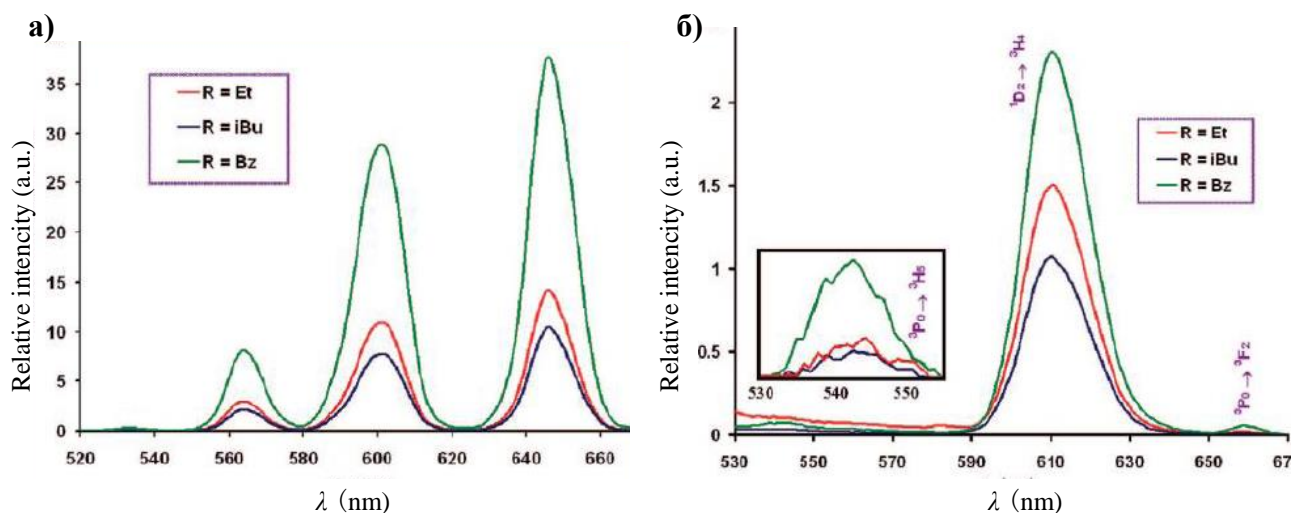


Рис. 20. Спектры ФЛ комплекса $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K **(а)**;
спектры ФЛ комплекса $[\text{Pr}(\text{Phen})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K **(б)**

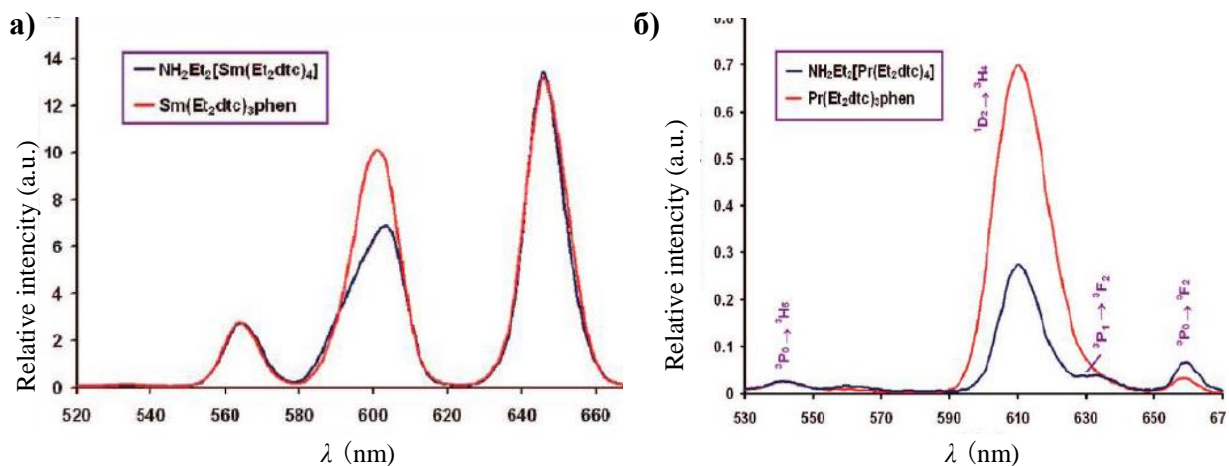


Рис. 21. Спектры ФЛ комплексов $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Sm}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ и $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K (а); спектры ФЛ комплексов $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Pr}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ и $[\text{Pr}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ в MeCN при 300K (б)

Квантовые выходы ФЛ комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}$) равны $11 \pm 2\%$ и $0.9 \pm 0.5\%$ соответственно. Время жизни возбуждённого состояния (эмиссия с уровня $^4G_{5/2}$) комплекса иона Sm^{3+} равно $20.0 \pm 0.1 \mu\text{s}$, а время жизни возбуждённого состояния (эмиссия с уровня 1D_2) комплекса иона Pr^{3+} составляет $0.221 \pm 0.001 \mu\text{s}$ [11].

Лишь недавно начато изучение ФЛ комплексов Ln(III), содержащих дитиофосфинат-ионы. Исследована ФЛ комплексов $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ и $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ в твёрдом состоянии при 300K [9]. Спектры ФЛ этих КС идентичны. В области длин волн $\lambda = 860\text{--}940$ нм наблюдаются пики, соответствующие переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, а в области $\lambda = 1040\text{--}1100$ нм – переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ в ионе Nd^{3+} . Соотношение интенсивностей линий, соответствующих переходам $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, равно 4.5:1 (рис. 22). Интенсивность ФЛ комплекса $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ в 1.7 раза выше, чем

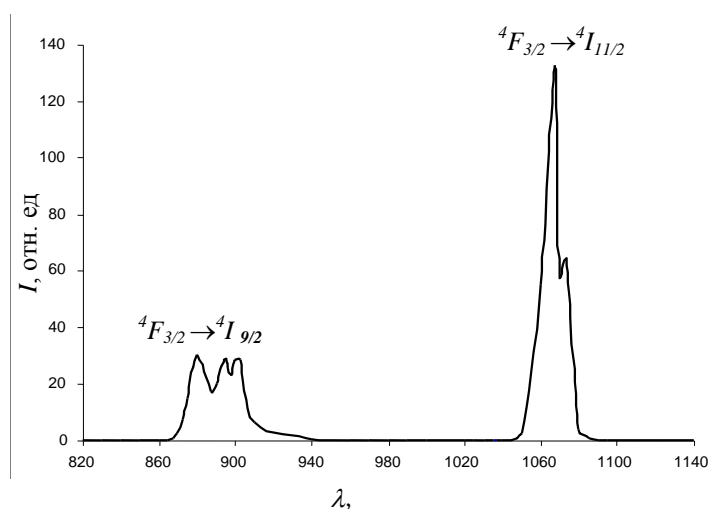


Рис. 22. Спектр ФЛ соединения $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ при 300K и $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм

интенсивность ФЛ $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$. По-видимому, наличие в $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ координационного узла NdN_2S_6 более благоприятно для проявления люминесценции, чем узла $\text{NdN}_2\text{O}_2\text{S}_6$ в комплексе $[\text{Nd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$. Для соединений $[\text{Eu}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ ($\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) обнаружить ФЛ не удалось. Вероятно, это вызвано красной окраской этих КС [8].

Обзор литературных данных свидетельствует о том, что сведения о ФЛ комплексов с 1,1-дитиолатными лигандами немногочисленны и относятся в основном к комплексам $\text{Ln}(\text{III})$ с дитиокарбамат-ионами.

Заключение

Обзор литературы свидетельствует, что среди 1,1-дитиолатных комплексов Ln(III) наиболее изученными являются дитиокарбаматные КС. Синтезировано и исследовано физико-химическими методами значительное число *трис*- и *тетракис*-дитиокарбаматов Ln(III), получен ряд разнолигандных дитиокарбаматных комплексов Ln с O- и N-донорными лигандами. Большинство *трис*- и *тетракис*-дитиокарбаматов Ln(III) получали с использованием мер защиты от влаги и кислорода воздуха, поскольку эти КС обычно неустойчивы. Найдено, что введение в координационную сферу Ln дополнительных N- и O-содержащих лигандов приводит к получению устойчивых разнолигандных комплексов, что необходимо для их детального исследования и возможного практического применения. Ряд работ посвящён исследованию разнолигандных дитиокарбаматных комплексов Ln(III) как перспективных предшественников при синтезе сульфидов Ln путем термолиза, в том числе методом CVD, т.к. некоторые из этих соединений летучи. Относительно недавно начато исследование ФЛ дитиокарбаматных комплексов Ln(III).

Число публикаций, посвящённых синтезу, исследованию строения и свойств комплексов Ln(III) с дитиофосфинатными, дитиофосфатными и ксантогенатными лигандами значительно меньше по сравнению с количеством работ по дитиокарбаматам Ln(III). Лишь несколько лет назад появились сведения о ФЛ разнолигандных дитиофосфинатных комплексов Ln(III). Данные о ФЛ дитиофосфатных и ксантогенатных комплексов Ln(III), по-видимому, отсутствуют. В ряде работ исследованы процессы экстракционного разделения лантанидов и актинидов с помощью дитиофосфатных и дитиофосфинатных лигандов. Однако в этих работах индивидуальные твёрдые фазы не выделяли, а образующиеся КС исследовались лишь в растворах. Получение данных о твёрдых фазах комплексов Ln с этими лигандами важно для лучшего понимания химизма процессов экстракции.

Данные о магнитных свойствах комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами в широком интервале температур в литературе отсутствуют.

Таким образом, в настоящее время актуальна задача разработки методик синтеза новых устойчивых комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами, исследования их строения и физико-химических свойств, в особенности люминесценции. Для

выполнения этой задачи было решено разработать методики синтеза соединений ионов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm), комплексы которых могут обладать ФЛ в видимой области спектра, с дитиокарбамат-ионами, содержащими гетероциклические и ароматические фрагменты, с дитиофосфинат- и дитиофосфат-ионами, а также флуорофорами – N-гетероциклами или Ph₃PO. Необходимо детально исследовать строение, магнитные свойства и ФЛ синтезированных соединений, а также найти корреляции состав-строение-свойство.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

Для синтеза соединений использовали $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy, Phen·H₂O квалификации «ч.д.а.», $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», Ph_3PO , 6,6'-Biq, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2\text{Na}$, Et_4NCl «ч.», $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ (фирмы Aldrich (97%)), $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученный испарением 50%-ного водного раствора $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$ (фирмы Fluka), $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2\text{K}$, полученный из $\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ (Реахим) по методике [132], предложенной для синтеза $(\text{EtO})_2\text{PS}_2\text{K}$ из $\text{Ni}[(\text{EtO})_2\text{PS}_2]_2$. Растворители: $i\text{-PrOH}$ «ос.ч.», MeCN «ч.д.а.», CH_2Cl_2 и C_6H_6 «х.ч.», EtOH-ректификат.

2.2. Приборы и методы измерений

Анализ на С, Н, N выполняли на анализаторе Euro EA 3000 фирмы «Euro Vektor». Определение Cl проводили по Шёнигеру с титриметрическим окончанием. Соотношение Eu:Tb в двойной системе $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]-[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP-6500 фирмы «Thermo Scientific». Молекулярную массу определяли методом парофазной осмометрии в CHCl_3 .

ИК-спектры в области 400–3800 cm^{-1} записывали в таблетках KBr на спектрофотометре Scimitar FTS2000 фирмы «Digilab LLC».

Магнитную восприимчивость (χ) образцов соединений измеряли на SQUID-магнетометре MPMSXL фирмы «Quantum Design» в температурном интервале 2–300K при напряжённости магнитного поля 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости определяли с учётом диамагнитного вклада, оценённого из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{\text{эфф}} = [3k\chi T / (N_A \mu_B^2)]^{1/2}$, где N_A , μ_B и k — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

РСА проводили на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD фирмы «Bruker», оснащённом двухкоординатным детектором, по стандартной методике (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{Å}$, графитовый монохроматор). Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов

приближении по комплексу программ SHELXL-97 [133]. Позиции всех атомов Н определены из разностных синтезов Фурье и включены в уточнение в модели «наездника».

РФА поликристаллов соединений проводили на дифрактометрах XRD-7000 фирмы «Shimadzu» и ДРОН-3М фирмы «Буревестник» (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, фокусировка Брэгга–Брентано). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы растирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После испарения гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Уточнение ПЭЯ проводили с помощью программы PowderCell 2.4 [134]. В ходе уточнения варьировали профиль пиков, фон и ПЭЯ. Профили пиков описывали функцией псевдо-Войта. Для проведения уточнения ПЭЯ структура соединения **8** была преобразована в стандартную пространственную группу $P2_1/c$.

Термогравиметрический анализ соединения **8** выполнен на термоанализаторе TG 209 F1 фирмы NETZSCH. Разложение образца проводили в атмосфере He при линейном нагревании со скоростью 10 град/мин.

Спектры возбуждения и ФЛ твёрдых фаз комплексов **2, 3, 5–18, 22, 24–27, 29–31, 33–39** записывали на спектрофотометре Cary Eclipse фирмы Varian при 300К. Спектры ФЛ твёрдых фаз комплексов **28** и **32** записывали при 300К на флуоресцентном спектрофотометре ДФС-24, $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм.

Для регистрации кинетик и спектров ФЛ твёрдых фаз комплексов **1, 4, 21, 23** использовали установку, в которой возбуждение образцов производили 4-ой гармоникой неодимового лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм, импульс длительностью 5 нс). Образец помещался в специальный оптический криостат и находился в жидком азоте (77К). Лазерный импульс фронтально освещал образец, люминесценцию которого фокусировали на входную щель монохроматора МДР-23 и регистрировали с помощью фотоумножителя ФЭУ-84. Сигнал с ФЭУ подавался на цифровой осциллограф Lecroy Wave Suffer 64, который позволял отцифровывать кинетики люминесценции с временным разрешением 0.1 нс в диапазоне от наносекунд до сотен миллисекунд. Кинетики, зарегистрированные в широком спектральном диапазоне, с помощью программы SpectraAnalyzer трансформировали в развертку спектров люминесценции во времени. Времена жизни находили обработкой по моноэкспоненциальному закону в программе Origin 7.5.

2.3. Методики синтеза

2.3.1. Синтез комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих пирролидин- и бензилдитиокарбамат-ионы

Синтез $\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$ (1).

К раствору 0.19 г (0.5 ммоль) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл EtOH при перемешивании добавляли раствор 0.33 г (2.0 ммоль) $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ в 20 мл смеси EtOH– CH_2Cl_2 (1:1 по объему), затем испаряли полученную смесь на 2/3 объёма. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре с отсасыванием. Фильтрат испаряли до минимального объёма, белый осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали EtOH (2 раза по 3 мл) и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.08 г (25%). Найдено, %: С 32.8, Н 5.1, N 8.9. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{S}_8\text{Gd}$, %: С 31.6, Н 4.8, N 9.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3041, 2960, 2865, 1620, 1425, 1326, 1247, 1216, 1160, 1100, 1009, 949, 915, 856, 731, 724, 638, 446, 424 (очень слабые полосы здесь и далее не приведены).

Синтез $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (2).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.16 г (1.0 ммоль) $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ в 25 мл смеси *i*-PrOH– CH_2Cl_2 (2:3 по объему). Выпавший осадок NH_4NO_3 отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату добавляли раствор 0.05 г (0.25 ммоль) $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над ангидроном. Продукт перекристаллизовывали из 8 мл CH_2Cl_2 , растворитель испаряли до минимального объёма под вентилятором. Выход 0.13 г (70%). Найдено, %: С 42.1, Н 4.0, N 9.1. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{S}_6\text{Sm}$, %: С 42.2, Н 4.2, N 9.1. Молекулярная масса: найдено 781 (CHCl_3), вычислено 769. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3059, 2963, 2869, 1623, 1589, 1515, 1422, 1328, 1244, 1218, 1163, 1103, 1007, 948, 913, 852, 731, 720, 637, 445, 422.

Синтез $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (3).

Синтез комплекса **3** проводили по методике для комплекса **2**. Выход 70%. Найдено, %: С 42.3, Н 4.7, N 9.1. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{S}_6\text{Eu}$, %: С 42.1, Н 4.2, N 9.1.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3435, 3048, 2963, 2868, 1623, 1588, 1514, 1462, 1424, 1328, 1245, 1217, 1165, 1102, 1007, 946, 914, 844, 726, 700, 637, 448, 421.

Синтез [Gd(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] (4).

Синтез комплекса **4** проводили по методике для комплекса **2**. Выход 60%.
Найдено, %: С 41.8, Н 4.0, N 9.0. Вычислено для C₂₇H₃₂N₅S₆Gd, %: С 41.8, Н 4.2, N 9.0.
ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3044, 2964, 2870, 1620, 1585, 1513, 1428, 1330, 1245, 1220, 1161, 1104, 1010, 946, 915, 854, 732, 723, 639, 446, 421.

Синтез [Tb(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] (5).

Синтез комплекса **5** проводили по методике для комплекса **2**. Выход 70%.
Найдено, %: С 42.0, Н 4.1, N 8.9. Вычислено для C₂₇H₃₂N₅S₆Tb, %: С 41.7, Н 4.1, N 9.0.
ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3465, 3060, 2965, 2869, 1623, 1588, 1515, 1462, 1423, 1328, 1245, 1217, 1164, 1103, 1008, 947, 914, 851, 727, 700, 638, 448, 421.

Синтез [Dy(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] (6).

Синтез комплекса **6** проводили по методике для комплекса **2**. Выход 80%.
Найдено, %: С 40.8, Н 4.1, N 8.8. Вычислено для C₂₇H₃₂N₅S₆Dy, %: С 41.1, Н 4.1, N 9.0.
ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3457, 3048, 2947, 2869, 1624, 1589, 1516, 1463, 1423, 1328, 1245, 1218, 1164, 1104, 1010, 949, 914, 852, 731, 700, 638, 447, 422.

Синтез [Tm(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] (7).

Синтез комплекса **7** проводили по методике для комплекса **2**. Выход 40%.
Найдено, %: С 41.1, Н 4.4, N 8.8. Вычислено для C₂₇H₃₂N₅S₆Tm, %: С 41.2, Н 4.1, N 8.9.
ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3435, 3048, 2963, 2868, 1624, 1589, 1515, 1463, 1426, 1328, 1245, 1217, 1166, 1103, 1011, 948, 914, 844, 726, 701, 638, 450, 422.

Синтез [Sm(2,2'-Bipy)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (8).

К раствору 0.22 г (0.5 ммоль) Sm(NO₃)₃·6H₂O в 3 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.32 г (2.0 ммоль) C₄H₈NCS₂NH₄ в 25 мл смеси *i*-PrOH–CH₂Cl₂ (2:3 по объёму). Выпавший осадок NH₄NO₃ отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.08 г (0.5 ммоль) 2,2'-Bipy в 3 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в

течение 2 ч. Светло-жёлтый осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH и сушили в эксикаторе над ангидроном. Продукт перекристаллизовывали из 20 мл горячего CH₂Cl₂ и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.24 г (60%). Найдено, %: С 38.7, Н 4.2, N 8.6, Cl 4.3. Вычислено для C_{25.5}H₃₃N₅ClS₆Sm, %: С 38.9, Н 4.2, N 8.9, Cl 4.5. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3431, 2943, 2867, 1597, 1563, 1427, 1326, 1241, 1213, 1175, 1156, 1100, 1008, 945, 912, 826, 764, 734, 698, 642, 446, 420.

Синтез [Eu(2,2'-Віру)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (9).

Синтез комплекса **9** проводили по методике для комплекса **8**. Выход 0.12 г (30%). Найдено, %: С 38.6, Н 4.2, N 8.6, Cl 4.4. Вычислено для C_{25.5}H₃₃N₅ClS₆Eu, %: С 38.8, Н 4.2, N 8.9, Cl 4.5. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3424, 3070, 2943, 2867, 1597, 1563, 1428, 1326, 1241, 1213, 1175, 1156, 1100, 1009, 945, 912, 826, 765, 734, 698, 642, 447, 420.

Синтез [Tb(2,2'-Віру)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (10).

Синтез комплекса **10** проводили по методике для комплекса **8**. Выход 0.12 г (30%). Найдено, %: С 38.8, Н 4.2, N 8.9, Cl 4.5. Вычислено для C_{25.5}H₃₃N₅ClS₆Tb, %: С 38.5, Н 4.2, N 8.8, Cl 4.5. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3434, 2944, 2867, 1597, 1563, 1429, 1326, 1242, 1214, 1176, 1158, 1101, 1011, 947, 913, 827, 765, 735, 700, 643, 449, 421.

Синтез [Dy(2,2'-Віру)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (11).

Синтез комплекса **11** проводили по методике для комплекса **8**. Выход 0.16 г (40%). Найдено, %: С 37.5, Н 4.1, N 8.5, Cl 4.3. Вычислено для C_{25.5}H₃₃N₅ClS₆Dy, %: С 38.3, Н 4.2, N 8.8, Cl 4.4. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3433, 2945, 2867, 1597, 1564, 1427, 1324, 1241, 1215, 1176, 1156, 1103, 1005, 945, 915, 824, 763, 735, 696, 646, 448, 422.

Синтез [Tm(2,2'-Віру)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (12).

Синтез комплекса **12** проводили по методике для комплекса **8**. Выход 0.16 г (40%). Найдено, %: С 37.5, Н 3.9, N 8.4, Cl 4.4. Вычислено для C_{25.5}H₃₃N₅ClS₆Tm, %: С 38.0, Н 4.1, N 8.7, Cl 4.4. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3441, 2945, 2866, 1598, 1562, 1428, 1325, 1240, 1212, 1177, 1159, 1103, 1006, 948, 913, 826, 765, 737, 701, 643, 447, 422.

Синтез Sm(Phen)(PhCH₂NHCS₂)₃ (13).

К раствору 0.22 г (0.5 ммоль) Sm(NO₃)₃·6H₂O в 3 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.41 г (2.0 ммоль) PhCH₂NHCS₂Na в 14 мл смеси *i*-PrOH–CH₂Cl₂ (1:1 по объёму). Выпавший осадок NH₄NO₃ отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.10 г (0.5 ммоль) Phen·H₂O в 3 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в течение 1 ч. Светло-жёлтый осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH (3 раза по 3 мл) и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.35 г (80%). Найдено, %: С 49.1, Н 3.7, N 7.9. Вычислено для C₃₆H₃₂N₅S₆Sm, %: С 49.3, Н 3.7, N 8.0. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3342, 3209, 3026, 2919, 1624, 1588, 1492, 1452, 1422, 1369, 1316, 1236, 1072, 981, 938, 844, 726, 698, 613, 552, 513.

Синтез Eu(Phen)(PhCH₂NHCS₂)₃ (14).

Синтез комплекса **14** проводили по методике для комплекса **13**. Выход 0.36 г (80%). Найдено, %: С 48.2, Н 3.8, N 7.7. Вычислено для C₃₆H₃₂N₅S₆Eu, %: С 49.2, Н 3.7, N 8.0. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3344, 3211, 3026, 2915, 1625, 1589, 1494, 1452, 1422, 1369, 1318, 1236, 1072, 982, 939, 843, 727, 697, 612, 552, 513.

Синтез Tb(Phen)(PhCH₂NHCS₂)₃·CH₂Cl₂ (15).

К раствору 0.22 г (0.5 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O в 3 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.41 г (2.0 ммоль) PhCH₂NHCS₂Na в 14 мл смеси *i*-PrOH–CH₂Cl₂ (1:1 по объёму). Выпавший осадок NH₄NO₃ отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.10 г (0.5 ммоль) Phen·H₂O в 3 мл *i*-PrOH. Смесь охлаждали в холодильнике в течение 30 мин. Бежевый осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH (3 раза по 3 мл) и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 80%. Найдено, %: С 46.2, Н 3.8, N 7.4. Вычислено для C₃₇H₃₄N₅Cl₂S₆Tb, %: С 45.8, Н 3.5, N 7.2. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3346, 3205, 3024, 2916, 1626, 1589, 1494, 1453, 1420, 1367, 1316, 1235, 1074, 983, 937, 845, 727, 698, 614, 554, 514.

Синтез Sm(Ph₃PO)(C₄H₈NCS₂)₃ (16).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) Sm(NO₃)₃·6H₂O в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.16 г (1.0 ммоль) C₄H₈NCS₂NH₄ в 17 мл смеси *i*-PrOH–CH₂Cl₂ (7:10 по объёму). Выпавший осадок NH₄NO₃ отфильтровывали, затем к

фильтрату добавляли раствор 0.07 г (0.25 ммоль) Ph_3PO в 2 мл *i*-PrOH. Раствор перемешивали в течение 1 ч, затем испаряли до минимального объёма. Белый осадок отфильтровывали с отсасыванием, затем перекристаллизовывали из 4 мл смеси EtOH– CH_2Cl_2 (1:1 по объёму), к выпавшему маслообразному продукту добавляли гексан, выпавший осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.06 г (30%). Найдено, %: С 45.8, Н 4.7, N 5.2. Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OPS}_6\text{Sm}$, %: С 45.7, Н 4.5, N 4.8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3438, 3053, 2960, 2866, 1619, 1589, 1483, 1463, 1434, 1328, 1246, 1218, 1177, 1122, 1016, 950, 914, 827, 747, 725, 690, 541, 452, 424.

Синтез $\text{Eu}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (17).

Синтез комплекса **17** проводили по методике для комплекса **16**. Выход 40%. Найдено, %: С 48.7, Н 4.8, N 3.9. Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OPS}_6\text{Eu}$, %: С 45.6, Н 4.5, N 4.8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3433, 3052, 2966, 2867, 1616, 1588, 1486, 1463, 1438, 1327, 1245, 1216, 1179, 1122, 1016, 953, 914, 828, 747, 725, 691, 539, 451, 422.

Синтез $\text{Tb}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (18).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.16 г (1.0 ммоль) $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ в 17 мл смеси *i*-PrOH– CH_2Cl_2 (7:10 по объёму). Выпавший осадок NH_4NO_3 отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.14 г (0.5 ммоль) Ph_3PO в 3 мл *i*-PrOH. Раствор перемешивали в течение 1 ч. Раствор испаряли до минимального объёма. Белый осадок отфильтровывали с отсасыванием, затем перекристаллизовывали из 6 мл смеси EtOH– CH_2Cl_2 (1:1 по объёму). К выпавшему маслообразному продукту добавляли гексан, выпавший осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.05 г (20%). Найдено, %: С 45.5, Н 4.7, N 4.6. Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OPS}_6\text{Tb}$, %: С 45.2, Н 4.5, N 4.8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3438, 3050, 2961, 2863, 1628, 1583, 1485, 1461, 1435, 1330, 1247, 1219, 1180, 1118, 1013, 952, 910, 829, 746, 722, 688, 542, 453, 423.

Синтез $\text{Sm}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (19)

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.16 г (1.0 ммоль) $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ в 17 мл смеси *i*-PrOH– CH_2Cl_2 (7:10 по объёму). Выпавший осадок NH_4NO_3 отфильтровывали, затем к

фильтрату добавляли раствор 0.28 г (1.0 ммоль) Ph_3PO в 3 мл *i*-PrOH. Раствор перемешивали 1 ч. Раствор испаряли до минимального объёма. Белый осадок отфильтровывали с отсасыванием, затем перекристаллизовывали из 6 мл смеси EtOH– CH_2Cl_2 (1:1 по объёму) и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.15 г (50%). Найдено, %: С 51.2, Н 4.6, N 3.8. Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{Sm}$, %: С 50.8, Н 4.6, N 3.4. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3421, 3054, 2965, 2872, 1588, 1486, 1458, 1436, 1328, 1246, 1215, 1177, 1119, 1094, 1011, 953, 913, 829, 745, 721, 690, 539, 450, 423.

Синтез $\text{Eu}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (20).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.16 г (1.0 ммоль) $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ в 17 мл смеси *i*-PrOH– CH_2Cl_2 (7:10 по объёму). Выпавший осадок NH_4NO_3 отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.14 г (0.5 ммоль) Ph_3PO в 3 мл *i*-PrOH. Раствор перемешивали 1 ч. Раствор испаряли до минимального объёма. Красный осадок отфильтровывали с отсасыванием, затем перекристаллизовывали из 6 мл смеси EtOH– CH_2Cl_2 (1:1 по объёму) и сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.12 г (35%). Найдено, %: С 50.8, Н 4.7, N 4.1. Вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{Eu}$, %: С 50.7, Н 4.6, N 3.8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3431, 3050, 2962, 2870, 1585, 1489, 1456, 1433, 1329, 1248, 1216, 1176, 1116, 1091, 1011, 951, 915, 827, 746, 722, 691, 538, 452, 424.

2.3.2. Синтез комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих диизобутилдитиофосфинат-ионы

Синтез $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ (21).

К раствору 0.19 г (0.5 ммоль) $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл EtOH при перемешивании добавляли раствор 0.57 г (2.0 ммоль) $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 4 мл EtOH. Выпавший осадок NaCl отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.08 г (0.5 ммоль) Et_4NCl в 4 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем отфильтровывали выпавший осадок NaCl, фильтрат испаряли досуха. К сухому продукту добавляли 8 мл CH_2Cl_2 , отфильтровывали нерастворившийся остаток, фильтрат испаряли досуха. Белое вещество сушили в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.28 г (50%). Найдено, %: С 42.7, Н 8.1, N

1.2. Вычислено для $C_{40}H_{92}NP_4S_8Gd$, %: С 42.2, Н 8.2, N 1.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3379, 2954, 2865, 1627, 1468, 1404, 1359, 1241, 1166, 1102, 1062, 998, 844, 810, 707, 621, 528.

Синтез [Sm(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₃] (22).

Синтез комплекса **22** проводили по методике, описанной в [120]. Молекулярная масса: найдено 929 (CHCl₃), вычислено 959. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3399, 2953, 2868, 1625, 1590, 1516, 1462, 1422, 1363, 1240, 1164, 1107, 1066, 963, 844, 812, 768, 724, 616, 533.

Синтез [Gd(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₃] (23).

К раствору 0.19 г (0.5 ммоль) GdCl₃·6H₂O в 2 мл EtOH при перемешивании добавляли раствор 0.57 г (2.0 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 7 мл MeCN. Выпавший осадок NaCl отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли раствор 0.10 г (0.5 ммоль) Phen·H₂O в 2 мл MeCN. Испаряли раствор досуха, при этом образовалось масло. После перекристаллизации из горячего MeCN образовывалась твёрдая фаза. Выход 0.28 г (65%). Найдено, %: С 43.8, Н 6.5, N 2.7. Вычислено для $C_{36}H_{62}N_2P_3S_6Gd$, %: С 44.8, Н 6.5, N 2.9. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3396, 2950, 2869, 1626, 1591, 1515, 1464, 1425, 1362, 1241, 1165, 1106, 1065, 965, 843, 812, 769, 723, 615, 535.

Синтез Sm(2,2'-Bipy)(*i*-Bu₂PS₂)₃ (24).

Синтез комплекса **24** проводили по методике, описанной в [120]. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3457, 2952, 2866, 1634, 1597, 1434, 1382, 1240, 1162, 1106, 1064, 1009, 837, 809, 762, 713, 617, 529.

Синтез [Sm(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (25).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) Sm(NO₃)₃·6H₂O в 3 мл *i*-PrOH при перемешивании прибавляли раствор 0.22 г (0.75 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 6 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO₃ отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли раствор 0.05 г (0.25 ммоль) Phen·H₂O в 2 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали в течение 40 мин, выпавший осадок кремового цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали 4 мл *i*-PrOH и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.1 г (50%). Найдено, %: С 41.5, Н 5.3, N 5.1. Вычислено для $C_{28}H_{44}N_3O_3P_2S_4Sm$, %: С 41.4, Н 5.5, N

5.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3062, 2955, 2868, 1625, 1589, 1500, 1426, 1366, 1281, 1146, 1105, 1066, 1027, 850, 810, 727, 603, 528.

Синтез [Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (26).

К раствору 0.09 г (0.25 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании прибавляли раствор 0.29 г (1.0 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 5 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO₃ отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли раствор 0.05 г (0.25 ммоль) Phen·H₂O в 2 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали 4 мл *i*-PrOH и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.12 г (65%). Найдено, %: С 41.1, Н 5.3, N 5.1. Вычислено для C₂₈H₄₄N₃O₃P₂S₄Tb, %: С 41.0, Н 5.4, N 5.1. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3062, 2955, 2867, 1627, 1590, 1496, 1428, 1365, 1285, 1147, 1105, 1063, 1029, 851, 809, 725, 606, 530.

Синтез [Dy(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (27).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) Dy(NO₃)₃·5H₂O в 2 мл MeCN при перемешивании прибавляли раствор 0.29 г (1.0 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 6 мл MeCN. Выпавший осадок NaNO₃ отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли раствор 0.05 г (0.25 ммоль) Phen·H₂O в 2 мл MeCN. Полученный раствор перемешивали в течение 20 мин, выпавший светло-жёлтый осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали 5 мл MeCN и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.09 г (40%). Найдено, %: С 41.2, Н 4.9, N 5.4. Вычислено для C₂₈H₄₄N₃O₃P₂S₄Dy, %: С 41.0, Н 4.9, N 5.1. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3066, 2951, 2866, 1620, 1590, 1495, 1427, 1363, 1286, 1148, 1107, 1065, 1030, 852, 808, 727, 607, 531.

Синтез [Tm(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (28).

Синтез комплекса **28** проводили по методике для комплекса **26**. Выход 0.12 г (60%). Найдено, %: С 40.2, Н 5.5, N 4.9. Вычислено для C₂₈H₄₄N₃O₃P₂S₄Tm, %: С 40.5, Н 5.3, N 5.1. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3063, 2956, 2869, 1627, 1589, 1506, 1426, 1384, 1288, 1147, 1107, 1065, 1030, 850, 810, 727, 608, 531.

Синтез [Sm(2,2'-Віру)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (29).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) Sm(NO₃)₃·6H₂O в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании прибавляли раствор 0.29 г (1.0 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 4 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO₃ отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли раствор 0.08 г (0.50 ммоль) 2,2'-Віру в 2 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали в течение 40 мин. Выпавший осадок кремового цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали 4 мл *i*-PrOH и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.15 г (75%). Найдено, %: С 39.3, Н 5.7, N 5.2. Вычислено для C₂₆H₄₄N₃O₃P₂S₄Sm, %: С 39.7, Н 5.6, N 5.3. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3456, 3118, 3075, 2954, 2867, 1598, 1574, 1482, 1438, 1382, 1289, 1160, 1013, 844, 811, 765, 738, 647, 600, 522, 412.

Синтез [Tb(2,2'-Віру)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (30).

К раствору 0.09 г (0.25 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании прибавляли раствор 0.29 г (1.0 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 5 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO₃ отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли раствор 0.04 г (0.25 ммоль) 2,2'-Віру в 2 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали 4 мл *i*-PrOH и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.17 г (85%). Найдено, %: С 39.2, Н 5.5, N 5.2. Вычислено для C₂₆H₄₄N₃O₃P₂S₄Tb, %: С 39.2, Н 5.6, N 5.3. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3119, 3078, 2955, 2868, 2515, 1600, 1570, 1482, 1437, 1398, 1292, 1161, 1014, 843, 812, 767, 741, 648, 603, 524, 413.

Синтез [Dy(2,2'-Віру)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (31).

Синтез комплекса **31** проводили по методике для комплекса **30**. Выход 0.08 г (40%). Найдено, %: С 39.3, Н 5.5, N 5.3. Вычислено для C₂₆H₄₄N₃O₃P₂S₄Dy, %: С 39.1, Н 5.5, N 5.3. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3435, 3118, 3081, 2955, 2868, 2528, 1600, 1577, 1513, 1437, 1366, 1278, 1162, 1107, 1066, 1015, 842, 811, 769, 716, 648, 604, 524, 475, 414.

Синтез [Tm(2,2'-Віру)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (32).

Синтез комплекса **32** проводили по методике для комплекса **30**. Выход 0.15 г (75%). Найдено, %: С 38.4, Н 5.5, N 5.2. Вычислено для C₂₆H₄₄N₃O₃P₂S₄Tm, %: С 38.8,

Н 5.5, N 5.2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3402, 3121, 2955, 2868, 1601, 1570, 1488, 1438, 1383, 1296, 1162, 1110, 1066, 1015, 843, 811, 767, 737, 606, 528, 475, 415.

Синтез $\text{Sm}_2(4,4'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ (33).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании прибавляли раствор 0.29 г (1.0 ммоль) $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO_3 отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли раствор 0.04 г (0.25 ммоль) $4,4'\text{-Vipy}$ в 2 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали в течение 1.5 ч, выпавший осадок белого цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH (2 раза по 3 мл) и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.06 г (20%). Найдено, %: С 41.7, Н 7.1, N 1.7. Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{P}_6\text{S}_{12}\text{Sm}_2$, %: С 40.7, Н 6.8, N 1.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3372, 2955, 2868, 1597, 1464, 1404, 1365, 1216, 1165, 1108, 1065, 934, 841, 810, 716, 611, 530.

Синтез $\text{Eu}_2(4,4'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ (34).

Синтез комплекса **34** проводили по методике для комплекса **33**. Выход 0.04 г (10%). Найдено, %: С 40.9, Н 7.0, N 2.0. Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{P}_6\text{S}_{12}\text{Eu}_2$, %: С 40.6, Н 6.8, N 1.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3367, 2955, 2868, 1597, 1464, 1404, 1366, 1216, 1165, 1108, 1065, 935, 842, 810, 716, 611, 530.

Синтез $\text{Tb}_2(4,4'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ (35).

Синтез комплекса **35** проводили по методике для комплекса **33**. Выход 0.04 г (10%). Найдено, %: С 39.4, Н 6.9, N 1.7. Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{P}_6\text{S}_{12}\text{Tb}_2$, %: С 39.4, Н 6.7, N 1.6. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3273, 2955, 2868, 1600, 1463, 1402, 1366, 1214, 1165, 1107, 1065, 1008, 932, 842, 810, 713, 610, 529.

Синтез $[\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ (36).

К раствору 0.11 г (0.25 ммоль) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании прибавляли раствор 0.29 г (1.0 ммоль) $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO_3 отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату прибавляли горячий раствор 0.06 г (0.25 ммоль) $6,6'\text{-Biq}$ в 7 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч, испаряли до минимального объема, затем

выпавший осадок кремового цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали 3 мл *i*-PrOH и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Продукт перекристаллизовывали из 10 мл MeCN. Выход 0.1 г (50%). Найдено, %: С 49.3, Н 6.0, N 3.2. Вычислено для $C_{42}H_{66}N_2P_3S_6Sm$, %: С 48.8, Н 6.4, N 2.7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3051, 2953, 1655, 1589, 1496, 1466, 1379, 1303, 1188, 1125, 1030, 944, 881, 828, 797, 765, 669, 613, 538, 478, 395.

2.3.3. Получение твёрдых фаз двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]-[Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]

Синтез Eu_{0.50}Tb_{0.50}(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃) (Eu_{0.50}Tb_{0.50}).

К раствору 0.1115 г (0.25 ммоль) Eu(NO₃)₃·6H₂O в 1 мл *i*-PrOH добавляли раствор 0.1088 г (0.25 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O в 1 мл *i*-PrOH. К полученному раствору при перемешивании добавляли раствор 0.3008 г (1.05 ммоль) *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в 4 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO₃ отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату добавляли раствор 0.0793 г (0.40 ммоль) Phen·H₂O в 2 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в течение 1 ч, выпавший осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали *i*-PrOH (3 раза по 3 мл) и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.28 г (70%). Найдено, %: С 40.9, Н 5.5, N 5.3. Вычислено для $C_{28}H_{44}N_3O_3P_2S_4Eu_{0.5}Tb_{0.5}$, %: С 41.2, Н 5.4, N 5.1. Найденное соотношение Eu:Tb = 0.524:0.476.

Синтез Eu_{0.80}Tb_{0.20}(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃) (Eu_{0.80}Tb_{0.20}).

К раствору 0.1784 г (0.40 ммоль) Eu(NO₃)₃·6H₂O в 1 мл *i*-PrOH добавляли раствор 0.0435 г (0.10 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O в 1 мл *i*-PrOH. Далее поступали как при синтезе Eu_{0.50}Tb_{0.50}. Выход 0.30 г (75%). Найдено, %: С 41.1, Н 5.7, N 5.3. Вычислено для $C_{28}H_{44}N_3O_3P_2S_4Eu_{0.8}Tb_{0.2}$, %: С 41.3, Н 5.4, N 5.2. Найденное соотношение Eu:Tb = 0.818:0.182.

Синтез Eu_{0.85}Tb_{0.15}(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃) (Eu_{0.85}Tb_{0.15}).

К раствору 0.1896 г (0.425 ммоль) Eu(NO₃)₃·6H₂O в 1 мл *i*-PrOH добавляли раствор 0.0326 г (0.075 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O в 1 мл *i*-PrOH. Далее поступали как при синтезе Eu_{0.50}Tb_{0.50}. Выход 0.27 г (65%). Найдено, %: С 40.2, Н 5.3, N 5.2. Вычислено для $C_{28}H_{44}N_3O_3P_2S_4Eu_{0.85}Tb_{0.15}$, %: С 41.3, Н 5.4, N 5.2. Найденное соотношение Eu:Tb = 0.849:0.151.

Синтез $\text{Eu}_{0.90}\text{Tb}_{0.10}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ ($\text{Eu}_{0.90}\text{Tb}_{0.10}$).

К раствору 0.2007 г (0.45 ммоль) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл *i*-PrOH добавляли раствор 0.0218 г (0.05 ммоль) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл *i*-PrOH. Далее поступали как при синтезе $\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}$. Выход 0.30 г (75%). Найдено, %: С 40.3, Н 5.3, N 5.3. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_4\text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}$, %: С 41.3, Н 5.5, N 5.2. Найденное соотношение Eu:Tb = 0.894:0.106.

Синтез $\text{Eu}_{0.93}\text{Tb}_{0.07}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ ($\text{Eu}_{0.93}\text{Tb}_{0.07}$).

К раствору 0.2063 г (0.4625 ммоль) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл *i*-PrOH добавляли раствор 0.0163 г (0.0375 ммоль) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл *i*-PrOH. Далее поступали как при синтезе $\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}$. Выход 0.29 г (70%). Найдено, %: С 40.5, Н 5.5, N 5.3. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_4\text{Eu}_{0.925}\text{Tb}_{0.075}$, %: С 41.3, Н 5.5, N 5.2. Найденное соотношение Eu:Tb = 0.931:0.069.

Синтез $\text{Eu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ ($\text{Eu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}$).

К раствору 0.2119 г (0.475 ммоль) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл *i*-PrOH добавляли раствор 0.0109 г (0.025 ммоль) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл *i*-PrOH. Далее поступали как при синтезе $\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}$. Выход 0.29 г (70%). Найдено, %: С 40.9, Н 5.5, N 5.4. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_4\text{Eu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}$, %: С 41.4, Н 5.5, N 5.2. Найденное соотношение Eu:Tb = 0.952:0.48.

2.3.4. Синтез комплекса Sm(III), содержащего диизопропилдитиофосфат-ионы

Синтез $\text{Sm}(\text{Phen})((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3$ (37).

К раствору 0.09 г (0.21 ммоль) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH при перемешивании добавляли раствор 0.26 г (1.03 ммоль) $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2\text{K}$ в 7 мл *i*-PrOH. Выпавший осадок NaNO_3 отфильтровывали на бумажном фильтре, затем к фильтрату добавляли раствор 0.04 г (0.21 ммоль) $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 мл *i*-PrOH. Смесь перемешивали в течение 10 мин, выпавший осадок кремового цвета отфильтровывали с отсасыванием, промывали 4 мл *i*-PrOH и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход 0.13 г (65%). Найдено, %: С 36.3, Н 5.2, N 3.2. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_6\text{Sm}$, %: С 37.1, Н 5.2, N 2.9. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3430, 3079, 2976, 2931, 2874, 1725, 1626, 1591, 1519, 1466, 1425, 1372, 1179, 1142, 1107, 991, 967, 887, 844, 757, 727, 675, 556, 456.

2.3.5. Синтез комплексов Sm(III), содержащих координированные NO₃⁻-ионы и азотистые гетероциклы

Синтез комплексов [Sm(Phen)₂(NO₃)₃] (**38**) и [Sm(2,2'-Bipy)₂(NO₃)₃] (**39**) проводили по методикам, описанным в [135, 136]. ИК-спектр комплекса **38** (KBr, см⁻¹): 3432, 3064, 2496, 1626, 1576, 1474, 1423, 1304, 1220, 1103, 1030, 842, 814, 765, 724, 638, 417. ИК-спектр комплекса **39** (KBr, см⁻¹): 3456, 3114, 3059, 2493, 1599, 1572, 1512, 1496, 1464, 1435, 1301, 1244, 1154, 1100, 1061, 1012, 893, 812, 770, 737, 645, 626, 411.

2.4. Выращивание монокристаллов комплексов

Путем медленного испарения при комнатной температуре насыщенных растворов комплексов **8**, **27**, **36**, **39** в различных органических растворителях были выращены их монокристаллы, не содержащие молекулы растворителя (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Основные кристаллографические характеристики соединений **6a**, **8**, **22a**, **27**, **30a**, **32a**, **36**, **39** и растворители, с использованием которых были выращены монокристаллы

	6a	8	22a	27	30a	32a	36	39
Растворитель	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	MeCN	MeCN	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	MeCN	MeCN
Пр. гр.	<i>P1</i> (-)	<i>P2₁/n</i>	<i>P1</i> (-)	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	10.5611(3)	10.1401(3)	11.0554(3)	19.9610(4)	12.9744(4)	12.9545(2)	13.6678(6)	16.8226(4)
<i>b</i> , Å	19.5411(8)	19.5406(7)	15.0446(3)	35.0221(7)	16.5805(5)	16.5934(3)	25.6255(1)	9.0461(3)
<i>c</i> , Å	20.0794(8)	16.0701(4)	15.4849(4)	10.6292(2)	19.2148(6)	19.1195(3)	14.3613(6)	14.9599(4)
<i>α</i> , °	88.890(1)	90	89.22(1)	90	90	90	90	90
<i>β</i> , °	79.545(1)	101.950(1)	75.56(1)	90	105.88(1)	105.92(1)	93.533(1)	90
<i>γ</i> , °	87.668(1)	90	73.48(1)	90	90	90	90	90
КЧ (Ln)	8	8	8	8	8	8	8	10
<i>R</i> -фактор	0.0495	0.0222	0.0258	0.0539	0.0172	0.0166	0.0457	0.0140

Путём медленного испарения при комнатной температуре насыщенных растворов комплексов **6**, **22**, **30** и **32** в различных органических растворителях были выращены монокристаллы сольватов [Dy(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃]·3CH₂Cl₂ (**6a**),

[Sm(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₃]·MeCN (22a), [Tb(2,2'-Bipy)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]·C₆H₆ (30a) и [Tm(2,2'-Bipy)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]·C₆H₆ (32a) соответственно.

В табл. 2 представлены основные кристаллографические характеристики соединений **6a, 8, 22a, 27, 30a, 32a, 36, 39**, полученные с помощью РСА, а также растворители, из которых были выращены монокристаллы соединений. Выбор указанных растворителей для выращивания монокристаллов комплексов обусловлен хорошей растворимостью соединений в использованном растворителе и их способностью образовывать монокристаллы при испарении.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез и исследование комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих пирролидин- и бензилдитиокарбамат-ионы

3.1.1. Особенности синтеза

Тетраakis-комплекс **1** был получен в результате реакции между стехиометрическими количествами $C_4H_8NCS_2NH_4$ и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в смеси растворителей $EtOH-CH_2Cl_2$ при комнатной температуре на воздухе:

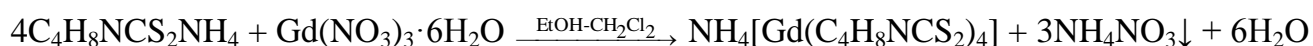
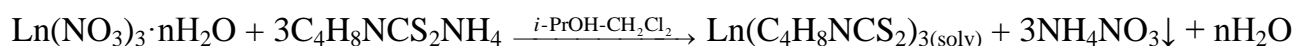


Схема синтеза комплекса 1

В большинстве ранее опубликованных работ *тетраakis*-комплексы получали с использованием инертной атмосферы, абсолютного этанола и безводных реагентов [45, 47, 51]. Разработанная в данной работе методика позволила получить *тетраakis*-комплекс **1** в воздушной атмосфере без обезвоживания реагентов и растворителей. Полученный комплекс устойчив на воздухе длительное время.

Для получения известных КС **2–7** разработана улучшенная методика, значительно отличающаяся от методики, описанной в [86]. В качестве исходной соли взяты нитраты, а не хлориды Ln(III) [137]. Вместо абсолютного $EtOH$ использовали смесь $i-PrOH-CH_2Cl_2$. Выпавший осадок NH_4NO_3 отфильтровывали. В отличие от [86] оценены выходы комплексов. Синтез комплексов **2–7**, который проводили при комнатной температуре на воздухе, состоит из двух стадий. Первая стадия, предположительно, приводит к образованию *трис*-хелата $Ln(C_4H_8NCS_2)_{3(solv)}$. *Трис*-комплекс не выделяли из раствора:



После отфильтровывания NH_4NO_3 добавляли $Phen \cdot H_2O$, включение $Phen$ в координационную сферу иона Ln^{3+} приводит к образованию устойчивых разнолигандных КС состава $[Ln(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$:

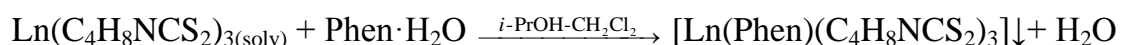


Схема синтеза комплексов 2–7

Дитиокарбаматная соль была взята в небольшом избытке с целью увеличения выходов комплексов. Выходы комплексов **2–6** после перекристаллизации составляют 60–80%, выход комплекса **7**, содержащего ион тяжёлого лантанида (Tm^{3+}), значительно меньше и составляет 40% [137].

Соединения **8–12** образуются в результате реакции в смеси $CH_2Cl_2-i-PrOH$ ионов Ln^{3+} с $C_4H_8NCS_2^-$ -ионами и 2,2'-Bipy при мольном соотношении 1:4:1 соответственно по схеме, аналогичной для комплексов **2–7** [138]:

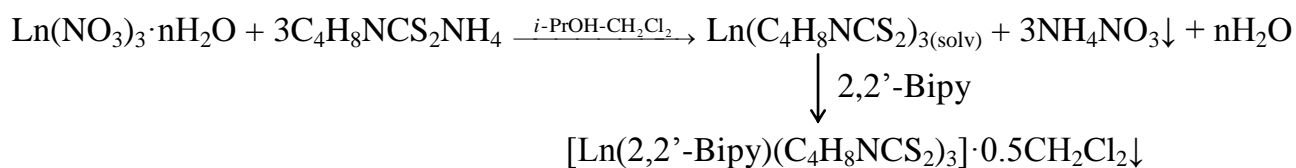


Схема синтеза комплексов 8–12

По данным химического анализа соединения имеют состав $[Ln(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3] \cdot 0.5CH_2Cl_2$. После перекристаллизации наибольший выход (60%) был получен для комплекса Sm(III) **8**, выходы остальных КС располагаются в интервале 30–40%. Для оценки устойчивости полученных веществ, содержащих CH_2Cl_2 , в качестве примера изучены термические свойства соединения **8** (рис. 23). По данным ТГ, при нагревании соединения **8** заметная потеря массы начинается лишь около 110°C. На кривой ТГ имеются три ступени. На первой ступени (110–200°C) потеря массы близка к 5%, что соответствует потере молекул CH_2Cl_2 (вычисленное содержание CH_2Cl_2 в **8** равно 5.4%). Вероятно, вторая ступень соответствует отщеплению молекулы 2,2'-Bipy. Потеря массы завершается около 550°C. Проведено выдерживание образца соединения **8** при 80–90°C в течение 48 ч. Данные элементного анализа образца показали, что при этой температуре даже при таком длительном выдерживании полного удаления CH_2Cl_2 не происходит. Данные термического анализа и термовыдержки свидетельствует о достаточно прочном удерживании молекул CH_2Cl_2 в кристаллической структуре соединения **8** [138].

Таким образом, замена Phen на 2,2'-Bipy в комплексах состава $[Ln(L)(C_4H_8NCS_2)_3]$ привела к включению в структуру сольватных молекул CH_2Cl_2 , что, по-видимому, связано с более рыхлой структурой соединений, имеющих молекулу 2,2'-Bipy.

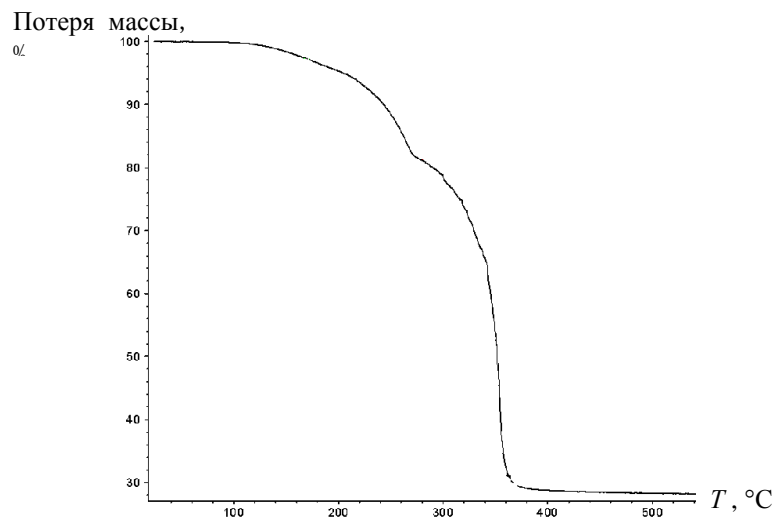


Рис. 23. Кривая ТГ комплекса **8** на воздухе

Взаимодействие $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2\text{Na}$ и $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:4:1) в смеси растворителей CH_2Cl_2 – i -PrOH при комнатной температуре в воздушной атмосфере, приводит к образованию разнолигандных комплексов **13–15**:

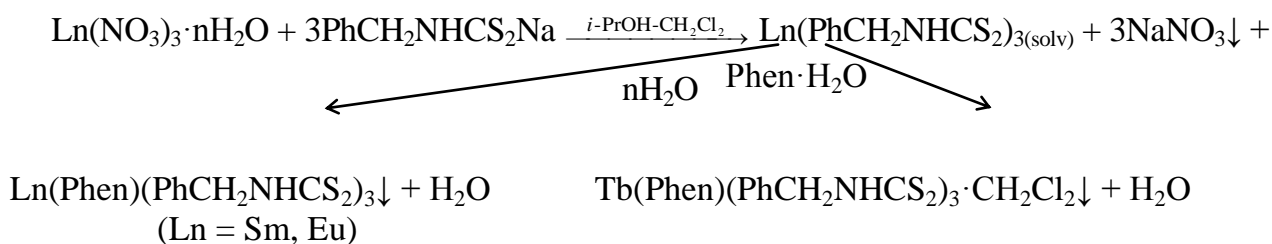


Схема синтеза комплексов 13–15

Вероятно, образование разнолигандных КС также происходит через образование промежуточных *трис*-комплексов $\text{Ln}(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_{3(\text{solv})}$, которые в процессе синтеза не выделяются из раствора, как и при синтезе **2–7**. Для осаждения твёрдой фазы комплекса иона Tb^{3+} **15** потребовалось охлаждение раствора после добавления $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, что, по-видимому, связано с высокой растворимостью этого КС. При синтезе комплекса **15** в кристаллическую структуру твёрдой фазы включается молекула CH_2Cl_2 , что связано с более медленным образованием твёрдой фазы по сравнению с аналогичными комплексами $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$. Выходы комплексов **13–15** (перекристаллизация не потребовалась) составили 80%.

В результате взаимодействия ионов Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и молекул Ph_3PO (мольное соотношение 1:4:1) в смеси растворителей CH_2Cl_2 – i -PrOH образуются комплексы $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**16**), Eu (**17**)). Получить комплекс **18**

Tb(III) того же состава, имеющий удовлетворительный элементный анализ, удалось лишь при мольном соотношении реагентов 1:4:2 соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации Ph₃PO (изменение мольного соотношения от 1:4:1 до 1:4:4 для Sm(III) и от 1:4:1 до 1:4:2 для Eu(III)) приводит к образованию КС, содержащих две молекулы Ph₃PO, состава Ln(Ph₃PO)₂(C₄H₈NCS₂)₃ (Ln = Sm (**19**), Eu (**20**)). Однако в случае Tb(III) использование даже соотношения 1:4:4 не приводит к координации второй молекулы Ph₃PO. Вероятно, это связано с тем, что ион Tb³⁺ имеет меньший радиус по сравнению с ионами Sm³⁺ и Eu³⁺. В связи с этим ион Tb³⁺ не имеет возможности включить в координационную сферу еще одну объемную молекулу Ph₃PO.

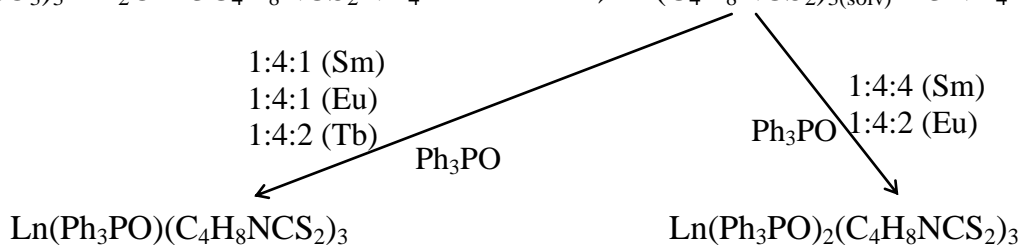
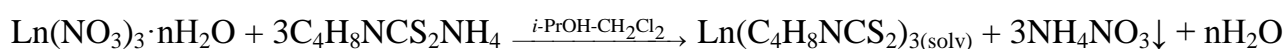


Схема синтеза комплексов 16–20

Комплексы, содержащие дитиокарбамат-ионы, хорошо растворимы в CH₂Cl₂, CHCl₃, бензоле. Следует отметить, что все эти соединения устойчивы на воздухе длительное время, предложенные в данной работе методики синтеза не требуют инертной атмосферы и обезвоживания исходных реагентов. Выбор растворителя при синтезе определялся растворимостью в нём исходных веществ и получением продуктов с удовлетворительным элементным анализом.

3.1.2. Данные РСА и РФА

По данным РСА кристаллическая структура соединения [Dy(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃]·3CH₂Cl₂ (**6a**) состоит из кристаллографически независимых молекул 1 и 2 одноядерного комплекса [Dy(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] и молекул CH₂Cl₂, расположенных в общих позициях [137]. Молекулярная структура комплекса, содержащего атом Dy(1) (молекула 1), показана на рис. 24.

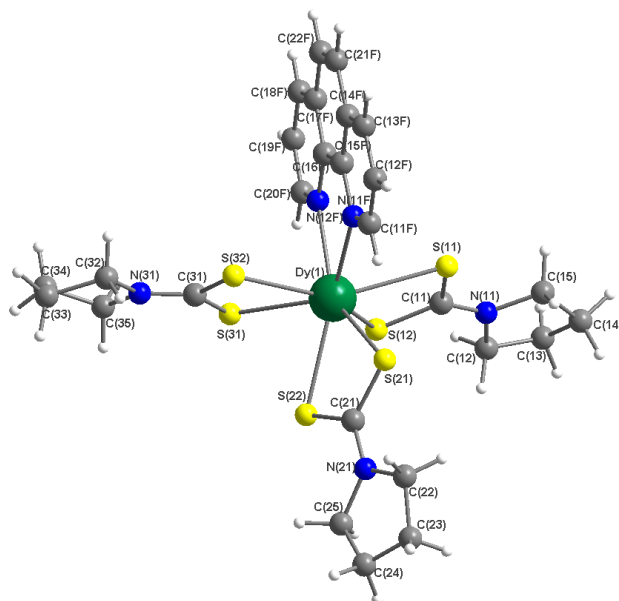


Рис. 24. Молекулярная структура $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ в соединении **6a**

Комплекс, содержащий атом Dy(2) (молекула 2), имеет аналогичную структуру с незначительно отличающимися межатомными расстояниями (табл. 3). В координационную сферу атома Dy входят два атома N бидентатно-циклического лиганда Phen с интервалом расстояний Dy–N 2.508(5)–2.563(5)Å и шесть атомов S трёх бидентатно-циклических лигандов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ с интервалом расстояний Dy–S 2.779(2)–2.870(2)Å.

Т а б л и ц а 3

Избранные длины связей в $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ в молекулах 1 и 2

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Dy(1)–N(1F)	2.508(5)	Dy(2)–N(31F)	2.563(5)
Dy(1)–N(2F)	2.535(4)	Dy(2)–N(32F)	2.524(5)
Dy(1)–S(11)	2.797(2)	Dy(2)–S(41)	2.857(2)
Dy(1)–S(12)	2.857(2)	Dy(2)–S(42)	2.810(2)
Dy(1)–S(21)	2.830(1)	Dy(2)–S(51)	2.817(2)
Dy(1)–S(22)	2.788(2)	Dy(2)–S(52)	2.838(2)
Dy(1)–S(31)	2.798(2)	Dy(2)–S(61)	2.779(2)
Dy(1)–S(32)	2.870(2)	Dy(2)–S(62)	2.847(1)

Координационный полиэдр N_2S_6 атома Dy (КЧ = 8) – искажённый тригональный додекаэдр. При координации лигандов образуются три четырёхчленных хелатных цикла DyS_2C и пятичленный хелатный цикл DyN_2C_2 . В плоскостях, проходящих через атомы хелатных циклов DyS_2C , максимальное значение отклонения атомов равно

0.034(2)Å в молекуле 1 и 0.048(2)Å – в молекуле 2. Двугранные углы между плоскостями SDyS и SCS равны 4.0(1)°, 1.7(5)°, 6.5(5)° (молекула 1) и 9.0(4)°, 6.0(5)°, 2.3(1)° (молекула 2). Следовательно, наблюдается значительная деформация циклов DyS₂C. Хелатные циклы DyN₂C₂ практически плоские, среднее отклонение от среднестатистической плоскости равно 0.010(4)Å для 1 и 0.029(4)Å для 2. Все пирролидиновые циклы C₄H₈N лигандов C₄H₈NCS₂⁻ имеют конформацию конверта, в котором один из атомов С отклоняется от плоскости из четырёх других атомов циклов, максимальное отклонение составило 0.56(1)Å. Кольца молекул Phen имеют практически плоское строение. Среднее отклонение атомов от их среднеквадратичной плоскости равно 0.021(5)Å в молекуле 1 и 0.025(6)Å в молекуле 2 [137].

На рис. 25 представлен фрагмент взаимного расположения соседних молекул [Dy(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] в кристаллической решётке. Пары параллельных плоскостей около центров симметрии, в которых расположены молекулы Phen, имеют расстояние $d = 3.406\text{Å}$, расстояния между центрами колец Phen $r(1) = 4.688\text{Å}$ (молекула 1), $r(2) = 4.827\text{Å}$ (молекула 2). Эти значения, согласно работе [139], соответствуют π - π взаимодействиям между циклами Phen, что приводит к образованию ансамбля из двух

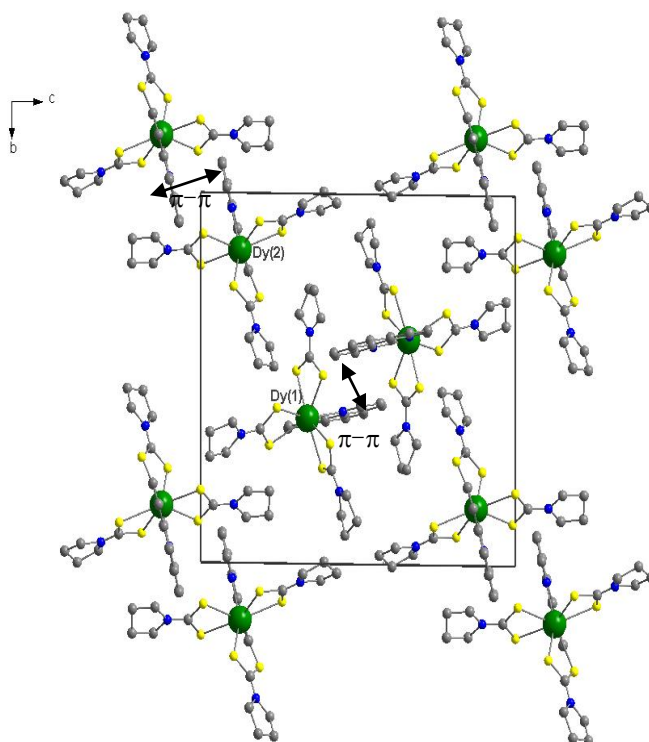


Рис. 25. Фрагмент упаковки молекул [Dy(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] в проекции на плоскость (100) (атомы H опущены)

молекул (1 или 2) комплекса. Молекулы 1, размноженные центром (0.5, 0.5, 0.5), имеют расстояние $Dy(1)...Dy(1)$, равное 8.484(4)Å. Расстояние $Dy(2)...Dy(2)$ в молекулах 2 (0,0,0) равно 8.735(6)Å. Молекулы CH_2Cl_2 располагаются в полостях между молекулами комплекса (рис. 25) и соединены с ними слабыми Н-связями. Минимальные расстояния $Cl...C$, $S...C$, $N...C$ составляют 3.608, 3.675, 3.422Å соответственно и превышают суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Наличие контактов $S...C$, $N...C$, слабых Н-связей $S...H-C$ позволяет отнести соединение **6a** к сольватам. По-видимому, включение молекул CH_2Cl_2 способствует образованию монокристаллов соединения **6a** [137].

Дифрактограмма комплекса **6** изображена на рис. 26, дифрактограммы остальных комплексов подобны. Анализ дифрактограмм показал, что комплексы **2–7** изоструктурны. По-видимому, молекулярные структуры этих КС аналогичны структуре одноядерного комплекса **6** в сольвате **6a** и соединения **2–7** являются одноядерными [137]. Определение молекулярной массы комплекса **2** показало, что это соединение и в растворе ($CHCl_3$) является также одноядерным и не диссоциирует (с. 48).

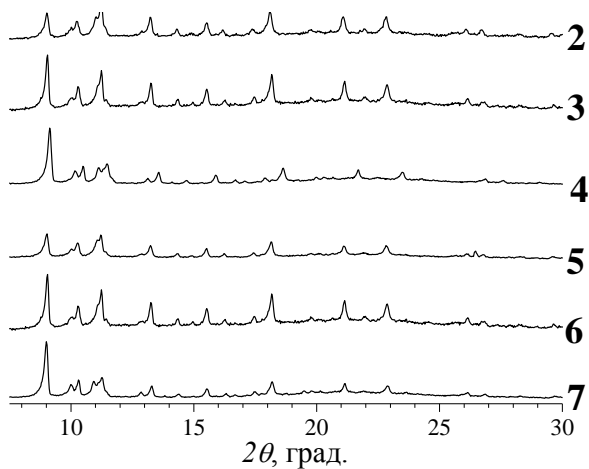


Рис. 26. Дифрактограммы комплексов **2–7**

По данным РСА кристаллическая структура соединения **8** состоит из молекул одноядерного комплекса $[Sm(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3]$ и разупорядоченных молекул CH_2Cl_2 , причём на две молекулы комплекса приходится одна молекула CH_2Cl_2 . На рис. 27 показана молекулярная структура комплекса [138].

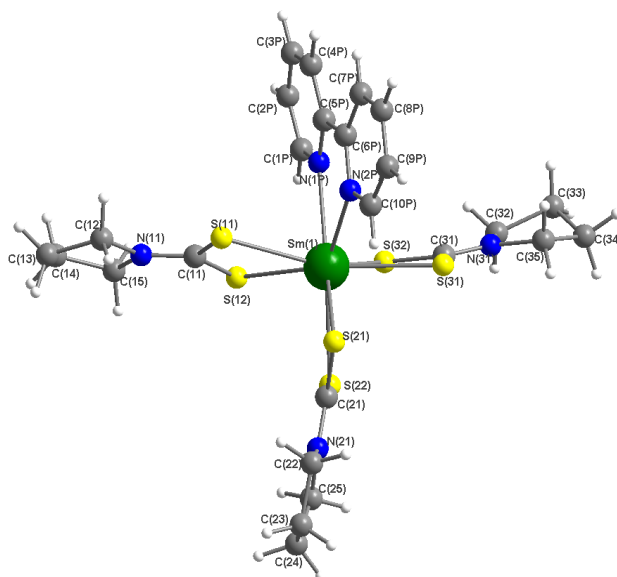


Рис. 27. Молекулярная структура $[\text{Sm}(2,2\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ в соединении **8**

В координационную сферу атома Sm входят два атома N бидентатно-циклического лиганда 2,2'-Bipy, а также шесть атомов S трёх бидентатно-циклических лигандов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 4. Из табл. 3 и 4 видно, что при переходе от молекулы Phen в комплексе **6a** к молекуле 2,2'-Bipy в соединении **8** значения длин связей Ln–N и Ln–S несколько увеличиваются [138].

Координационный полиэдр N_2S_6 атома Sm – искажённая тетрагональная антипризма. При координации лигандов образуются три четырёхчленных хелатных цикла SmS_2C и пятичленный хелатный цикл SmN_2C_2 . Двугранные углы между плоскостями SSmS и SCS хелатных циклов SmS_2C равны $3.3(1)^\circ$, $10.0(1)^\circ$, $12.2(1)^\circ$, что свидетельствует о заметной деформации двух хелатных циклов. Хелатный цикл SmN_2C_2 практически плоский, среднее отклонение атомов цикла от среднестатистической плоскости равно $0.043(1)\text{Å}$. Три пятичленных пирролидиновых цикла $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ лигандов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ имеют различную конформацию, что отличает **8** от **6a**, в котором все пирролидиновые циклы имеют одинаковую конформацию. Так, один из циклов практически плоский, среднее

Т а б л и ц а 4
Избранные длины связей в соединении
 $[\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Связь	$d, \text{Å}$
Sm(1)–N(1P)	2.591(2)
Sm(1)–N(2P)	2.608(2)
Sm(1)–S(11)	2.8505(6)
Sm(1)–S(12)	2.8641(6)
Sm(1)–S(21)	2.9042(7)
Sm(1)–S(22)	2.8601(6)
Sm(1)–S(31)	2.8638(7)
Sm(1)–S(32)	2.8924(6)

отклонение от среднестатистической плоскости равно $0.032(2)\text{\AA}$. Два других имеют конформацию конверта с отклонением атомов C(13) и C(33) на $0.397(7)$ и $0.571(6)$ соответственно. Угол разворота плоских пиридиновых циклов 2,2'-Віру вокруг связи C–C относительно друг друга составляет $10.07(6)^\circ$, что не позволяет рассматривать эти циклы как одну плоскую систему. Значения длин связей C–N ($1.32\text{--}1.33\text{\AA}$) в лигандах $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ являются промежуточными между длинами связей, характерными для одинарной и двойной связи углерод–азот. Для длин связей C–S ($1.71\text{--}1.73\text{\AA}$) ситуация аналогична.

На рис. 28 представлена упаковка молекул комплекса $[\text{Sm}(2,2'\text{-Віру})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ и разупорядоченных молекул CH_2Cl_2 в проекции на плоскость (100). Молекулы комплекса не связаны между собой, все межмолекулярные контакты имеют значения на уровне Ван-дер-ваальсовых взаимодействий, наиболее короткие контакты S...C лиганда 2,2'-Віру равны $3.613(4)$ и $3.625(3)\text{\AA}$. Разупорядоченные молекулы CH_2Cl_2 , с заселённостью позиций 0.5, размещаются вблизи центров симметрии между молекулами комплекса. Поскольку никакие взаимодействия между молекулами комплекса и молекулами CH_2Cl_2 не наблюдаются (минимальный контакт S...C $3.606(7)\text{\AA}$), то можно отнести соединение **8** к сольватам. По-видимому, **8–12** также являются сольватами [138].

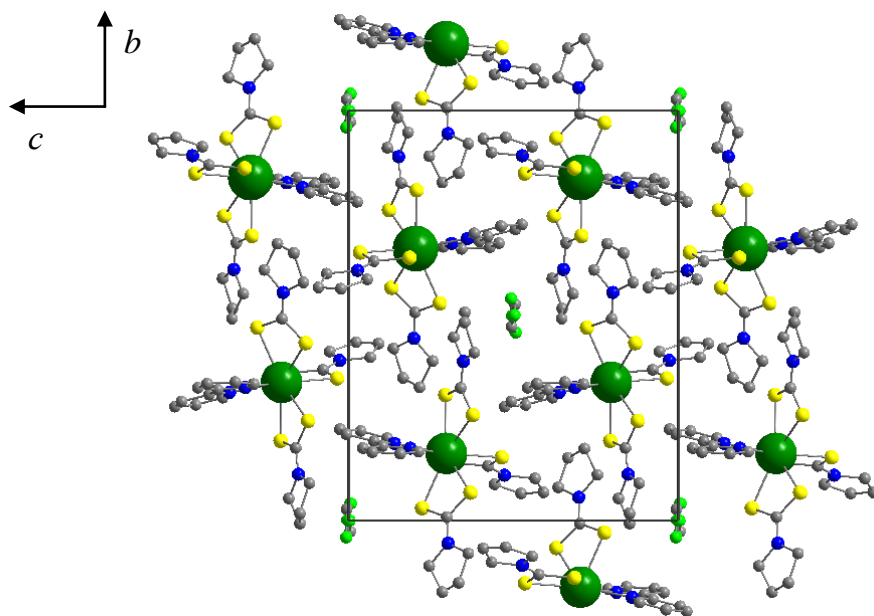


Рис. 28. Упаковка молекул $[\text{Sm}(2,2'\text{-Віру})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ и CH_2Cl_2 в кристаллической структуре **8** в проекции на плоскость (100) (атомы H опущены)

Индексирование дифрактограмм соединений **8–12** проводили по аналогии с теоретической дифрактограммой соединения **8**, полученной из данных РСА.

Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы для соединения **8** совпали (рис. 29). Дифрактограммы образцов соединений, приготовленных растиранием с гептаном и без гептана, не отличаются. Очевидно, что при подготовке образцов соединений **8–12** для РФА (растирание в гептане) состав соединений не изменился. По данным РФА дифрактограммы соединений **9–12** подобны дифрактограмме соединения **8** (рис. 29). На дифрактограммах соединений **9–11** присутствует непроиндексированный пик небольшой интенсивности ($7.56, 9.72, 9.73^\circ 2\theta$ для **9, 10** и **11** соответственно) [138].

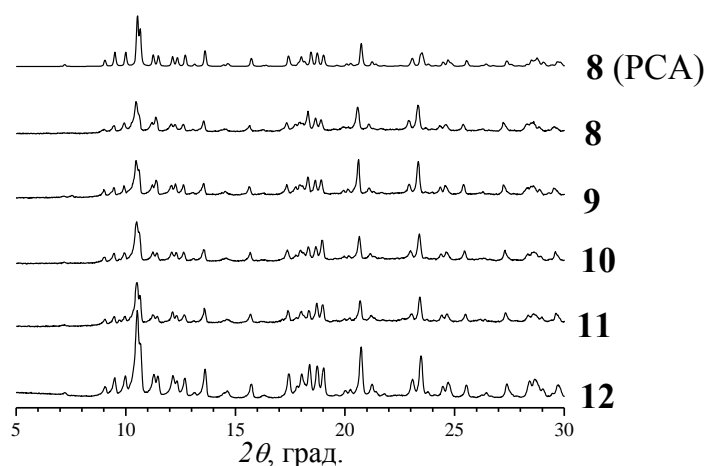


Рис. 29. Экспериментальные дифрактограммы соединений **8–12** и теоретическая дифрактограмма соединения **8** (РСА)

Для соединений **8–12** уточнены параметры элементарной ячейки. Полученные кристаллографические характеристики для **8–12** приведены в табл. 5 и свидетельствуют об изоструктурности этих соединений. Различие ПЭЯ для соединения **8** между порошковым и монокристалльным экспериментами обусловлено разницей температур: монокристалльный эксперимент проводился при 150К, порошковый – при 297К.

Т а б л и ц а 5

Кристаллографические характеристики соединений 8–12.

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
8 (РСА)	10.1401(3)	19.5406(7)	17.1343(4)	113.428(1)	3115.18
8	10.214(2)	19.641(3)	17.256(3)	113.62(2)	3171.82
9	10.213(2)	19.637(3)	17.237(3)	113.60(2)	3167.90
10	10.200(2)	19.597(3)	17.196(3)	113.59(2)	3150.02
11	10.192(2)	19.577(3)	17.169(3)	113.61(2)	3138.80
12	10.176(2)	19.542(3)	17.137(3)	113.60(2)	3122.88

Уменьшение объёма ячейки при переходе от **8** к **12** соответствует лантанидному сжатию [138].

Получить монокристаллы соединений **13–20** не удалось, РФА показал, что комплексы $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**13**), Eu (**14**)) и $\text{Tb}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**)) аморфны (рис. 30а). Установлено, что

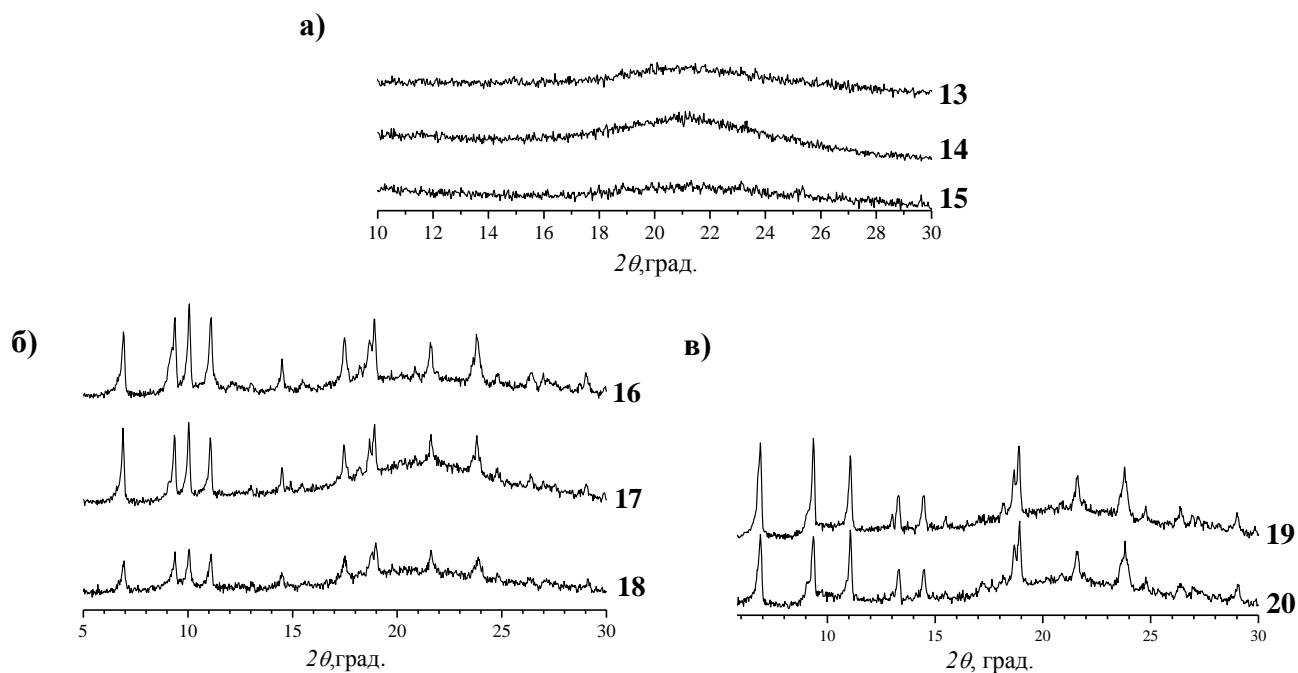


Рис. 30. Экспериментальные дифрактограммы соединений **13–15** (а); экспериментальные дифрактограммы соединений **16–18** (б); экспериментальные дифрактограммы соединений **19, 20** (в)

соединения $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**16**), Eu (**17**), Tb (**18**)) имеют подобные дифрактограммы (рис. 30б). Дифрактограммы комплексов $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**19**), Eu (**20**)) также подобны (рис. 30в).

При попытках получить монокристаллы комплексов **1, 6, 10, 16, 18, 19**, содержащих $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ -ионы, путём медленного испарения растворов этих КС в смесях растворителей, содержащих CH_2Cl_2 (табл. 6), при низкой температуре (-5°C), образовывались монокристаллы соединения $[\text{CH}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$, структура которого ранее определена с помощью РСА (рис. 31) [140]. Образование этого соединения авторы [140] неожиданно обнаружили при взаимодействии $[\text{Ga}(\text{acac})_3]$ с $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{H}$ в CH_2Cl_2 . Это соединение состоит из двух фрагментов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2$, соединенных между собой мостиком CH_2 , связывающим два атома S. Метиленовый фрагмент, по-

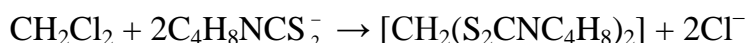
видимому, образуется в результате замещения атомов Cl в CH₂Cl₂ на атомы S иона C₄H₈NCS₂⁻ кислоты C₄H₈NCS₂H.

Т а б л и ц а 6

**Смеси растворителей, из которых были предприняты попытки вырастить
монокристаллы комплексов 1, 6, 10, 16, 18, 19**

Соединение	Смесь растворителей (1:1)
NH ₄ [Gd(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₄] (1)	CH ₂ Cl ₂ -EtOH
[Dy(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (6)	CH ₂ Cl ₂ - <i>i</i> -PrOH
[Tb(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (10)	CH ₂ Cl ₂ - <i>i</i> -PrOH
Sm(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (16)	CH ₂ Cl ₂ -EtOH
Tb(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (18)	CH ₂ Cl ₂ -EtOH
Sm(Ph ₃ PO) ₂ (C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (19)	CH ₂ Cl ₂ -MeCN

Растворение дитиокарбаматных комплексов Ln(III) в CH₂Cl₂ не привело к образованию соединения [CH₂(S₂CNC₄H₈)₂]. По-видимому, наличие дополнительного полярного растворителя (MeCN, EtOH, *i*-PrOH) в смесях растворителей приводит к частичной диссоциации дитиокарбаматного комплекса, в результате чего образуются нуклеофилы-ионы C₄H₈NCS₂⁻, способные вступать в реакцию нуклеофильного замещения (S_N) с CH₂Cl₂:



Получить монокристаллы этого соединения путём медленного испарения растворов C₄H₈NCS₂NH₄ в указанных смесях растворителей не удалось. Очевидно, реакция взаимодействия C₄H₈NCS₂⁻-ионов с CH₂Cl₂ протекает только в присутствии комплексных форм Ln³⁺. Следовательно, при получении монокристаллов дитиокарбаматных комплексов Ln(III) нужно учитывать тот факт, что в смесях указанных растворителей протекает реакция образования соединения [CH₂(S₂CNC₄H₈)₂].

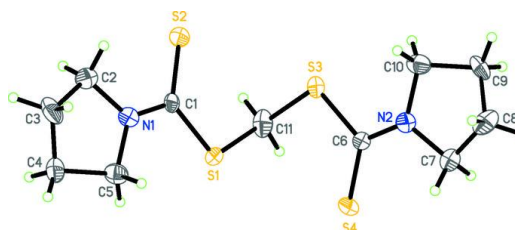


Рис. 31. Молекулярная структура соединения [CH₂(S₂CNC₄H₈)₂] [140]

3.1.3. ИК-спектры

В ИК-спектрах соединений **6** и **8**, структуры которых определены методом РСА, идентифицированы полосы, отвечающие колебаниям групп CS₂ и C≡N, связь между

Т а б л и ц а 7

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах соединений C₄H₈NCS₂NH₄, PhCH₂NHCS₂Na, Phen·H₂O, 2,2'-Bipy, Ph₃PO и комплексов 1–20

Соединение	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
C ₄ H ₈ NCS ₂ NH ₄	—	—	1416, 1377	990
PhCH ₂ NHCS ₂ Na	—	1624 (C=C)	1504	935
Phen·H ₂ O	—	1585	—	—
2,2'-Bipy	—	1579, 1486	—	—
Ph ₃ PO	1191	1591 (C=C)	—	—
NH ₄ [Gd(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₄] (1)	—	—	1425	1009
[Sm(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (2)	—	1623, 1589	1422	1007
[Eu(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (3)	—	1623, 1588	1424	1007
[Gd(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (4)	—	1620, 1585	1428	1010
[Tb(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (5)	—	1623, 1588	1423	1008
[Dy(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (6)	—	1624, 1589	1423	1010
[Tm(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (7)	—	1624, 1589	1426	1011
[Sm(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (8)	—	1597, 1563	1427	1008
[Eu(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (9)	—	1597, 1563	1428	1009
[Tb(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (10)	—	1598, 1563	1429	1011
[Dy(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (11)	—	1597, 1564	1427	1005
[Tm(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (12)	—	1598, 1562	1428	1006
Sm(Phen)(PhCH ₂ NHCS ₂) ₃ (13)	—	1624, 1588	1492	938
Eu(Phen)(PhCH ₂ NHCS ₂) ₃ (14)	—	1625, 1588	1494	939
Tb(Phen)(PhCH ₂ NHCS ₂) ₃ ·CH ₂ Cl ₂ (15)	—	1626, 1589	1494	939
Sm(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (16)	1177	1589 (C=C)	1434	1016
Eu(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (17)	1179	1588 (C=C)	1438	1016
Tb(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (18)	1180	1583 (C=C)	1435	1013
Sm(Ph ₃ PO) ₂ (C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (19)	1177	1588 (C=C)	1436	1011
Eu(Ph ₃ PO) ₂ (C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (20)	1176	1585 (C=C)	1433	1011

атомами в которых является промежуточной между двойной и одинарной связью (табл. 7) [36, 137, 138]. Наличие аналогичных полос в спектрах соединений **1–5, 7, 9–20** подтверждает наличие бидентатно-циклических лигандов $C_4H_8NCS_2^-$ и $PhCH_2NHCS_2^-$ в этих соединениях. Полоса $\nu_{as}(CS_2)$ в спектрах КС смещена в область высоких частот по сравнению с положением этой полосы в спектрах $C_4H_8NCS_2NH_4$ и $PhCH_2NHCS_2Na$, что говорит о координации атомов S группы CS_2 в этих соединениях.

В ИК-спектрах соединений **2–20** в области $1562–1626\text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы, отвечающие $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$ в ароматических кольцах, входящих в состав Phen, 2,2'-Bipy, Ph_3PO , $PhCH_2NHCS_2^-$ [137, 138]. Интенсивная полоса в области $1176–1180\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах комплексов **16–20** соответствует валентному колебанию связи $P=O$ в Ph_3PO . Полоса $\nu(P=O)$ в спектрах соединений **16–20** смещена в область низких частот по сравнению с положением этой полосы в некоординированном Ph_3PO , что указывает на координацию молекулы Ph_3PO в этих соединениях.

3.1.4. Магнитные свойства

Для комплексов **2, 3, 5–12** исследованы магнитные свойства в интервале температур $2–300\text{K}$. Экспериментальные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$) от температуры представлены на рис. 32 а, б [137, 138]. Эти КС являются парамагнетиками при 300K . Высокотемпературные значения $\mu_{эфф}$ для комплексов Tb^{3+} (основное состояние 7F_6 , $g_J = 3/2$), Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$, $g_J = 4/3$) и Tm^{3+} (3H_6 , $g_J = 7/6$) (табл. 8) хорошо согласуются с теоретическими значениями, рассчитанными по формуле

$$\mu_{эфф} = g_J \sqrt{J(J+1)},$$

$$\text{где } g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad [141].$$

При понижении температуры величины $\mu_{эфф}$ для комплексов Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+} практически постоянны до 40K , затем наблюдается уменьшение, обусловленное типичным для ионов лантанидов расщеплением в нулевом поле.

Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для соединений ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} существенно отличаются от таковых для комплексов ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} . В случае соединений **5–7, 10–12** возбуждённые состояния ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+} находятся гораздо выше по энергии по

сравнению с основным состоянием, поэтому магнитные свойства определяются только основным состоянием и $\mu_{эфф}$ практически не зависит от температуры в интервале 40–300К. Для соединений **2**, **3**, **8** и **9** значения $\mu_{эфф}$ при 300К выше теоретических и при понижении температуры постепенно уменьшаются. Такой характер зависимости $\mu_{эфф}(T)$ обусловлен особенностями электронного строения ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} [137, 138].

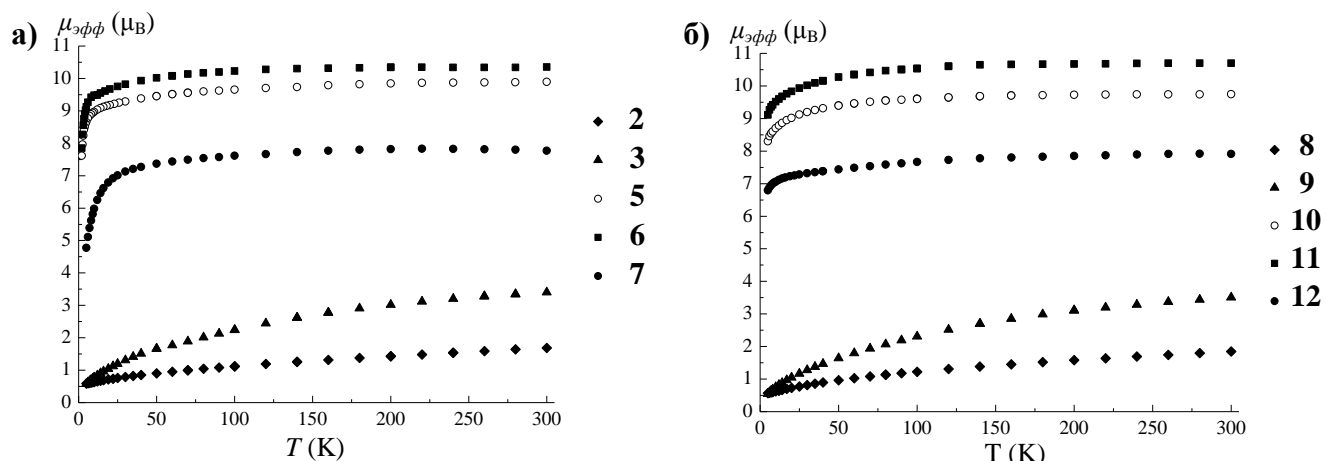


Рис. 32. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для комплексов **2**, **3**, **5–7** (а);
зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для комплексов **8–12** (б)

Т а б л и ц а 8

Значения $\mu_{эфф}$ при 300К для комплексов **2, **3**, **5–12****

Соединение	$\mu_{эфф}$, $\mu\text{В}$	$\mu_{эфф}$ (теор.), $\mu\text{В}$
[Sm(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (2)	1.69	0.84
[Eu(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (3)	3.40	0.0
[Tb(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (5)	9.89	9.72
[Dy(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (6)	10.35	10.63
[Tm(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (7)	7.77	7.57
[Sm(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (8)	1.85	0.84
[Eu(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (9)	3.40	0.0
[Tb(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (10)	9.75	9.72
[Dy(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (11)	10.70	10.63
[Tm(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (12)	7.91	7.57

Основное состояние иона $\text{Sm}^{3+} - {}^6H_{5/2}$ с $g_J = 2/7$, однако имеются близко расположенные по энергии состояния с различными J , заселённость которых сильно меняется с температурой. Уменьшение заселённости возбуждённых состояний и

обуславливает постепенное уменьшение $\mu_{эфф}$ при понижении температуры. Высокотемпературные значения $\mu_{эфф}$ для комплексов **2** и **8** хорошо согласуются с литературными экспериментальными значениями для комплексов Sm^{3+} [141]. При 5К значения $\mu_{эфф}$, равные 0.57 и 0.58 μ_B для соединений **2** и **8** соответственно, немного ниже теоретической величины 0.84 μ_B для основного состояния ${}^6H_{5/2}$ с $g_J = 2/7$, что указывает на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий. Основное состояние Eu^{3+} (7F_0) немагнитное, парамагнетизм соединений иона Eu^{3+} обусловлен близко расположенными по энергии к основному уровню возбужденными состояниями с различными J . При понижении температуры заселённость возбужденных состояний уменьшается, вследствие этого значения $\mu_{эфф}$ уменьшаются. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для комплексов **3** и **9** хорошо описываются выражением магнитной восприимчивости в приближении свободного иона [142]:

$$\chi_{Eu} = \frac{N\mu_B^2}{6kTx} \frac{42 + (27x - 3)e^{-x} + (135x - 5)e^{-3x} + (378x - 7)e^{-6x} + (810x - 9)e^{-10x} + (1485x - 11)e^{-15x} + (2457x - 13)e^{-21x}}{1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}}, x = \frac{\lambda}{kT},$$

которое представляет собой учет заселённости возбужденных состояний с различными J по формуле Ван-Флека:

$$\chi = N\mu_B^2 \frac{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} [g_J^2 J(J+1)/3kT + \alpha(J)](2J+1) \cdot e^{-\frac{E_{J_i}}{kT}}}{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) \cdot e^{-\frac{E_J}{kT}}}$$

где $E_{J_i} = 1/2\lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$, λ – константа спин-орбитального взаимодействия, член $\alpha(J)$ учитывает температурно-независимый парамагнетизм. Оптимальные значения λ хорошо согласуются между собой и составляют 314 (± 3) и 299 (± 3) см^{-1} для **3** и **9** соответственно. Для иона Eu^{3+} (электронная конфигурация $4f^6$) основной терм 7F под действием спин-орбитального взаимодействия расщепляется на мультиплеты 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). По формуле Ланде, согласно которой разность энергий между мультиплетными уровнями с квантовыми числами J и $J - 1$ равна $E_J - E_{J-1} = \lambda J$, рассчитаны энергии мультиплетов с учетом найденных значений λ для комплексов **3** и **9** (табл. 1).

Из табл. 9 видно, что рассчитанные величины энергии уровней 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) удовлетворительно согласуются с литературными значениями энергий уровней, полученными из спектров возбуждения для комплексов $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$),

Рассчитанные и литературные величины энергии термов 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), см^{-1}

	[Eu(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (3)	[Eu(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (9)	[10]	[143]
7F_0	0	0	0	0
7F_1	314	299	336–389	360
7F_2	942	897	953–1086	1020
7F_3	1884	1794	—	1887
7F_4	3140	2990	—	2865
7F_5	4710	4485	—	3908
7F_6	6594	6279	—	4980

[Eu(2,2'-Bipy)(Et₂NCS₂)₃] [10] и из электронных спектров поглощения ионов Eu³⁺ в 0.2 М HClO₄ [143]. Это является еще одним подтверждением того, что в комплексах **3** и **9** ион европия имеет степень окисления +3. Различие полученных в данной работе и литературных значений энергий для мультиплетов 7F_5 и 7F_6 , по-видимому, связано с частичным нарушением рассел-сандерсовской связи. Это приводит к тому, что расстояние между уровнями мультиплета описывается более сложной формулой, чем $E_J - E_{J-1} = \lambda J$.

Таким образом, исследование магнитных свойств показало, что комплексообразование ионов Ln³⁺ с дитиокарбамат-ионами, обладающими восстановительными свойствами [144], не сопровождается изменением их степени окисления. Следовательно, диаграммы уровней энергий для ионов Ln³⁺ [145] могут быть использованы при анализе магнитных и люминесцентных свойств полученных в данной работе комплексов.

Для комплексов **5** и **11** наблюдается переход в магнитноупорядоченное состояние при 2К, зависимость намагниченности (σ) образца от величины напряженности внешнего магнитного поля (H) нелинейна (рис. 33) и не описывается функцией Бриллюэна. Нелинейная область σ отражает процесс ориентации магнитных моментов доменов в направлении внешнего поля при возрастании H (область I). В сильных полях (область II) наступает магнитное насыщение (H_n), поэтому намагниченность практически не зависит от H . Величины спонтанной намагниченности σ_0 при 2К, полученные из анализа зависимости $\sigma = \sigma_0 + \chi H$, составляют 24600 и 27100 Гс·см³/моль для КС **5** и **11** соответственно. Значения спонтанной намагниченности значительно ниже теоретических величин ($g\mu_B N_A J$) 50265 и 55850 Гс·см³/моль для комплексов ионов Tb³⁺ и Dy³⁺ соответственно, что

указывает на неколлинеарное упорядочение магнитных моментов. Петля гистерезиса отсутствует, т.к. коэрцитивная сила практически равна нулю. Магнитное поведение комплексов **5** и **11** при 2К свидетельствует, что при низких температурах эти соединения проявляют свойства магнитно-мягких материалов с температурой Кюри $T_c < 4\text{К}$ [137, 138].

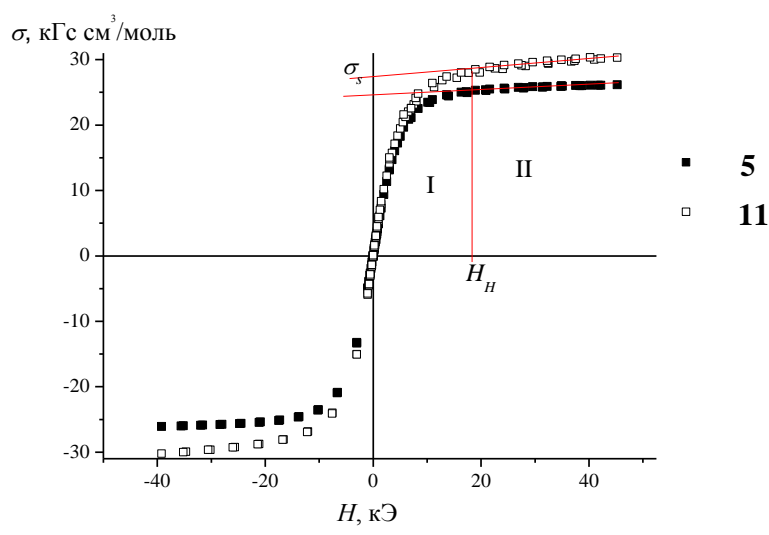


Рис. 33. Зависимость намагниченности (σ) комплексов **5** и **11** от величины внешнего магнитного поля (H)

3.1.5. Заключение

В результате проведённого исследования разработаны методики синтеза дитиокарбаматных комплексов Ln(III), содержащих один тип лигандов ($\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$) и два типа лигандов: $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$), $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), $\text{Tb}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$). Предложены новые методики получения комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$). Установлено, что все соединения возможно получить без использования инертной атмосферы и мер защиты от влаги воздуха. Комплексы стабильны на воздухе.

По данным PCA соединения $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (КП N_2S_6 – искажённый тригональный додекаэдр), $[\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (КП N_2S_6 – искажённая тетрагональная антипризма) являются одноядерными молекулярными КС. Лиганды Phen, 2,2'-Bipy, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ выполняют бидентатно-циклическую функцию.

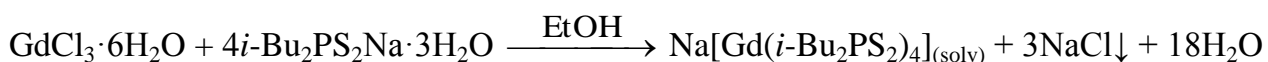
На основании данных РСА и РФА установлено, что КС в рядах $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) и $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) являются изоструктурными. По данным РФА КС в рядах $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) также изоструктурны. Данные ИК-спектроскопии указывают на бидентатную координацию ионов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$. По-видимому, во всех дитиокарбаматных комплексах атомы лантанидов имеют КЧ = 8, кроме КС состава $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$), где Ph_3PO выполняет монодентатную функцию (КЧ = 7).

Найденные значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300К для дитиокарбаматных КС указывают на то, что комплексы являются парамагнетиками, в этих соединениях атомы лантанидов находятся в степени окисления +3. Исследование зависимостей $\mu_{\text{эфф}}$ комплексов $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) от температуры в интервале 2–300К показало, что магнитное поведение КС ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} различно. Установлено, что комплексы $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ при 2К переходят в магнитно-упорядоченное состояние.

3.2. Синтез и исследование комплексов Ln(III) ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$), содержащих диизобутилдитиофосфинат- и диизопропилдитиофосфат-ионы

3.2.1. Особенности синтеза

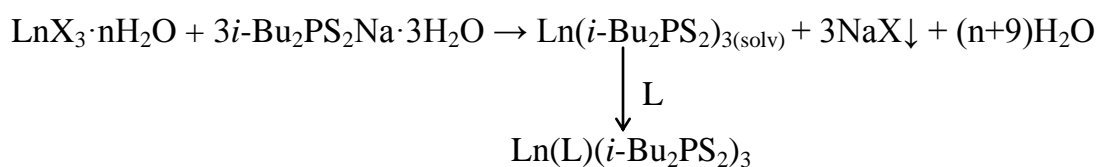
Тетраakis-комплекс **21** синтезировали в две стадии. На первой стадии при взаимодействии $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение 1:4 соответственно) в EtOH при комнатной температуре в воздушной атмосфере, вероятно, образуется *тетраakis*-комплекс $\text{Na}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$. Выпавший осадок NaCl отфильтровывали:



Данный *тетраakis*-комплекс не удалось выделить из раствора в виде твёрдой фазы, поэтому к полученному раствору добавляли Et_4NCl , в результате обменной

фазах системы, определёнными с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии, и мольными соотношениями Eu:Tb, взятыми при синтезе, входят в интервал погрешности метода (3%). В связи с этим, при описании синтеза твёрдых фаз двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]₂–[Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] и их исследования используются мольные соотношения Eu:Tb, взятые при синтезе.

Комплексы Sm(L)(*i*-Bu₂PS₂)₃ (L = Phen (**22**), 2,2'-Bipy (**24**)) получали по методике, описанной в [120], при мольном соотношении реагентов Sm(NO₃)₃·6H₂O: *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O:L = 1:3:1 в MeCN. При смешивании растворов GdCl₃·6H₂O в EtOH и *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в MeCN, последующем отфильтровывании осадка NaCl и добавлении раствора Phen·H₂O в MeCN при комнатной температуре в воздушной атмосфере образовался комплекс состава [Gd(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₃] (**23**). С целью увеличения выхода комплекса 1,1-дитиолатный реагент брали в избытке. Схема синтеза комплексов **22–24**:



где X = Cl⁻ (**23**), NO₃⁻ (**22**, **24**)

Схема синтеза комплексов **22–24**

Получить комплексы Tb(III), Dy(III) и Tm(III) состава Ln(L)(*i*-Bu₂PS₂)₃ не удалось даже при большом избытке *i*-Bu₂PS₂⁻-ионов (мольное отношение Ln³⁺: *i*-Bu₂PS₂⁻ = 1:10) [146]. По-видимому, в описанных условиях донорные способности *i*-Bu₂PS₂⁻-ионов не смогли помешать присоединению к иону Ln³⁺ (жесткой кислоты) одного иона NO₃⁻ (жесткого основания). Вероятно, свою роль сыграл и стерический фактор, поскольку радиусы ионов Tb³⁺, Dy³⁺ и Tm³⁺ меньше радиусов ионов Sm³⁺ и Gd³⁺. В связи с этим ионы Tb³⁺, Dy³⁺ и Tm³⁺ не могут разместить вокруг себя три объёмных иона *i*-Bu₂PS₂⁻.

Комплексы **33–35** состава Ln₂(4,4'-Bipy)(*i*-Bu₂PS₂)₆ (Ln = Sm, Eu, Tb) образуются при взаимодействии Ln(NO₃)₃·6H₂O и *i*-Bu₂PS₂Na·3H₂O в *i*-PrOH, отфильтровывании осадка NaNO₃ и добавлении раствора 4,4'-Bipy в *i*-PrOH (мольное соотношение 1:4:1) при комнатной температуре без использования инертной атмосферы:

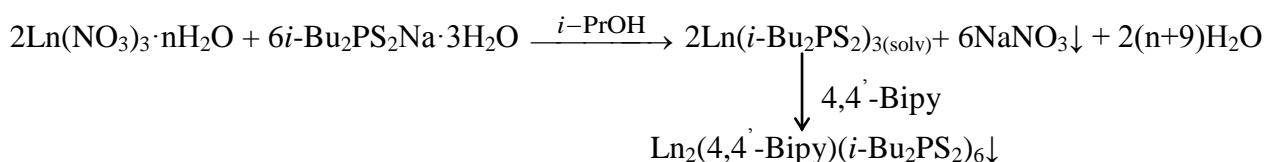


Схема синтеза комплексов 33–35

Выходы комплексов **33–35** невелики (10–20%), что, по-видимому, связано с достаточно высокой растворимостью этих соединений в *i*-PrOH.

Опыты показали, что при взаимодействии $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 6,6'-Biq в среде *i*-PrOH при использованных концентрациях и мольном соотношении реагентов 1:4:1 образуется разнолигандный комплекс **36**, имеющий по данным элементного анализа эмпирическую формулу $\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ [148]:

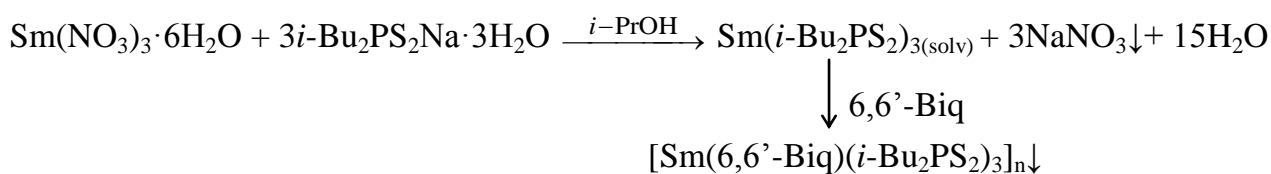


Схема синтеза комплекса 36

Комплекс получили при небольшом избытке $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение $\text{Sm}^{3+}:i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^- = 1:4$) [148].

В результате реакции $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2\text{K}$ и $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение 1:5:1 соответственно) при комнатной температуре в воздушной атмосфере образуется комплекс $\text{Sm}(\text{Phen})((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3$ (**37**) [149]:

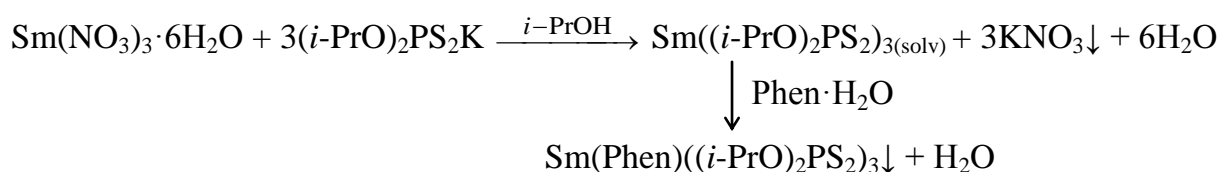


Схема синтеза комплекса 37

Для синтеза **37** потребовался избыток $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2\text{K}$. Соединение **37** является первым примером разнолигандного КС Sm(III), имеющего в своем составе азотистый гетероцикл и диалкилдитиофосфат-ионы [149].

Таким образом, все комплексы, содержащие дитиофосфинат- и дитиофосфат-ионы, были получены в обычных лабораторных условиях без обезвоживания исходных реагентов и растворителей, а также без применения добавок обезвоживающих

реагентов. Выбор растворителя при синтезе обусловлен растворимостью в нём исходных реагентов и получением продукта с удовлетворительным элементным анализом. Все синтезированные КС стабильны на воздухе длительное время и не подвержены воздействию влаги воздуха. При синтезе комплексов $[\text{Ln}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) дитиофосфинат-ионы не способны полностью вытеснить NO_3^- -группы, что не наблюдается при синтезе комплексов, содержащих дитиокарбамат-ионы. Этот факт согласуется с тем, что дитиокарбамат-ионы имеют бóльшую донорную способность по сравнению с дитиофосфинат-ионами [34].

3.2.2. Данные РСА и РФА

Основу кристаллической структуры соединения $[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]\cdot\text{MeCN}$ (**22a**) составляют молекулы одноядерного комплекса **22** и молекулы MeCN, все атомы которых расположены в общих позициях (рис. 34a) [150].

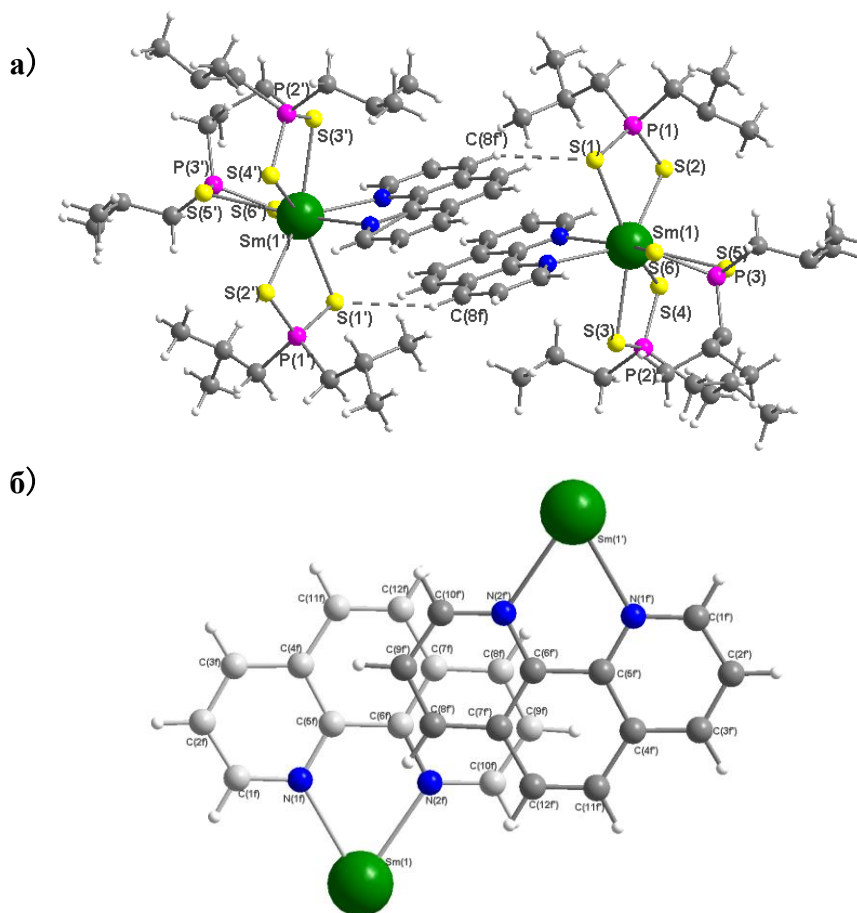


Рис. 34. Димерный ансамбль в кристаллической структуре **22a** (а); перекрытие параллельных фенантролиновых циклов молекул $[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ (б)

**Избранные длины связей в
соединении 22a**

Связь	$d, \text{Å}$
Sm(1)–N(1f)	2.611(2)
Sm(1)–N(2f)	2.640(2)
Sm(1)–S(1)	2.9094(7)
Sm(1)–S(2)	2.8896(7)
Sm(1)–S(3)	2.8620(7)
Sm(1)–S(4)	2.9377(7)
Sm(1)–S(5)	2.9059(7)
Sm(1)–S(6)	2.8876(7)

Атом Sm координирует два атома N бидентатно-циклического лиганда Phen, а также шесть атомов S трёх бидентатно-циклических ионов $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 10 [150].

Координация лигандов приводит к замыканию трёх четырёхчленных хелатных циклов SmS_2C и пятичленного цикла SmN_2C_2 . Координационный полиэдр N_2S_6 имеет форму искажённой тетрагональной антипризмы. Четырёхугольные грани призмы, образованные атомами S(1)S(2)S(5)S(6) и N(1f)N(2f)S(3)S(4), расположены под углом 6.3° друг к другу. Среднее отклонение атомов в этих гранях равно $0.0107(3)$ и $0.2690(8)\text{Å}$, соответственно. В антипризме грань N(1f)N(2f)S(3)S(4) имеет перегиб по ребру N(1f)S(3) с образованием двугранного угла $25.51(8)^\circ$. Длины связей и величины валентных углов координационного узла SmN_2S_6 близки найденным в комплексах $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Nd}$) [120]. Атомы P имеют слегка искажённое тетраэдрическое окружение: среднее значение величин валентных углов при атомах P близко к идеальному тетраэдрическому 109.5° . Плоскости, проходящие через атомы трёх четырёхчленных хелатных циклов SmS_2P , имеют практически плоское строение со средним отклонением атомов от плоскостей $0.0207(3)$, $0.0416(3)$, $0.0897(3)\text{Å}$. Пятичленный хелатный цикл SmN_2C_2 слегка деформирован и имеет конформацию конверта с отклонением атома Sm от плоскости N_2C_2 в $0.374(5)\text{Å}$ [150].

Две параллельные плоскости Phen соседних молекул комплекса **22**, размноженных центром симметрии, расположены на расстоянии $d = 3.38\text{Å}$, а центры колец Phen – на расстоянии r , равном 5.45Å (рис. 34б). Вследствие большого значения r , перекрывание молекул Phen происходит лишь на их периферии. Поэтому имеются только контакты (на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий) между атомами C...C, кратчайшие из которых $\text{C}(6f)\dots\text{C}(8f)' = 3.432(3)$, $\text{C}(7f)\dots\text{C}(9f) = 3.451(3)$, $\text{C}(10f)\dots\text{C}(12f) = 3.484(4)\text{Å}$. Наличие этих контактов и слабой водородной связи $\text{S}(1)\dots\text{H}(8f) = 2.867\text{Å}$, приводят к образованию димерного ансамбля (рис. 34а). Существование подобных “димеров” для

комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ обнаружено в [120]. Аналогичное взаимодействие отмечалось также в структурах разнолигандных координационных соединений диалкилдитиокарбаматов переходных металлов с азотистыми гетероциклами [120, 150].

Молекулы MeCN размещаются в полостях между молекулами комплекса **22**. Молекулы MeCN слабо связаны с атомами молекул комплекса: минимальные расстояния $\text{C}(1\text{S})\dots\text{S}(5) = 3.502(6)$, $\text{C}(2\text{S})\dots\text{C}(33) = 3.588(5)\text{\AA}$. Это позволяет отнести **22a** к соединениям клатратного типа. Характер упаковки молекул в структуре **22a** представлен на рис. 35 в проекции вдоль оси *a*. Поскольку атомы Sm располагаются на двух уровнях вдоль оси *b*: $y \approx 0.24$ и ≈ 0.76 , то можно выделить два уровня молекул комплекса **22**, которые связаны центром симметрии [150].

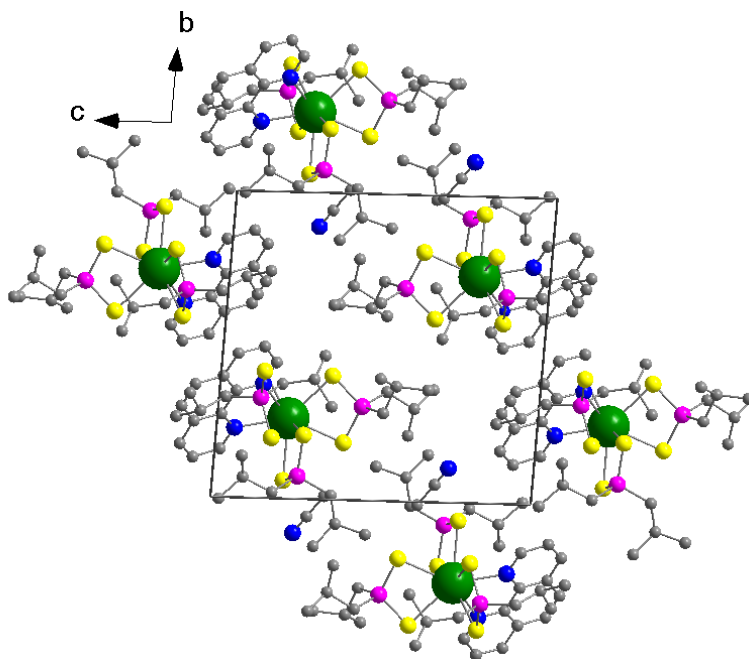


Рис. 35. Упаковка молекул соединения **22a** в проекции вдоль оси *a* (атомы *H* опущены)

Определение молекулярной массы комплекса **22** показало, что это соединение в CHCl_3 является одноядерным (с. 54), что согласуется с данными РСА для **22a** и свидетельствует об отсутствии диссоциации комплекса **22** в CHCl_3 .

Можно предположить, что структура комплекса $\text{Sm}(2,2'\text{-ViPy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (**24**) подобна структуре **22a**.

По данным РСА основу кристаллической структуры комплекса $[\text{Dy}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (**27**) составляют молекулы одноядерного комплекса (рис. 36) [146]. Атом Dy координирует два атома N бидентатно-циклического лиганда Phen, четыре атома S двух бидентатно-циклических лигандов $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ на различающихся расстояниях Dy–S, а также два атома O бидентатной NO_3^- -группы. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 11 [146].

Координация лигандов приводит к замыканию трёх четырёхчленных хелатных циклов (два цикла DyS_2P и один DyO_2N), а также пятичленного цикла DyN_2C_2 . Координационный полиэдр $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ – искажённый тригональный додекаэдр. Все лиганды имеют плоское строение: среднее отклонение атомов от среднестатистической плоскости равно $0.036(7)\text{Å}$ для Phen, отклонения в металлоциклах DyS_2P , DyN_2C_2 и DyO_2N не превышают $0.003(3)\text{Å}$.

Избранные длины связей в соединении 27

Связь	$d, \text{Å}$
Dy(1)–O(1)	2.430(6)
Dy(1)–O(2)	2.409(6)
Dy(1)–N(1F)	2.531(6)
Dy(1)–N(2F)	2.476(6)
Dy(1)–S(1)	2.809(2)
Dy(1)–S(2)	2.767(2)
Dy(1)–S(3)	2.791(2)
Dy(1)–S(4)	2.850(2)

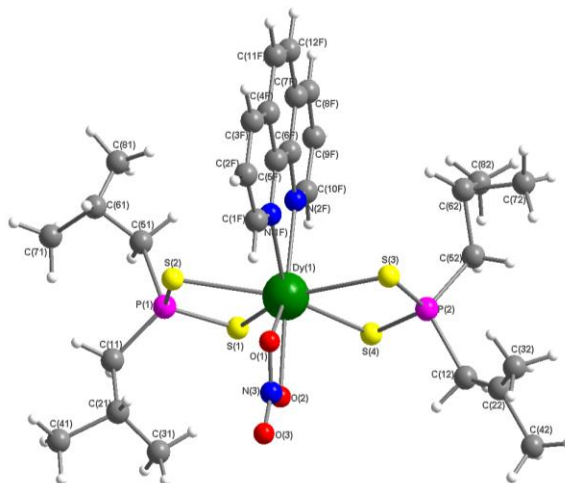


Рис. 36. Молекулярная структура комплекса **27**

На рис. 37 представлен фрагмент упаковки молекул в направлении $[010]$, в котором молекулы комплекса посредством Н-связей объединяются в зигзагообразные цепочки [146].

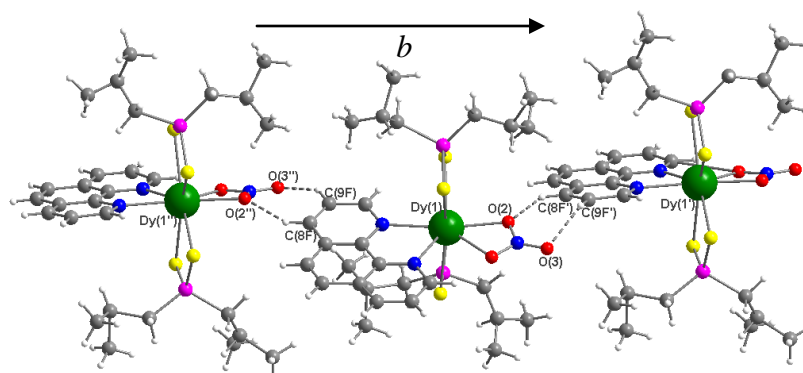


Рис. 37. Фрагмент упаковки зигзагообразных цепочек в направлении оси *b* в структуре комплекса **27**

Индексирование дифрактограмм комплексов **25–28** проводили по аналогии с теоретической дифрактограммой комплекса **27**, рассчитанной из данных РСА. Установлено, что все исследованные образцы имеют подобные дифрактограммы (рис. 38) [146].

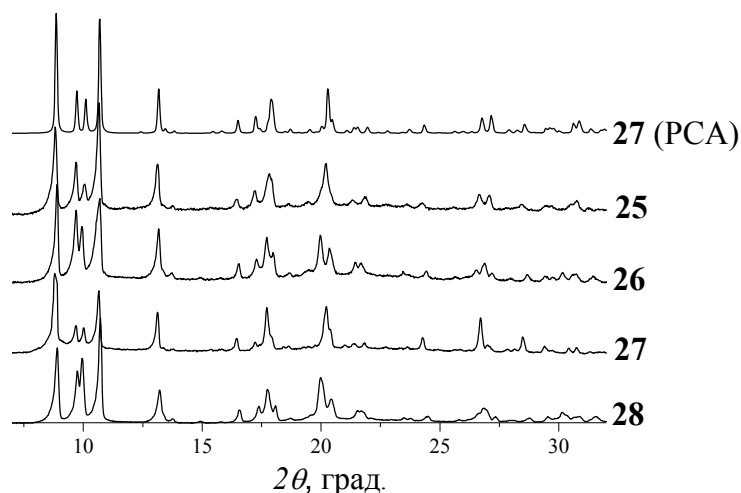


Рис. 38. Теоретическая дифрактограмма комплекса **27**, полученная на основании данных РСА, и экспериментальные дифрактограммы комплексов **25–28**

Для комплексов **25–28** проводилось уточнение ПЭЯ. Полученные кристаллографические характеристики для **25–28** приведены в табл. 12 и говорят об изоструктурности этих КС.

Раствор комплекса **27** в CDCl_3 исследован с помощью метода ^1H ЯМР при 293К. В растворе зарегистрированы молекулы комплекса **27**, а также некоординированные ионы $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$. По-видимому, комплекс **27** в CDCl_3 частично диссоциирует. Найдено, что в CDCl_3 строение комплекса **27** подобно строению ранее исследованных комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Lu}, \text{Yb}$) [122]. Следовательно, молекулярное строение КС состава $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ в растворе существенно не отличается.

Кристаллографические характеристики комплексов 25–28

Комплекс	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
[Dy(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (27) (PCA)	10.6392	19.9610	35.0221	7437.45
[Sm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (25)	10.675(2)	20.065(3)	35.177(6)	7534.94
[Tb(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (26)	10.633(1)	19.908(3)	35.546(5)	7524.78
[Dy(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (27)	10.667(4)	20.094(2)	35.250(8)	7556.46
[Tm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (28)	10.573(2)	19.893(3)	35.513(4)	7469.86

Индексирование дифрактограмм твёрдых фаз двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]–[Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] проводили по аналогии с теоретической дифрактограммой комплекса **27**. Все исследованные образцы изоструктурны комплексу **27**. Существенного смещения дифракционных пиков при изменении состава не наблюдается, т.е. параметры элементарной ячейки практически не изменяются (рис. 39). Дифрактограмма комплекса [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)], описанная в [8], подобна дифрактограмме комплекса [Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (**26**), что говорит об изоструктурности этих КС. Поскольку комплексы [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] и **26** аналогичного состава имеют одинаковые кристаллические решетки, а радиусы ионов Eu³⁺ и Tb³⁺ отличаются лишь на 2.6%, то, по-видимому, твёрдые фазы двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]–[Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] представляют собой твёрдые растворы замещения.

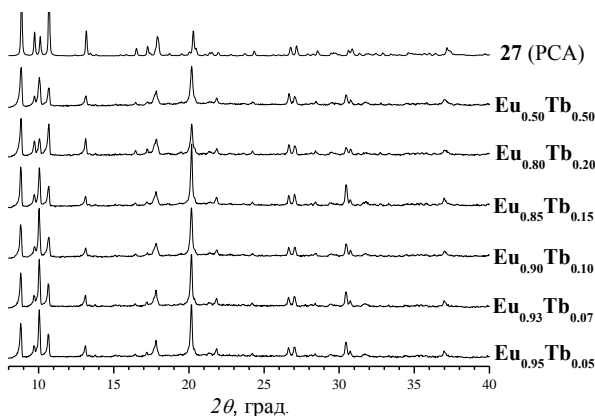


Рис. 39. Дифрактограммы комплекса **27** и твёрдых фаз двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]–[Tb(Phen)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)]

По данным РСА соединения $[\text{Tb}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**30a**) и $[\text{Tm}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**32a**) изоструктурны (табл. 2) [147]. Их кристаллические структуры состоят из молекул одноядерных комплексов $[\text{Ln}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ и некоординированных молекул бензола, которые размещаются между молекулами КС. Молекулярные структуры комплексов $[\text{Ln}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Tb}$) практически одинаковы, поэтому на рис. 40 показано строение молекулы лишь комплекса $[\text{Tm}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ [147].

Атом Ln координирует два атома N бидентатно-циклического лиганда 2,2'-Vipy, 4 атома S двух бидентатно-циклических лигандов $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, а также 2 атома O бидентатной NO_3^- -группы. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 13. Видно, что при переходе от комплекса Tb(III) к комплексу Tm(III) длины всех связей несколько увеличиваются (табл. 13).

**Избранные длины связей
в комплексах 30a и 32a**

СВЯЗЬ	30a	32a
Ln(1)–O(1)	2.399(1)	2.445(1)
Ln(1)–O(2)	2.386(1)	2.436(1)
Ln(1)–N(1)	2.429(1)	2.483(1)
Ln(1)–N(2)	2.506(1)	2.551(1)
Ln(1)–S(1)	2.8042(4)	2.8327(4)
Ln(1)–S(2)	2.7837(4)	2.8246(4)
Ln(1)–S(3)	2.8207(4)	2.8572(4)
Ln(1)–S(4)	2.7980(3)	2.8300(4)

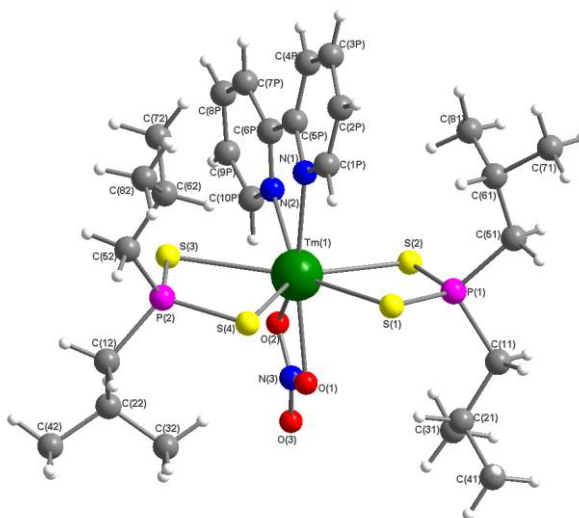


Рис. 40. Молекулярная структура комплекса $[\text{Tm}(2,2'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$

Координация лигандов приводит к замыканию трёх четырёхчленных хелатных циклов (два цикла LnS_2P и цикл LnO_2N), а также пятичленного хелатного цикла LnN_2C_2 . Координационный полиэдр $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ – искажённый тригональный додекаэдр. Расчет плоскостей, проходящих через атомы хелатных циклов LnS_2P , LnN_2C_2 и LnO_2N , показал, что в молекулах КС максимальное отклонение атомов от среднеквадратичных плоскостей не превышает $0.020(1)\text{Å}$. Двугранные углы между плоскостями SLnS и SPS равны $2.98(3)^\circ$ и $0.15(3)^\circ$ для **30a**, $2.68(3)^\circ$ и $0.15(3)^\circ$ для **32a**. Углы разворота плоских пиридиновых циклов молекулы 2,2'-Виру вокруг связей $\text{C}(5\text{p})\text{--C}(6\text{p})$ в обоих комплексах практически одинаковые ($15.0(1)^\circ$ и $15.3(1)^\circ$) [147].

На рис. 41 представлена упаковка молекул вдоль оси c в соединении **32a**. Кратчайшими контактами между молекулами бензола и комплекса $[\text{Tm}(2,2'\text{-Виру})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ являются контакты $\text{H}\cdots\text{H}$ ($\sim 3.1\text{Å}$) между атомом H фрагмента $\text{C}(4)\text{H}$ молекулы бензола и одним из атомов H изобутильной группы. В структуре **32a** можно выделить слои из молекул комплекса, параллельные плоскости bc . На элементарную ячейку приходится один слой. Наиболее короткое расстояние $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ равно $8.873(2)\text{Å}$ в **32a**, $8.864(2)\text{Å}$ в **30a** [147].

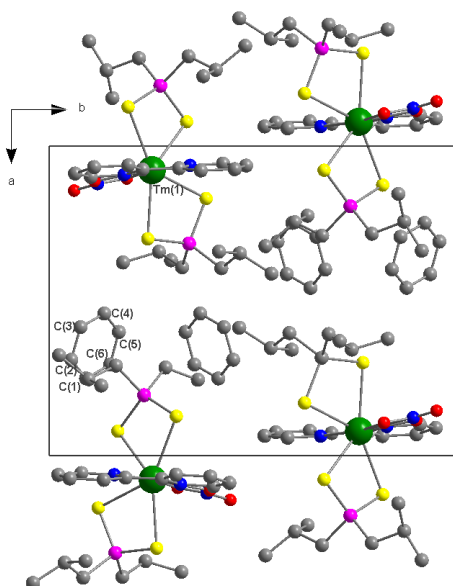


Рис. 41. Проекция кристаллической структуры соединения **32a** на плоскость (001) (атомы H опущены)

Комплексы $[\text{Dy}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ и $[\text{Ln}(2,2'\text{Виру})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Tm}$), имеющие в своем составе разные азотистые гетероциклы, кристаллизуются в различных сингониях: комплекс **27** – в ромбической, комплексы **30** и **32** – в

моноклинной. При замене Phen на 2,2'-Bipy длины связей Ln–O и Ln–N уменьшаются, а длины связей Ln–S находятся примерно в одинаковых интервалах.

Вероятно, строение комплексов **30** и **32** аналогично их строению в соединениях **30a** и **32a**. Дифрактограммы комплексов **29–32** подобны (рис. 42). По-видимому, комплексы $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) имеют координационный полиэдр $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ и аналогичное строение.

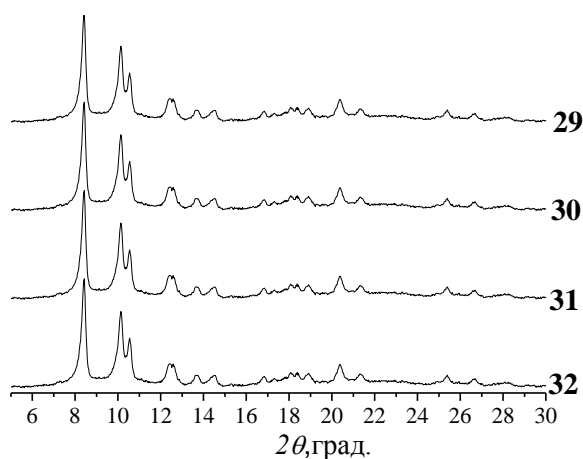


Рис. 42. Дифрактограммы комплексов **29–32**

По данным PCA соединение **36** является 1D-координационным полимером [148]. Его кристаллическая структура построена из цепочек, состоящих из фрагментов $\text{Sm}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ и молекул бидентатно-мостикового лиганда 6,6'-бихинолина. Строение фрагмента цепочки с обозначениями всех атомов представлено на рис. 43. В координационную сферу атома Sm входят 6 атомов S трёх бидентатно-циклических лигандов $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ на отличающихся расстояниях Sm–S и два атома N бидентатно-мостиковых лигандов 6,6'-Biq. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 14 [147].

Координационный полиэдр N_2S_6 атома Sm – искаженная тетрагональная антипризма. Среднее отклонение атомов в четырехугольных гранях призмы, образованных атомами N(1)S(2)S(3)S(4) и N(2)S(1)S(5)S(6), равно $0.083(1)\text{Å}$ и $0.051(1)\text{Å}$ соответственно. Обе грани практически плоские и

Т а б л и ц а 1 4

**Избранные длины связей
в комплексе 36**

Связь	$d, \text{Å}$
Sm(1)–N(1)	2.731(4)
Sm(1)–N(2)	2.699(4)
Sm(1)–S(1)	2.917(1)
Sm(1)–S(2)	2.924(1)
Sm(1)–S(3)	2.894(1)
Sm(1)–S(4)	2.942(1)
Sm(1)–S(5)	2.965(1)
Sm(1)–S(6)	2.884(1)

параллельны друг другу, поскольку угол между плоскостями равен всего $7.87(6)^\circ$. Три хелатных цикла SmS_2P также почти плоские: среднее отклонение атомов от плоскостей каждого цикла составляет $0.048(1)\text{Å}$, $0.086(1)\text{Å}$ и $0.076(1)\text{Å}$ соответственно. Оба бициклических фрагмента молекул 6,6'-Biq практически плоские, отклонение атомов от среднестатистических плоскостей равно $0.029(4)$ и $0.022(4)\text{Å}$. Бициклические фрагменты повернуты относительно друг друга на $28.9(1)^\circ$. Расстояния Sm-S и Sm-N в **36** согласуются с аналогичными расстояниями в одноядерном комплексе $[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$, полиэдр N_2S_6 – также тетрагональная антипризма [147, 150].

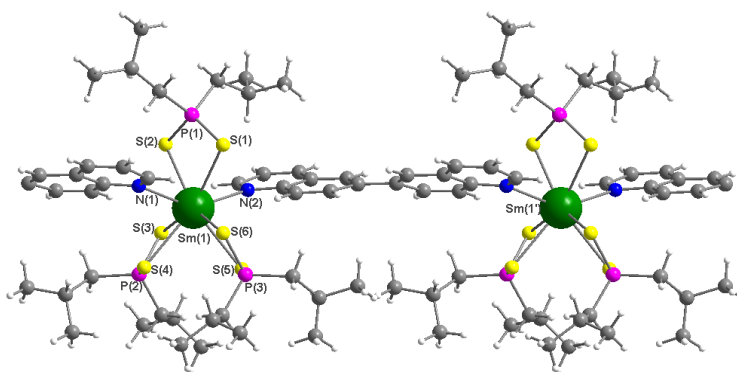


Рис. 43. Фрагмент полимерной цепочки в комплексе **36**

На рис. 44 представлена кристаллическая структура комплекса **36** в проекции на плоскость (001). Одномерные полимерные цепочки, содержащие трансляционно идентичные

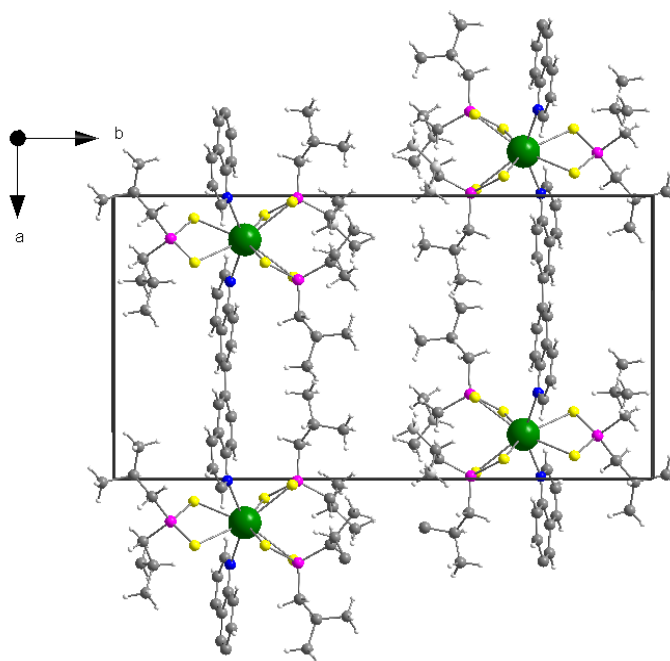


Рис. 44. Упаковка полимерных цепочек в структуре комплекса **36** в проекции на плоскость (001)

атомы Sm, тянутся вдоль оси *a*. Расстояние между атомами Sm в цепочке равно 13.668(2)Å. Ближайшее расстояние между атомами Sm в соседних цепочках, размноженных скользящей плоскостью *n*, составляет 9.615(2)Å. Комплекс **36** является первым примером координационного полимера, содержащего 1,1-дитиолатные лиганды [147].

Получить монокристаллы комплексов $\text{Ln}_2(4,4'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Eu}$) не удалось. Можно предположить, что в этих КС фрагменты $\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ связаны через бидентатно-мостиковый лиганд 4,4'-Vipy, при этом атом Ln имеет координационный полиэдр NS_6 (рис. 45).

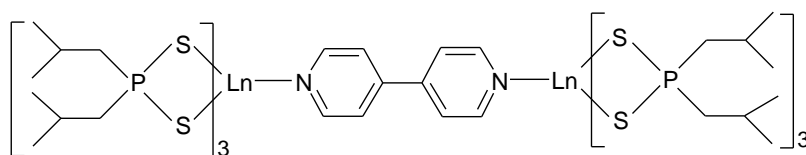


Рис. 45. Вероятное строение комплексов $\text{Ln}_2(4,4'\text{-Vipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Eu}$)

3.2.3. ИК-спектры

В ИК-спектрах комплексов **27**, **30**, **32**, **36**, молекулярная структура которых определена с помощью РСА, имеются полосы около 610 и 525 см^{-1} , которые характерны для валентных колебаний координированной PS_2 -группы (табл. 15) [146, 147]. Наличие аналогичных полос в спектрах комплексов **21–26**, **28**, **29**, **31**, **33–35** подтверждает бидентатно-циклическую координацию лиганда $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ в этих соединениях.

Очень сильные полосы около 1500 и 1280 см^{-1} в КС **27**, **30**, **32** относятся к расщепленной полосе ν_3 бидентатно-циклического иона NO_3^- [151, 152]. В спектрах комплексов **25**, **26**, **28**, **29**, **31** тоже присутствуют эти полосы, что говорит о бидентатно-циклической координации иона NO_3^- в этих КС (табл. 15) [146, 147].

В ИК-спектрах комплексов **22–37** имеются полосы слабой интенсивности около 1557–1655 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ в ароматических кольцах, входящих в состав Phen, 2,2'-Vipy, 4,4'-Vipy и 6,6'-Viq (табл. 15) [146].

В ИК-спектре комплекса **37** наблюдаются полосы при 675 и 556 см^{-1} , которые относятся к колебаниям PS_2 -группы, а также полосы при 989 и 969 см^{-1} , характерные для колебания P-O-R -фрагмента. Положение этих полос смещено по сравнению с

положением аналогичных полос в ИК-спектре соли $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2\text{K}$, что свидетельствует о координации $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ -ионов в этом комплексе [153] (табл. 14). Положение полос $\nu(\text{PS}_2)$ смещено на 3–4 см^{-1} в область низких частот, а положение полос $\nu(\text{P-O-R})$ смещено на 6 см^{-1} и 31 см^{-1} в область высоких частот [149].

Т а б л и ц а 1 5

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy, 6,6'-Biq и комплексов 21–37

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_3(\text{NO}_3)$	$\nu_{as}(\text{PS}_2), \nu_s(\text{PS}_2)$
$i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	609, 525
$\text{Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1585	—	—
2,2'-Bipy	1580, 1557	—	—
4,4'-Bipy	1592	—	—
6,6'-Biq	1650, 1579	—	—
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ (21)	—	—	621, 528
$[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ (22)	1590	—	616, 533
$[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ (23)	1591	—	615, 535
$\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (24)	1634, 1597	—	617, 529
$[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (25)	1625, 1589	1500, 1281	603, 528
$[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (26)	1627, 1590	1496, 1428, 1285	606, 530
$[\text{Dy}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (27)	1626, 1591	1495, 1425, 1286	607, 530
$[\text{Tm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (28)	1627, 1589	1506, 1426, 1288	608, 531
$[\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (29)	1598, 1574	1482, 1438, 1289	600, 522
$[\text{Tb}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (30)	1600, 1570	1482, 1437, 1292	603, 524
$[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (31)	1600, 1577	1513, 1437, 1278	604, 524
$[\text{Tm}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (32)	1601, 1570	1488, 1438, 1296	606, 528
$\text{Sm}_2(4,4'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ (33)	1597	—	611, 530
$\text{Eu}_2(4,4'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ (34)	1597	—	611, 530
$\text{Tb}_2(4,4'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_6$ (35)	1600	—	610, 529
$[\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ (36)	1655, 1589	—	613, 538
$\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2$ (37)	1626, 1591	—	675, 556

3.2.4. Магнитные свойства

Комплексы **21–37** парамагнитны при 300К, зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для некоторых из них представлены на рис. 46 [146, 149]. Для комплексов **26–28** и **30–32** значения $\mu_{эфф}$ при 300К хорошо согласуются с теоретическими (табл. 16) и практически не изменяются при понижении температуры до ~ 50 К. Ниже 50К значения $\mu_{эфф}$ уменьшаются, что обусловлено типичным для ионов лантанидов расщеплением в нулевом поле. Для комплексов **22, 24, 25, 29** и **37** значения $\mu_{эфф}$ при 300К входят в интервал экспериментально наблюдаемых значений $\mu_{эфф}$ для комплексов иона Sm^{3+} ($\mu_{эфф} = 1.4\text{--}1.7 \mu_B$) [154]. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для соединений иона Sm^{3+} отличаются от таковых для КС ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} . Значения $\mu_{эфф}$ для соединений иона Sm^{3+} при понижении температуры постепенно уменьшаются.

Т а б л и ц а 1 6

Значения $\mu_{эфф}$ при 300К для комплексов **22–32, 37**

Соединение	$\mu_{эфф}$, μ_B	$\mu_{эфф}$ (теор.), μ_B
[Sm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₃] (22)	1.53	0.84
Sm(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₃ (24)	1.51	0.84
[Sm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (25)	1.52	0.84
[Tb(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (26)	9.50	9.72
[Dy(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (27)	10.27	10.63
[Tm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (28)	7.33	7.57
[Sm(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (29)	1.52	0.84
[Tb(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (30)	9.53	9.72
[Dy(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (31)	10.29	10.63
[Tm(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (32)	7.30	7.57
Sm(Phen)((<i>i</i> -PrO) ₂ PS ₂) ₃ (37)	1.52	0.84

Соответствие теоретических и наблюдаемых магнитных моментов указывает на то, что в комплексах **22, 24–32, 37** ионы лантанидов имеют степень окисления +3, следовательно, при координации серосодержащих анионов-восстановителей не протекают редокс-реакции.

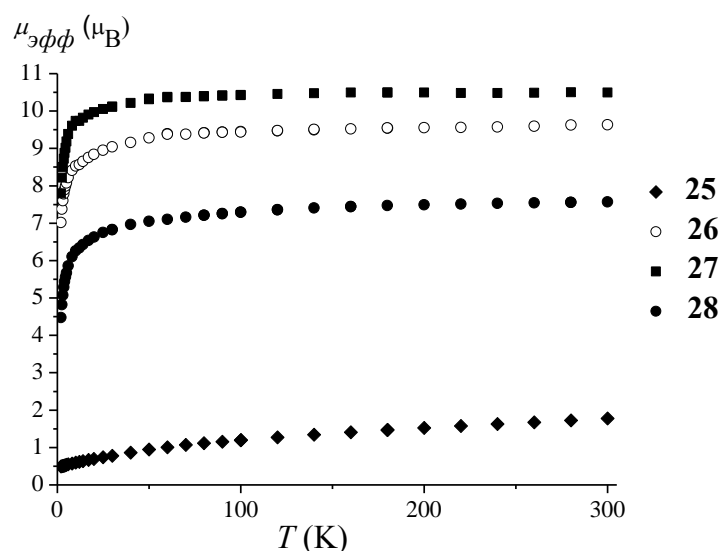


Рис. 46. Зависимости $\mu_{эфф}(T)$ для комплексов 25–28

Обнаружено, что для комплексов 26–28 зависимости намагниченности образцов (σ) от величины внешнего магнитного поля при 2К нелинейны (рис. 47) и не описываются функцией Бриллюэна. Нелинейная область σ отражает процесс ориентации магнитных моментов доменов в направлении внешнего магнитного поля при возрастании H (область I). В сильных полях (область II) наступает магнитное насыщение (H_H), и намагниченность практически не зависит от H . Величины спонтанной намагниченности (σ_0), полученные из анализа зависимости $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ при $H > 20$ кЭ, составляют 21400, 25600 и 11000 Гс·см³/моль для комплексов 26–28 соответственно. Значения спонтанной намагниченности значительно ниже теоретических величин ($g\mu_B N_A J$) 50265, 55850 и 39095 Гс·см³/моль для ионов Tb³⁺,

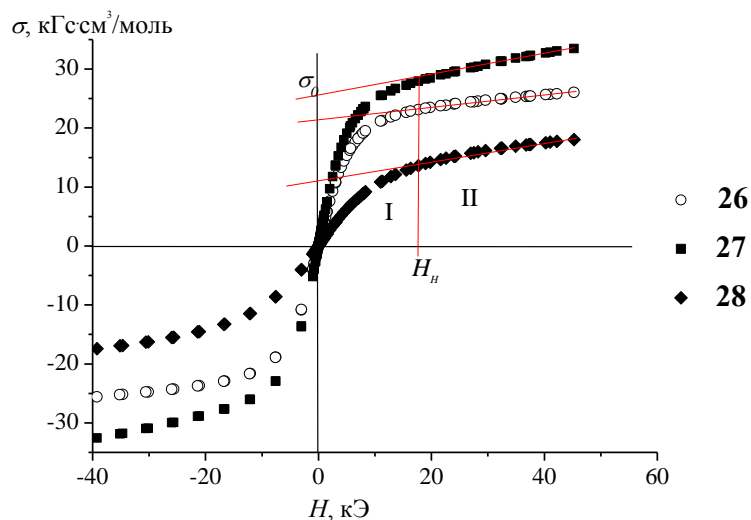


Рис. 47. Зависимости намагниченности от напряжённости внешнего магнитного поля при 2К для соединений 26–28

Dy^{3+} и Tm^{3+} соответственно, что указывает на неколлинеарное упорядочение магнитных моментов. Таким образом, комплексы **26–28** переходят в магнитно-упорядоченное состояние при $T < 4K$. Петля гистерезиса отсутствует, т.к. коэрцитивная сила практически равна нулю. Магнитное поведение комплексов **26–28** при 2K свидетельствует, что при низких температурах эти соединения проявляют свойства магнитно-мягких материалов с температурой Кюри $T_c < 4K$. Следовательно, для дитиофосфинатных КС ионов Tb^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} зависимости $\sigma(H)$ аналогичны зависимостям, обнаруженным для дитиокарбаматных комплексов **5** и **11**, содержащих ионы Tb^{3+} и Dy^{3+} . По-видимому, нелинейный характер зависимости $\sigma(H)$ характерен для комплексов Tb^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} с 1,1-дитиолатными лигандами.

3.2.5. Заключение

Разработаны методики синтеза трёх типов комплексов Ln(III), содержащих ионы $i-Bu_2PS_2^-$: а) *тетракис*-комплекс $Et_4N[Gd(i-Bu_2PS_2)_4]$, содержащий один тип лиганда; б) комплексы, содержащие два типа лигандов: $Ln(L)(i-Bu_2PS_2)_3$ ($Ln = Sm, Gd$; $L = Phen, 2,2'-Bipy$), $Ln_2(4,4'-Bipy)(i-Bu_2PS_2)_6$ ($Ln = Sm, Eu, Tb$) и $[Sm(6,6'-Biq)(i-Bu_2PS_2)_3]_n$; в) комплексы, содержащие три типа лигандов, состава $[Ln(L)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ ($Ln = Sm, Eu, Tb, Tm$; $L = Phen, 2,2'-Bipy$). По-видимому, возможность получения КС, содержащих три типа лигандов, связана с тем, что донорные способности дитиофосфинат- и NO_3^- -ионов близки, поэтому в координационную сферу атома Ln(III) ($Ln = Tb, Dy$) входят оба иона. При синтезе дитиокарбаматных соединений Ln(III) комплексы, содержащие три типа лигандов, не были получены, что связано с большей донорной способностью дитиокарбамат-иона по сравнению с дитиофосфинат- и NO_3^- -ионами. Кроме того, получен комплекс $Sm(Phen)((i-PrO)_2PS_2)_3$, который является первым примером разнолигандных КС лантанидов, содержащих в своем составе азотистый гетероцикл и диалкилдитиофосфат-ионы.

Все соединения получали в обычных лабораторных условиях, без использования мер защиты от влаги воздуха и операций обезвоживания реагентов. Комплексы стабильны на воздухе длительное время.

По данным РСА комплекс $[\text{Dy}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (КП $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ – искажённый тригональный додекаэдр) и комплексы в составе сольватов $[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3] \cdot \text{MeCN}$ (КП N_2S_6 – искажённая тетрагональная антипризма), $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Tm}$) (КП $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ – искажённый тригональный додекаэдр) являются одноядерными молекулярными КС. Комплекс $[\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ – координационный 1D-полимер (КП N_2S_6 – искажённая тетрагональная антипризма), который является первым примером координационного полимера, содержащего 1,1-дитиолатные лиганды. Координационное число центральных атомов во всех этих КС равно 8. Лиганды Phen, 2,2'-Bipy, NO_3^- и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ выполняют бидентатно-циклическую функцию, а 6,6'-Biq – бидентатно-мостиковую.

На основании данных РСА и РФА установлено, что КС в рядах $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) и $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) являются изоструктурными. Данные ИК-спектроскопии указывают на бидентатную координацию ионов NO_3^- , $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$.

Магнетохимическое исследование ряда синтезированных комплексов, содержащих дитиофосфат- и дитиофосфинат-ионы, при 300К показало, что эти соединения являются парамагнетиками. Найденные значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300К указывают на то, что в этих соединениях атомы лантанидов имеют степень окисления +3. Исследование зависимостей эффективных магнитных моментов комплексов $[\text{Ln}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$; $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) от температуры в интервале 2–300К показало, что магнитное поведение комплексов ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} и ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} различно. Установлено, что комплексы $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) при 2К переходят в магнитно-упорядоченное состояние.

3.3. Структура и свойства комплексов Sm(III), содержащих координированные NO_3^- -ионы и азотистые гетероциклы

Известные комплексы $[\text{Sm}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{L} = \text{Phen}$ (**38**), 2,2'-Bipy (**39**)) получили с целью исследования их ФЛ.

Эффективные магнитные моменты КС, равные 1.52 и 1.59 μ_B при 300К, отличаются от теоретических, рассчитанных для электронной конфигурации f^5 для иона Sm^{3+} ($\mu_{эфф} = 0.85 \mu_B$), однако, входят в интервал наблюдаемых на практике магнитных моментов ($\mu_{эфф} = 1.4-1.7 \mu_B$) [149, 154].

К настоящему времени изучено строение почти всех КС состава $[Ln(Phen)_2(NO_3)_3]$ [135, 155, 156]. Авторы [156] показали, что кристаллы комплекса **38**, как и остальные соединения данного изоструктурного ряда, относятся к моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$) и построены из молекулярных одноядерных комплексов. Лиганды NO_3^- и Phen – бидентатно-циклические. Координационный полиэдр атома Sm – пентадодекаэдр N_4O_6 . Структуры соединений состава $[Ln(2,2'-Vipy)_2(NO_3)_3]$ изучены в меньшей степени. В данной работе методом РСА определена кристаллическая структура комплекса **39**. Соединение **39** изоструктурно соединениям La(III) и Lu(III) аналогичного состава [157, 158]. Кристаллическая структура **39** состоит из молекул одноядерного комплекса (рис. 48а) [149]. В координационную сферу иона Sm^{3+} входят 4 атома N двух молекул бидентатно-циклического лиганда 2,2'-Vipy и 6 атомов O трёх бидентатно-циклических NO_3^- -ионов. Основные межатомные расстояния приведены в табл. 17.

Упаковка молекул комплекса **39** в кристаллической структуре представлена в проекции на плоскость (001) (рис. 48б). За счет участия в межмолекулярных взаимодействиях атомов O нитратных групп образуются цепочки вдоль оси c (рис. 48в). Так, атомы O(3) образуют H-связи с фрагментами CH циклов 2,2'-Vipy соседних молекул комплекса: расстояния $O(3)...H(1)-C(1) = 3.373(2)$, $O(3)...H(9)-C(9) = 3.227(2)\text{Å}$ [149].

Т а б л и ц а 1 7

**Избранные длины связей
в комплексе 39**

Связь	$d, \text{Å}$
Sm(1)–O(1)	2.510(1)x2
Sm(1)–O(2)	2.567(1)x2
Sm(1)–O(4)	2.509(2)x2
Sm(1)–N(1)	2.561(1)x2
Sm(1)–N(2)	2.572 (1)x2

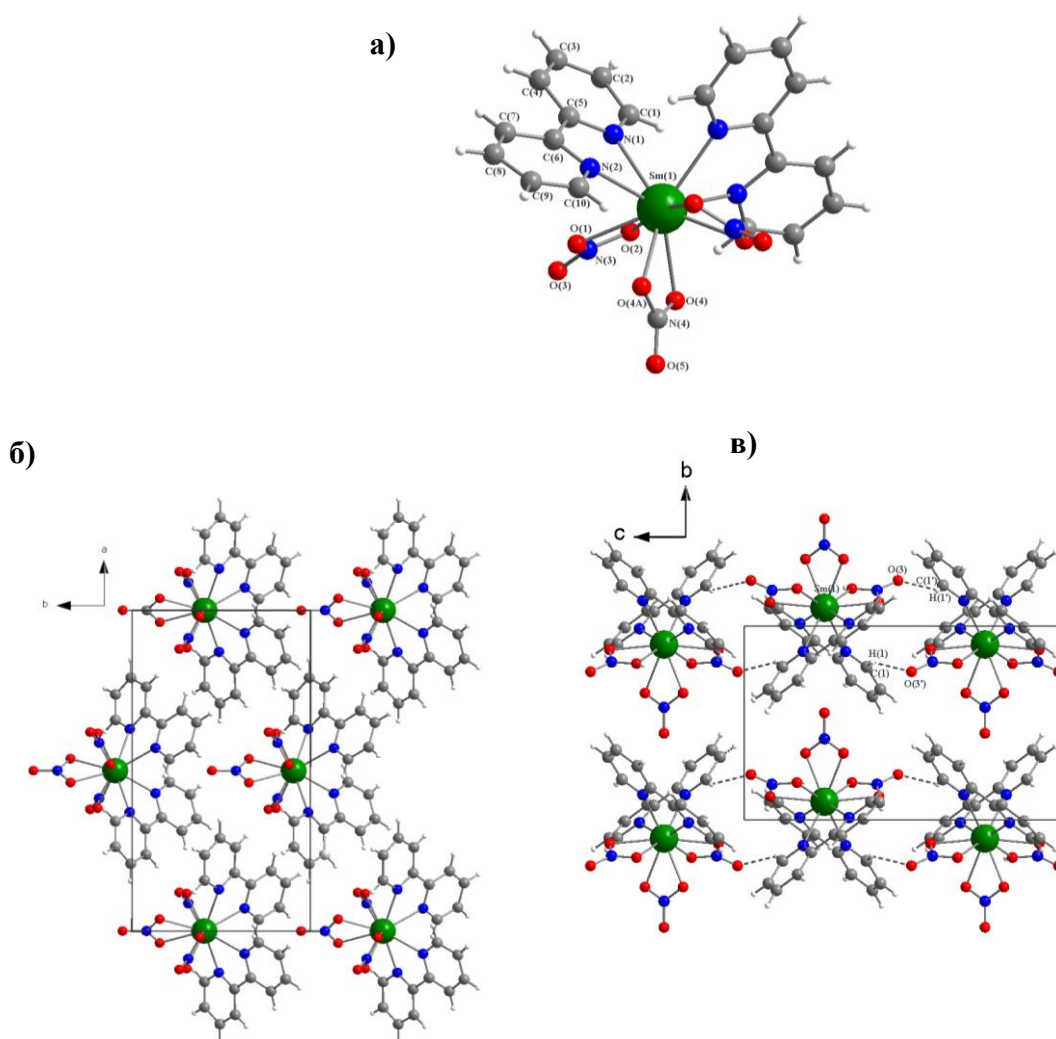


Рис. 48. Молекулярная структура комплекса **39** с нумерацией неводородных атомов (**а**); упаковка молекул в структуре в проекции на плоскость (001) (**б**); фрагмент упаковки цепочек в направлении оси *c* (пунктирными линиями показаны *H*-связи) (**в**)

В ИК-спектрах комплексов **38** и **39** имеются полосы, относящиеся к колебаниям связей колец 2,2'-Bipy и Phen около 1600 см^{-1} , а также полосы высокой интенсивности около 1500 и 1300 см^{-1} , относящиеся к расщеплённой полосе ν_3 бидентатно-циклического NO_3^- -иона (табл. 18) [149].

Т а б л и ц а 1 8

**Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах
Phen·H₂O, 2,2'-Bipy и комплексов **38**, **39****

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_3(\text{NO}_3)$
Phen·H ₂ O	1585	—
2,2'-Bipy	1580, 1557	—
[Sm(Phen) ₂ (NO ₃) ₃] (38)	1576	1474, 1304
[Sm(2,2'-Bipy) ₂ (NO ₃) ₃] (39)	1599, 1572	1512, 1301

3.4. Фотолюминесценция комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные ионы

Известно, что интенсивность (I) люминесценции комплексов Ln в большой мере определяется разницей между величинами энергии нижнего возбуждённого триплетного уровня лиганда (T_1) и испускающего уровня катиона лантанида. Следовательно, для того, чтобы предсказать эффективность ФЛ комплексов Ln(III), необходимо знать энергии триплетных уровней лигандов, входящих в состав КС. Комплексы Gd(III) не обладают флуоресценцией, поскольку энергия испускающего уровня ${}^6P_{7/2}$ иона Gd^{3+} ($\sim 32000 \text{ см}^{-1}$) намного больше энергии уровня T_1 органических лигандов, что делает переход энергии с уровня T_1 лиганда на испускающий уровень иона Gd^{3+} невозможным (рис. 49а). Поэтому спектры эмиссии КС иона Gd^{3+} имеют только полосы фосфоресценции, соответствующие переходам энергии с уровня T_1 лиганда на основной синглетный уровень (S_0). Поскольку значение энергии уровня T_1 лиганда не зависит от металла, то принято использовать комплексы иона Gd^{3+} для определения величины энергии уровня T_1 . В данной работе с целью определения величин энергии уровня T_1 ионов $C_4H_8NCS_2^-$, $i-Bu_2PS_2^-$ и молекулы Phen в составе КС с этими ионами исследованы спектры эмиссии комплексов $NH_4[Gd(C_4H_8NCS_2)_4]$ (**1**), $[Gd(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$ (**4**), $Et_4N[Gd(i-Bu_2PS_2)_4]$ (**21**), $[Gd(Phen)(i-Bu_2PS_2)_3]$ (**23**) в поликристаллической фазе при 77К.

Спектр эмиссии комплекса **21** содержит четыре полосы с $\lambda_{max} = 442, 476, 551$ и 578 нм (рис. 50а). Полоса в коротковолновой области с $\lambda_{max} = 442$ нм относится к 0–0-переходу ($T_1 \rightarrow S_0$) в ионе $i-Bu_2PS_2^-$. Следовательно, энергия уровня T_1 иона $i-Bu_2PS_2^-$ равна 22520 см^{-1} .

В спектре эмиссии комплекса **23** имеются три полосы с $\lambda_{max} = 467, 494, 533$ и плечо при ~ 580 нм (рис. 50б). Полоса в коротковолновой области с $\lambda_{max} = 467$ нм относится к 0–0-переходу ($T_1 \rightarrow S_0$) в молекуле Phen. Следовательно, энергия уровня T_1 Phen равна 21390 см^{-1} . Полосы, относящиеся к фосфоресценции иона $i-Bu_2PS_2^-$ в спектре комплекса **23** не обнаруживаются, поскольку I фосфоресценции Phen в несколько раз больше таковой для ионов $i-Bu_2PS_2^-$. Значения энергии уровня T_1 Phen в

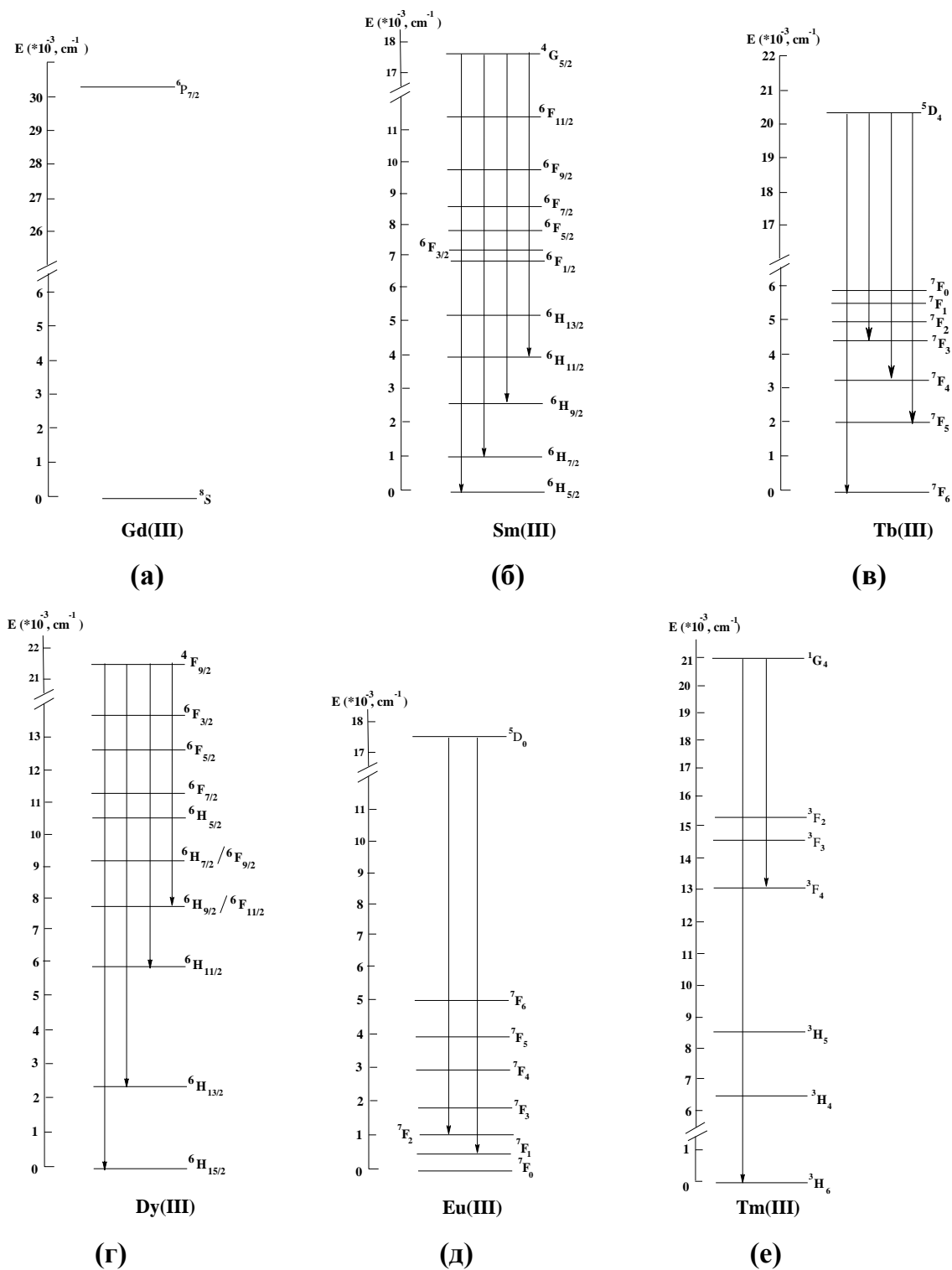


Рис. 49. Частичные диаграммы энергетических уровней и излучающих переходов ионов Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , и Tm^{3+} [145]

дитиокарбаматных комплексах $Ln(III)$, приведенные в литературе, находятся в области $21880\text{--}22220\text{ см}^{-1}$ в зависимости от строения дитиокарбаматного лиганда [11]. Величина энергии уровня T_1 Phen, полученная из спектра эмиссии комплекса **23**, немного ниже наименьшего значения энергии уровня T_1 Phen, приведённого в литературе.

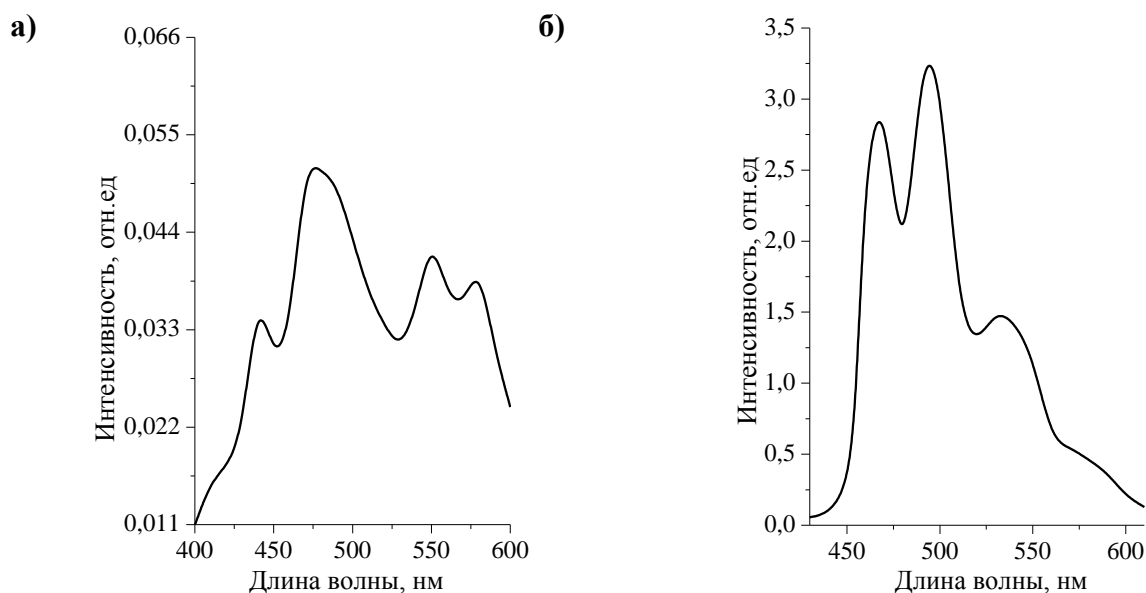


Рис. 50. Спектры флуоресценции (77К, $\lambda_{возб} = 266$ нм) комплексов $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ (**21**) (а) и $[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ (**23**) (б)

На рис. 51. представлены кинетические кривые комплексов **21** и **23** в поликристаллической фазе. Для обработки кинетических кривых использовали трёхэкспоненциальное приближение, которое наилучшим образом описывает экспериментальные кривые:

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}},$$

где доля излученных квантов в каждой экспоненте определяется произведением $A_i \tau_i$. Используя выражение для $I(t)$, были определены времена жизни возбуждённых состояний для комплексов **21** и **23** (табл. 19). Времена жизни люминесцирующего возбуждённого состояния комплекса **21** лежат в интервале 0.32–13.01 мс, причем основное характеристическое время жизни равно 13.01 мс (63.8% излученных квантов). Времена жизни возбуждённого состояния комплекса **23** находятся в интервале 1.30–17.29 мс, основное время жизни составляет 17.29 мс (56.8% излученных квантов). Неэкспоненциальный характер кинетики, скорее всего, определяется неоднородностью излучающих центров. Некоторые из них могут быть расположены на поверхности поликристаллов, другие локализованы в глубине кристаллов или находятся близко к различным дефектам.

Максимумы полос в спектрах эмиссии и времена жизни возбуждённых состояний для комплексов **21 и **23** в поликристаллической фазе при 77К. Кинетические кривые аппроксимированы в трёхэкспоненциальном приближении.**

Соединение	λ_{max} , нм	τ_1 , мс	$A_1\tau_1$	τ_2 , мс	$A_2\tau_2$	τ_3 , мс	$A_3\tau_3$
Et ₄ N[Gd(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₄] (21)	442, 476, 551, 578	1.52	31.7%	0.32	4.5%	13.01	63.8%
[Gd(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₃] (23)	467, 494, 533	1.30	3.4%	6.69	39.8%	17.29	56.8%

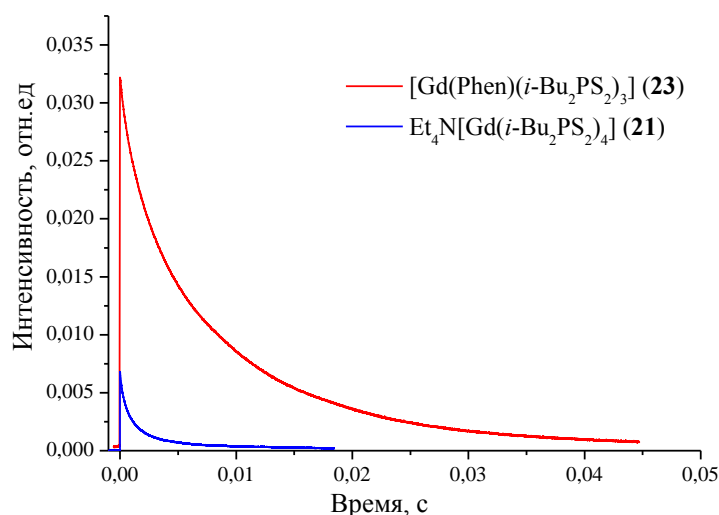


Рис. 51. Кинетические кривые ФЛ комплексов **21** и **23** в поликристаллической фазе при 77К. Регистрация проводилась при 470 нм (**21**) и 500 нм (**23**)

Зарегистрировать люминесценцию *тетраakis*-комплекса NH₄[Gd(C₄H₈NCS₂)₄] (**1**) не удалось, что, по-видимому, связано с низкой *I* ФЛ этого соединения. В спектре эмиссии комплекса [Gd(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] (**4**) при 77К наблюдается широкая полоса в области 490–750 нм с $\lambda_{max} = 574$ нм (рис. 52). Спектр эмиссии индивидуального Phen имеет полосу с $\lambda_{max} = 420$ нм, поэтому полосу с $\lambda_{max} = 574$ нм следует отнести к переходам энергии между колебательными подуровнями состояния T_1 и колебательными подуровнями состояния S_0 в ионе C₄H₈NCS₂⁻. Поскольку спектр эмиссии комплекса **4** не имеет хорошо разрешенной колебательной структуры, как это наблюдалось в случае комплекса **23**, то определить положение полосы, относящейся к 0–0-переходу ($T_1 \rightarrow S_0$) в ионе C₄H₈NCS₂⁻ возможно лишь приближённо. Полоса, соответствующая 0–0-переходу, находится в области 490–574 нм (интервал энергии 17400–20400 см⁻¹). Следовательно, энергия уровня T_1 иона C₄H₈NCS₂⁻ равна 18900±1500 см⁻¹. Эта величина близка к энергиям уровня T_1 дитиокарбаматных

лигандов ($19120\text{--}20877\text{ см}^{-1}$) в комплексах $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) и $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3]$, определённым в работе [10].

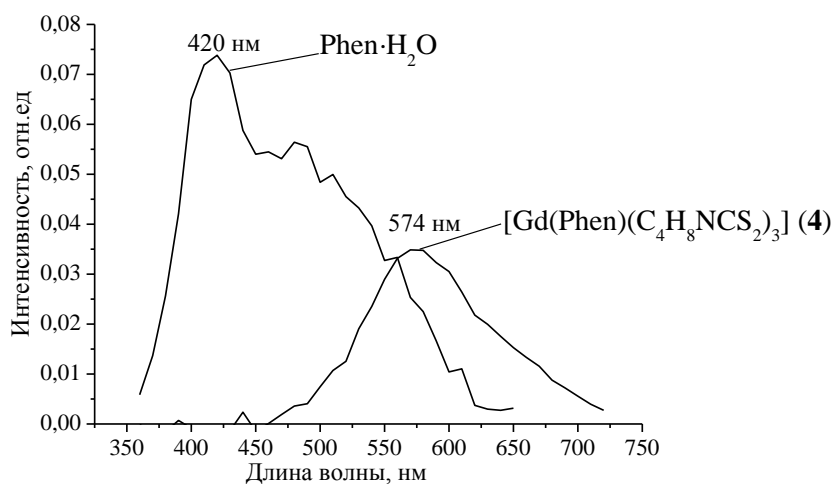


Рис. 52. Спектры фосфоресценции комплекса $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (4) и $\text{Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (77К, $\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$)

При воздействии УФ-излучения на твёрдые образцы комплексов $\text{Sm}(\text{III})$ наблюдается красное свечение [137, 138, 146–150]. Комплексы $\text{Sm}(\text{III})$ эффективно возбуждаются УФ-излучением в области 230–380 нм с $\lambda_{\text{max}} = 350\text{ нм}$ для комплекса **36**, $\lambda_{\text{max}} = 340\text{ нм}$ для комплексов **2, 8, 13, 16, 22, 25, 38**, с $\lambda_{\text{max}} = 330\text{ нм}$ для комплекса **37**, с $\lambda_{\text{max}} = 320\text{ нм}$ для комплексов **24, 29, 39**. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что наблюдается гипсохромное смещение полосы возбуждения комплексов $\text{Sm}(\text{III})$, содержащих $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы и 2,2'-Bipy (**24, 29**) ($\lambda_{\text{max}} = 320\text{ нм}$) по сравнению с полосой возбуждения комплексов $\text{Sm}(\text{III})$, содержащих $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы и Phen (**22, 25**) ($\lambda_{\text{max}} = 340\text{ нм}$). В случае других КС нет чётких тенденций смещения полос возбуждения.

В спектрах ФЛ всех изученных комплексов $\text{Sm}(\text{III})$ при 300 К зарегистрированы четыре полосы в видимой области спектра около 564, 600, 646 и 706 нм, относящиеся к переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ и $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ соответственно (рис. 49б, табл. 20) [137, 138, 146–150]. Из табл. 20 видно, что положения полос ФЛ для всех комплексов $\text{Sm}(\text{III})$ близки. В спектрах ФЛ дитиокарбаматных КС **2, 8, 16, 19** (кроме **13**), комплекса **36**, содержащего 6,6'-Biq и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы, и соединения **38**, не содержащего 1,1-дитиолатные лиганды, наибольшей I обладает полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 646\text{ нм}$. В спектрах ФЛ дитиофосфинатных КС **22, 24, 25, 29**, комплекса **37**, содержащего

$(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ -ионы и Phen, и комплекса **39**, не содержащего 1,1-дитиолатные лиганды, наибольшую I имеет полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ нм.

Т а б л и ц а 2 0

Положение и относительные интенсивности полос в спектрах ФЛ комплексов Sm(III)

Соединение	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	Соотношение I полос, соответствующих переходам I:II:III:IV*
	(I)	(II)	(III)	(IV)	
Положение полосы, нм					
[Sm(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (2)	565	601	646	706	21:71:100:8
[Sm(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] \cdot 0.5CH ₂ Cl ₂ (8)	564	601	647	705	20:85:100:12
Sm(Phen)(PhCH ₂ NHCS ₂) ₃ (13)	562	598	644	705	52:110:100:34
Sm(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (16)	564	600	644	706	28:71:100:13
Sm(Ph ₃ PO) ₂ (C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (19)	564	601	644	705	30:70:100:16
[Sm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₃] (22)	564	601	647	705	20:101:100:13
Sm(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₃ (24)	564	600	646	705	23:114:100:15
[Sm(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (25)	564	602	646	705	27:111:100:19
[Sm(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (29)	564	602	646	705	27:120:100:13
[Sm(6,6'-Biq)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₃] _n (36)	562	598	645	703	20:97:100:13
Sm(Phen)((<i>i</i> -PrO) ₂ PS ₂) ₃ (37)	564	600	646	707	22:101:100:11
[Sm(Phen) ₂ (NO ₃) ₃] (38)	563	596	648	710	40:94:100:8
[Sm(2,2'-Bipy) ₂ (NO ₃) ₃] (39)	564	598	650	707	47:140:100:8

*Примечание: за 100 принимали I полосы, отвечающей переходу III.

Для рассмотрения на качественном уровне влияния состава КС на I ФЛ проведено сравнение спектров ФЛ соединений Sm(III), содержащих три, два $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -иона и не содержащих 1,1-дитиолатные лиганды [149]. На рис. 53а представлены спектры ФЛ комплексов **22**, **25**, **38**. Видно, что наибольшей I ФЛ обладает комплекс **22**, в составе которого отсутствует ион NO₃⁻ (координационный узел SmN₂S₆). Второе место по I ФЛ занимают комплекс **38** (узел SmN₄O₆), в составе которого нет $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионов, и комплекс **25**, имеющий в своем составе три типа лигандов: Phen, NO₃⁻, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ (узел SmN₂O₂S₄). При рассмотрении спектров ФЛ комплексов **24**, **29**, **39**, содержащих 2,2'-Bipy, складывается другая ситуация (рис. 53б). Первое место по I ФЛ занимает соединение **39** (узел SmN₄O₆) в котором отсутствует 1,1-дитиолатный лиганд. На втором

месте находятся комплексы **24** (узел SmN_2S_6) и **29** (узел $\text{SmN}_2\text{O}_2\text{S}_4$), имеющие практически одинаковую I ФЛ [146].

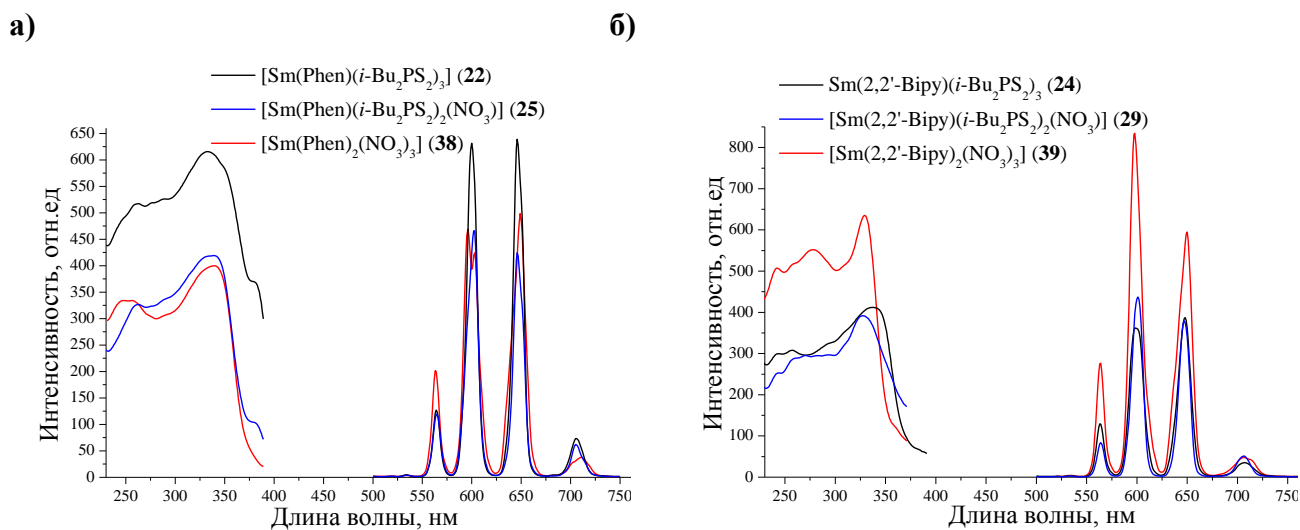


Рис. 53. Спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) комплексов **22**, **25**, **38**, содержащих Phen (а); спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм) комплексов **24**, **29**, **39**, содержащих 2,2'-Bipy (б)

На рис. 54 представлены спектры ФЛ комплексов $\text{Sm}(\text{III})$ с Phen и различными 1,1-дитиолатными лигандами: $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ - (**2**), $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ - (**22**), $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ -ионами (**37**) [149]. Интенсивность полос в спектрах ФЛ этих соединений изменяется в следующем порядке: **22** > **37** > **2**, т.е. наибольшей I ФЛ обладает комплекс $\text{Sm}(\text{III})$, содержащий $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы. Следовательно, диизобутилдитиофосфинатные лиганды, для которых величина энергии уровня T_1 ($E(T_1) = 22520 \text{ см}^{-1}$) близка к величине энергии уровня T_1 молекулы Phen ($E(T_1) = 21390 \text{ см}^{-1}$), наряду с гетероциклическим лигандом принимают участие в сенсбилизации иона Sm^{3+} . По-видимому, малая величина энергетической щели ΔE между энергией испускающего уровня иона Sm^{3+} ($E(^4G_{5/2}) \approx 17700 \text{ см}^{-1}$) и энергией триплетного уровня иона $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ ($E(T_1) = 18900 \pm 1500 \text{ см}^{-1}$) способствует обратному переносу энергии от металла к лиганду в комплексе **2**. Это приводит к более низкой I ФЛ комплекса **2** по сравнению с I ФЛ комплекса **22**, в котором величина энергетической щели ΔE между энергией испускающего уровня иона Sm^{3+} и энергией уровня T_1 иона $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ ($E(T_1) \approx 21390 \text{ см}^{-1}$) больше. Очевидно, что переход от функциональной группы CS_2 к группе PS_2 в составе 1,1-дитиолатных лигандах благоприятно влияет на I ФЛ [149].

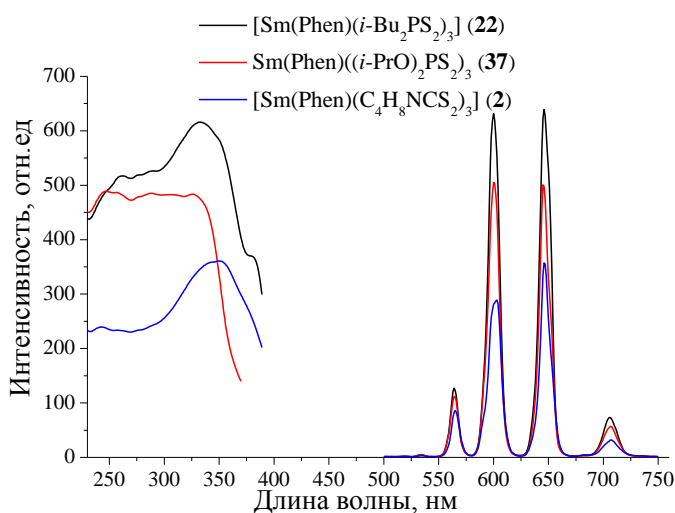


Рис. 54. Спектры возбуждения и ФЛ комплексов **2**, **22** ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) и **37** ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) с тремя типами 1,1-дитиолатных лигандов

Для рассмотрения влияния на I ФЛ типа N-гетероциклических лигандов, входящих в состав комплексов Sm(III), проведено сравнение спектров ФЛ для групп КС: 1) $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (**2**) и $[\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**8**) (рис. 55а); 2) $\text{Sm}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (L = Phen (**22**), 2,2'-Bipy (**24**), 6,6'-Biq (**36**)) (рис. 55б); 3) $[\text{Sm}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (L = Phen (**25**), 2,2'-Bipy (**29**)) (рис. 55в). Сравнение спектров показало, что наибольшей I ФЛ во всех случаях обладают комплексы Sm(III), содержащие молекулу Phen. Интенсивность полос в спектрах ФЛ дитиофосфинатных комплексов Sm(III), содержащих Phen, примерно в 2,5 раза больше I полос в спектрах ФЛ дитиофосфинатных комплексов Sm(III), содержащих 2,2'-Bipy и 6,6'-Biq. Интенсивность ФЛ координационного полимера **36**, содержащего молекулу 6,6'-Biq, примерно равна I ФЛ одноядерного комплекса **24**, включающего молекулу 2,2'-Bipy. В данном случае наличие дополнительных ароматических колец в 6,6'-Biq по сравнению с 2,2'-Bipy и полимерность комплекса **36** не привели к возрастанию I ФЛ комплекса **36**. Интенсивность полос в спектрах ФЛ дитиокарбаматных комплексов Sm(III), содержащих Phen, примерно в 1.5 раза больше I полос в спектрах ФЛ дитиокарбаматных комплексов Sm(III), содержащих 2,2'-Bipy. По-видимому, в этих КС основной вклад в сенсibilизацию ФЛ иона Sm^{3+} вносит N-гетероцикл, а значение энергии триплетного уровня ($E(T_1)$) N-гетероцикла играет решающую роль в эффективности сенсibilизации. Энергетическая щель (ΔE) между низшим излучающим уровнем иона Sm^{3+} ($E(^4G_{5/2}) \approx 17700 \text{ см}^{-1}$) и триплетным уровнем Phen ($E(T_1) \approx 22050 \text{ см}^{-1}$), равная 4350 см^{-1} , является более оптимальной по сравнению с

величиной ΔE между низшим излучающим уровнем иона Sm^{3+} и триплетным уровнем 2,2'-Bipy ($E(T_1) \approx 22750 \text{ см}^{-1}$), равной 5050 см^{-1} , что приводит к более интенсивной ФЛ комплексов Sm(III), содержащих Phen.

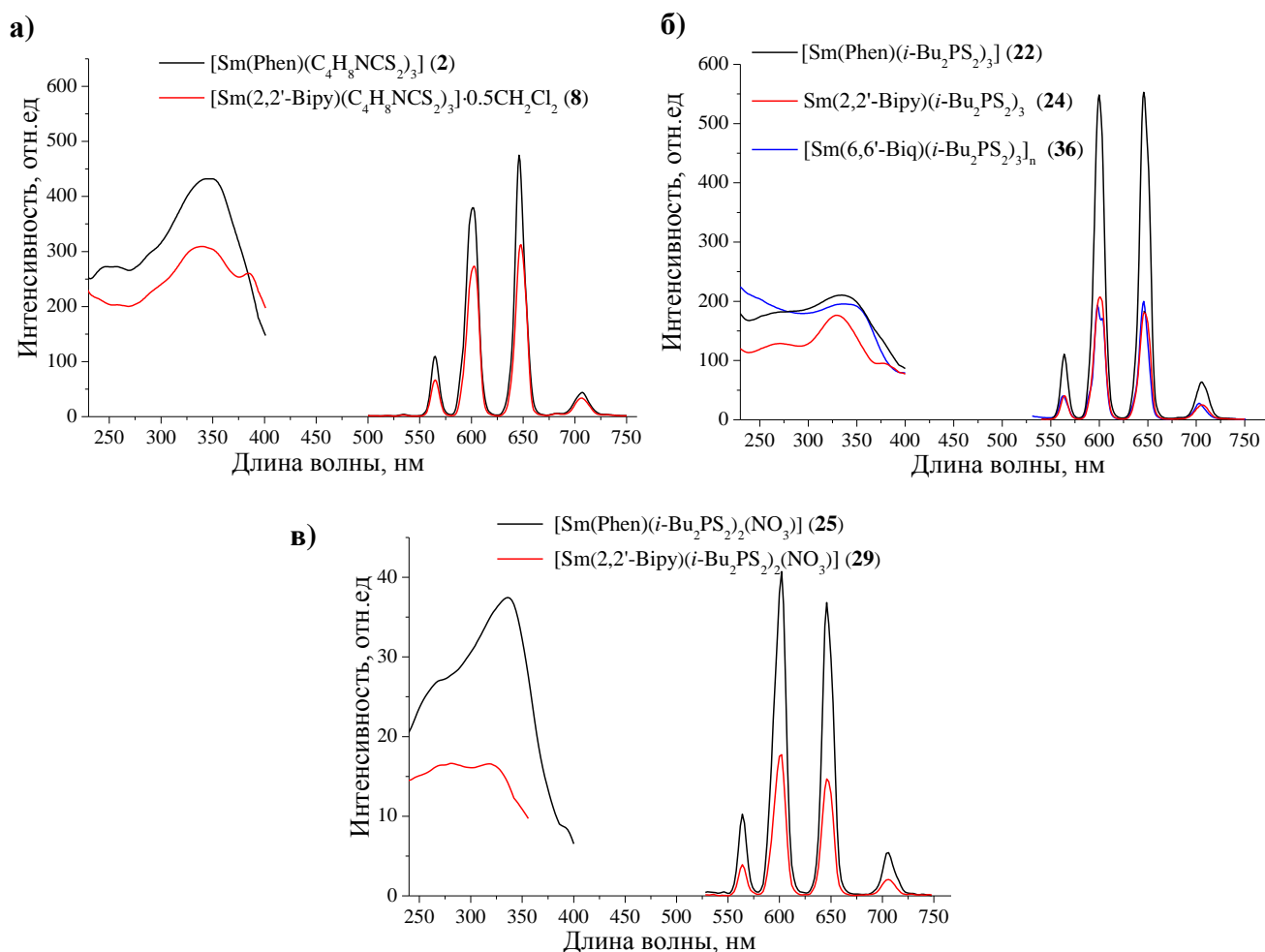


Рис. 55. Спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 340 \text{ нм}$) комплексов **2** и **8** (а); спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 340 \text{ нм}$) комплексов **22**, **24**, **36** (б); спектры возбуждения и ФЛ комплексов **25** ($\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$) и **29** ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$) (в)

При сравнении спектров ФЛ комплексов $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (**2**) и $\text{Sm}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3$ (**13**), содержащих различные дитиокарбаматные лиганды, обнаружено, что при замене гетероциклического фрагмента $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ на группу PhCH_2NH , имеющую бензольное ядро, приводит к значительному понижению I ФЛ в соединении **13** (рис. 56). Очевидно, что природа дитиокарбаматного лиганда существенно влияет на эффективность ФЛ разнолигандных комплексов Sm(III).

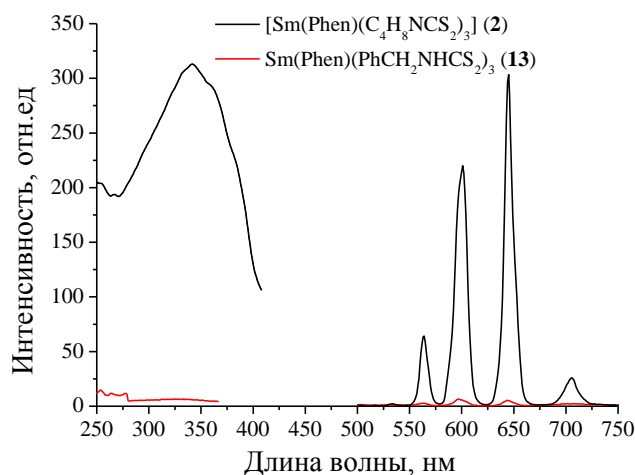


Рис. 56. Спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{возб} = 330$ нм) комплексов **2** и **13**

При воздействии на комплексы Tb(III) УФ-излучения наблюдается зеленое свечение. Комплексы эффективно возбуждаются в области 230–380 нм с $\lambda_{max} = 330$ нм для комплексов **5**, **15**, **26**, содержащих Phen, и с $\lambda_{max} = 314$, 315 и 320 нм для комплексов **10**, **18** и **30**, содержащих 2,2'-Виру или Ph₃PO. Следовательно, как и для комплексов Sm(III), происходит гипсохромное смещение полосы возбуждения комплексов Tb(III), содержащих 2,2'-Виру и Ph₃PO, по сравнению с полосой возбуждения комплексов Tb(III), содержащих Phen. В спектрах ФЛ комплексов **5**, **10**, **15**, **18**, **26**, **30** при 300К имеются 4 полосы в области 490, 545, 585, 622, отвечающие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ соответственно (рис. 49в, табл. 21). Наибольшую *I* ФЛ в спектрах всех комплексов Tb(III) имеет «зелёная» полоса с $\lambda_{max} \sim 545$ нм.

С целью исследования влияния N-гетероциклических лигандов, входящих в состав комплексов Tb(III), на *I* ФЛ проведено сравнение спектров ФЛ комплексов: 1) [Tb(L)(*i*-Bu₂PS₂)₂(NO₃)] (L = Phen (**26**), 2,2'-Виру (**30**)); 2) [Tb(Phen)(C₄H₈NCS₂)₃] (**5**) и [Tb(2,2'-Виру)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (**10**) (рис. 57) [146]. В спектрах ФЛ дитиофосфинатных комплексов **26** и **30** интенсивность всех полос практически одинаковы (рис. 57а). Это отличает комплексы Tb(III) от аналогичных дитиофосфинатных комплексов Sm(III), в которых *I* полос в спектрах ФЛ комплексов, содержащих Phen, примерно в 2,5 раза выше *I* полос в спектрах ФЛ комплексов, содержащих 2,2'-Виру. Величины ΔE между энергией испускающего уровня иона Tb³⁺ ($E(^5D_4) \approx 20500$ см⁻¹) и энергией уровня T₁ Phen ($E(T_1) \sim 22050$ см⁻¹) и 2,2'-Виру ($E(T_1) \approx 22750$ см⁻¹), равные 1550 и 2250 см⁻¹ соответственно, намного меньше величины ΔE

Положение и относительные интенсивности полос в спектрах ФЛ комплексов Tb(III)

Соединение	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (I)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (II)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (III)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (IV)	Соотношение I ФЛ полос, соответствующих переходам I:II:III:IV*
	Положение полосы, нм				
[Tb(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (5)	490	546	585	621	34:100:9:7
[Tb(2,2'-Bipy)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃]·0.5CH ₂ Cl ₂ (10)	489	544	585	621	64:100:20:12
Tb(Phen)(PhCH ₂ NHCS ₂) ₃ ·CH ₂ Cl ₂ (15)	489	544	583	620	35:100:13:9
Tb(Ph ₃ PO)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃ (18)	490	544	585	620	37:100:8:6
[Tb(Phen)(i-Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (26)	490	545	584	622	34:100:12:9
[Tb(2,2'-Bipy)(i-Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (30)	490	545	584	622	35:100:12:7

*Примечание: за 100 принимали I полосы, отвечающей переходу II.

между энергией испускающего уровня иона Sm³⁺ и энергией уровней T₁ Phen и 2,2'-Bipy (4350 см⁻¹ и 5050 см⁻¹ и соответственно). Вероятно, небольшие величины ΔE для комплексов Tb(III), содержащих Phen или 2,2'-Bipy, делают возможным эффективный перенос энергии от этих гетероциклических лигандов к иону Tb³⁺.

Полосы в спектре ФЛ пирролидиндитиокарбаматного комплекса **5**, содержащего Phen, примерно в 10 раз больше I соответствующих полос в спектре ФЛ комплекса **10**, содержащего 2,2'-Bipy. Вероятно, это связано с наличием в соединении **10** сольватной молекулы CH₂Cl₂, частично акцептирующей энергию возбуждения, что приводит к низкой I ФЛ комплекса **10**. Комплекс **18**, имеющий лиганд Ph₃PO (донорный атом O), обладает значительно более яркой ФЛ по сравнению с комплексами **5**, **10**, содержащими N-гетероциклы (рис. 57б).

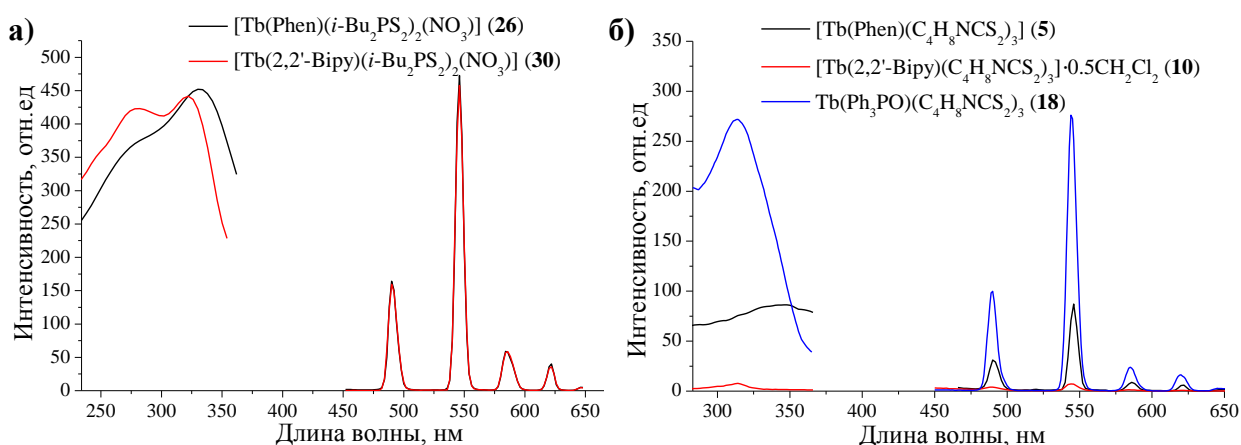


Рис. 57. Спектры возбуждения и ФЛ комплексов **26**, **30** ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (**26**) и 320 нм (**30**)) (а); спектры возбуждения и ФЛ комплексов **5**, **10**, **18** ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (**5**), 314 нм (**10**) и 315 нм (**18**)) (б)

Для оценки влияния природы дитиокарбаматного лиганда, входящего в состав КС на I ФЛ, были сравнены спектры комплексов $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (**5**) и $\text{Tb}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**), содержащих различные дитиокарбаматные лиганды. Комплекс **15**, содержащий ионы $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$, которые имеют ароматическое кольцо, обладает более яркой ФЛ по сравнению с комплексом **5**, содержащим ионы $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ (рис. 58). Интересно, что в случае комплексов $\text{Sm}(\text{III})$ **2** и **13** аналогичного состава наблюдалась обратная ситуация.

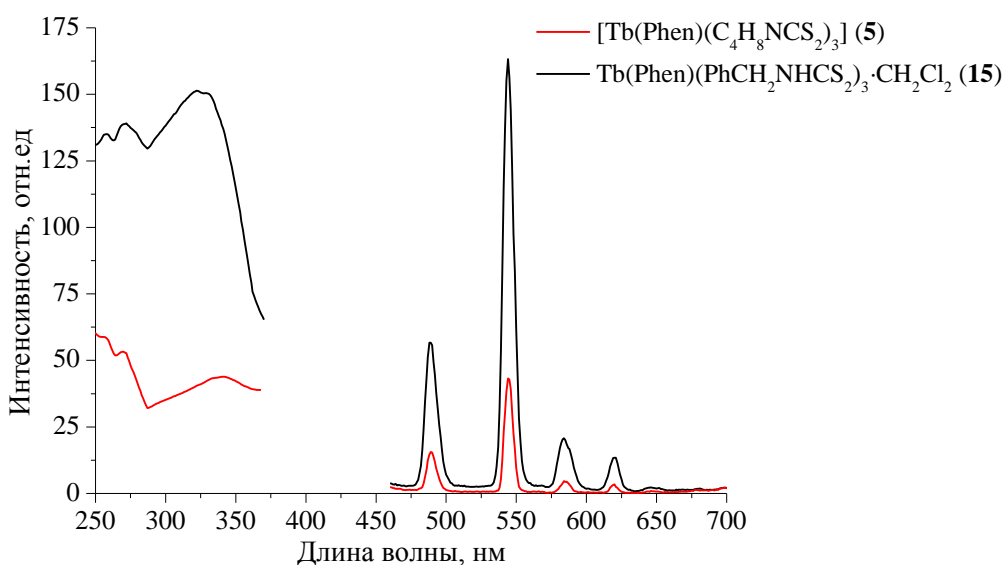


Рис. 58. Спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) комплексов **5** и **15**

При воздействии УФ-излучения на комплексы $\text{Dy}(\text{III})$ наблюдается белое свечение [137, 146]. Комплексы $\text{Dy}(\text{III})$ возбуждаются в области 240–360 нм. В спектрах возбуждения КС наблюдаются два максимума с $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 270$ нм для комплекса **27**, с $\lambda_{\text{max}} = 320$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 290$ нм для комплекса **31** (рис. 59). Полоса ($\lambda_{\text{max}} = 320$ нм) в спектре возбуждения комплекса $\text{Dy}(\text{III})$, содержащего 2,2'-Виру, смещена в высокочастотную область спектра по сравнению с полосой ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм) в спектрах возбуждения комплексов $\text{Dy}(\text{III})$, содержащих Phen. В спектрах ФЛ комплексов **27** и **31** наблюдаются четыре полосы при 425, 482, 575, 663 нм, относящиеся к переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ соответственно (рис. 49г, табл. 22). В спектре ФЛ комплекса **6** имеется лишь полоса слабой I при 573 нм, относящаяся к переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (рис. 59). Наибольшей I в спектрах соединений **27** и **31** обладает «белая» полоса с $\lambda_{\text{max}} = 575$ нм [137, 146].

Положение и относительные интенсивности полос в спектрах ФЛ комплексов Dy(III)

Соединение	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (I)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (II)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (III)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (IV)	Соотношение I полос, соответствующих переходам I:II:III:IV*
	Положение полосы, нм				
[Dy(Phen)(C ₄ H ₈ NCS ₂) ₃] (6)	—	—	573	—	—
[Dy(Phen)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (27)	425	482	575	663	3:20:100:2
[Dy(2,2'-Bipy)(<i>i</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂ (NO ₃)] (31)	425	482	575	663	6:75:100:3

*Примечание: за 100 принимали I полосы, отвечающей переходу III.

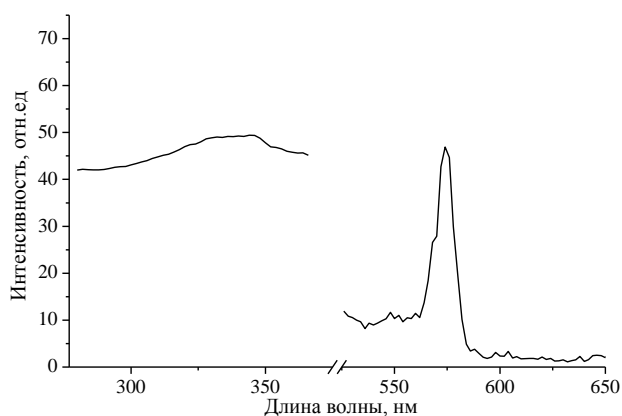


Рис. 59. Спектры возбуждения и ФЛ комплекса **6** ($\lambda_{возб} = 330$ нм)

Обнаружить ФЛ комплекса [Dy(2,2'-Bipy)(C₄H₈NCS₂)₃]·0.5CH₂Cl₂ (**11**) не удалось [138]. Можно предположить, что малая величина энергетической щели ΔE между энергией испускающего уровня иона Dy³⁺ ($E({}^4F_{9/2}) \approx 21000$ см⁻¹) и энергией уровня T_1 2,2'-Bipy ($E(T_1) \approx 22750$ см⁻¹), равная 1750 см⁻¹, приводит к слабой люминесценции комплекса **11**, т.к. возникает вероятность обратного переноса энергии от металла к лиганду. Кроме того, возможно тушение ФЛ посредством акцептирования энергии нефлуоресцирующими сольватными молекулами CH₂Cl₂, входящими в состав соединения **11**.

При рассмотрении спектров ФЛ комплексов Dy(III) **27** и **31** обнаружено, что I полос комплекса **27**, имеющего в своем составе Phen, в 2 раза меньше по сравнению с I полос комплекса **31**, содержащего 2,2'-Bipy. Эти данные отличаются от ситуации в случае аналогичных комплексов Sm(III) и Tb(III) (рис. 60) [146]. Низкая сенсibiliзирующая способность Phen в комплексе **27** объясняется близостью энергии

испускающего уровня иона Dy^{3+} ($E(^4F_{9/2}) \approx 21000 \text{ см}^{-1}$) и энергии уровня T_1 Phen ($E(T_1) \approx 22050 \text{ см}^{-1}$) (величина энергетической щели $\Delta E \approx 1050 \text{ см}^{-1}$), способствующая обратному переносу энергии с акцептора (Dy^{3+}) на донор (Phen). Величина энергетической щели между $E(^4F_{9/2})$ иона Dy^{3+} и $E(T_1)$ молекулы 2,2'-Bipy ($\Delta E \approx 1750 \text{ см}^{-1}$) значительно больше энергетической щели между $E(^4F_{9/2})$ иона Dy^{3+} и $E(T_1)$ молекулы Phen, что, по-видимому, ограничивает обратный перенос энергии с металла на лиганд и приводит к более эффективной сенсбилизации молекулой 2,2'-Bipy флуоресценции иона Dy^{3+} в комплексе **31** [146].

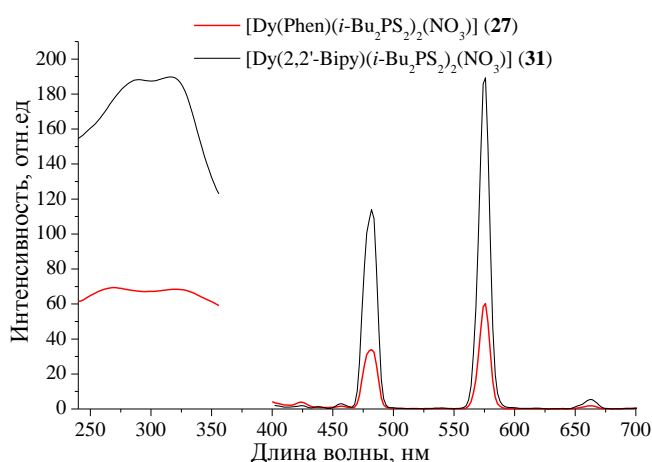


Рис. 60. Спектры возбуждения и ФЛ комплексов **27** ($\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$) и **31** ($\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$)

При действии УФ-излучения на комплексы Eu(III) с дитиокарбаматными лигандами **3** и **14** наблюдается красное свечение [137, 138]. В спектре возбуждения этих КС имеется широкая полоса в области 280–360 нм. Спектры ФЛ комплексов **3** и **14** содержат две полосы с $\lambda_{\text{max}} = 593$ и 616 нм, отвечающие переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ соответственно (рис. 49д). Интенсивность «красной» полосы с $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ нм}$ примерно в 5 и 3 раза больше I полосы с $\lambda_{\text{max}} = 593 \text{ нм}$ для комплексов **3** и **14** соответственно.

При анализе влияния природы дитиокарбаматного лиганда на I ФЛ комплексов Eu(III) обнаружено, что комплекс **3**, имеющий пирролидиновый фрагмент $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$, проявляет более интенсивную ФЛ по сравнению с комплексом **14**, содержащим бензильный фрагмент (рис. 61). Подобная тенденция наблюдалась для аналогичных комплексов Sm(III).

Дитиокарбаматные комплексы Eu(III) **9** и **17**, содержащие 2,2'-Bipy и Ph_3PO соответственно, не проявляют ФЛ. Разницы энергий ΔE низшего излучающего уровня иона Eu^{3+} ($E(^5D_0) \approx 17300 \text{ см}^{-1}$) и триплетных уровней 2,2'-Bipy ($E(T_1) \approx 22750 \text{ см}^{-1}$) и Ph_3PO

$(E(T_1) \approx 26270 \text{ см}^{-1}$ [159], равные 5450 см^{-1} и 8970 см^{-1} , соответственно, оказываются слишком велики для эффективного переноса энергии с 2,2'-Виру и Ph_3PO на ион Eu^{3+} .

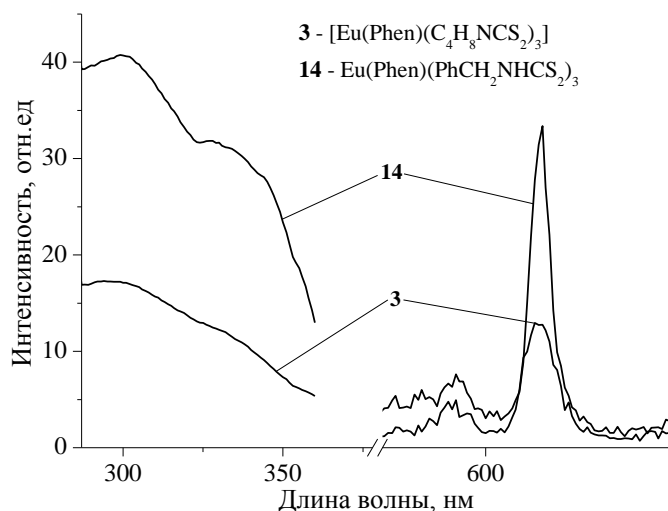


Рис. 61. Спектры возбуждения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$) комплексов **3** и **14**

При действии УФ-излучения комплексы $\text{Tm}(\text{III})$ **28** и **32** проявляют слабую ФЛ в видимой области спектра [147]. В спектре ФЛ комплекса **28** имеется полоса при 477 нм, соответствующая переходу ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ в ионе Tm^{3+} (рис. 49е, 62). В спектре ФЛ

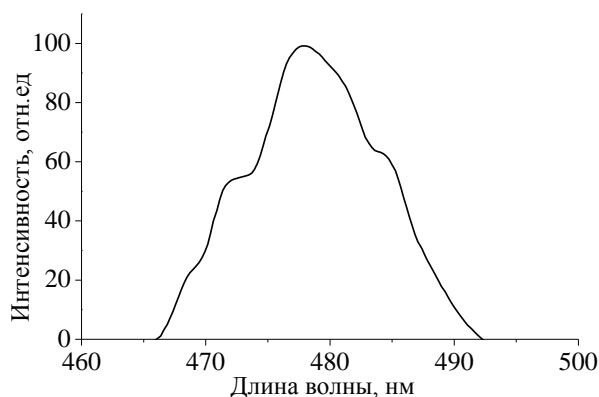


Рис. 62. Спектр ФЛ комплекса **28** ($\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$)

комплекса **32** аналогичная полоса меньшей I наблюдается при 478 нм. Спектр ФЛ комплекса **28** при 649 нм содержит полосу низкой I , соответствующую переходу ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ в ионе Tm^{3+} .

Ранее авторы [11] обнаружили более высокую I ФЛ комплексов ионов Sm^{3+} в ряду комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ по сравнению с I ФЛ комплексов ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} . При рассмотрении влияния природы лантанида на I ФЛ синтезированных в настоящей работе соединений найдено, что для комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) интенсивность ФЛ убывает в ряду $I(\text{Sm}^{3+}) > I(\text{Tb}^{3+}) \gg I(\text{Eu}^{3+})$

$\sim I(\text{Dy}^{3+})$, комплекс иона Tm^{3+} не обладает ФЛ (рис. 63) [137]. Аналогичный характер изменения I ФЛ наблюдается и для комплексов $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) (рис. 64), в котором комплекс иона Sm^{3+} обладает наибольшей I ФЛ, а комплексы ионов Eu^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+} вообще не люминесцируют [138].

Эта тенденция изменения I ФЛ в найденных рядах отличается от наблюдающейся для КС $\text{Ln}(\text{III})$ с N- и O-содержащими лигандами, для которых наилучшими эмиттерами являются соединения ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Вероятно, это связано с тем, что испускающие уровни ионов Tb^{3+} ($E(^5D_4) \approx 20500 \text{ см}^{-1}$), Dy^{3+} ($E(^4F_{9/2}) \approx 21000 \text{ см}^{-1}$) и Tm^{3+} ($E(^1G_4) \approx 21200 \text{ см}^{-1}$) находятся выше по энергии, чем уровень T_1 иона $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ ($E(T_1) = 18900 \pm 1500 \text{ см}^{-1}$). Это приводит к тому, что ион $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ не способен принимать участие в сенсбилизации ФЛ ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+} . В то же

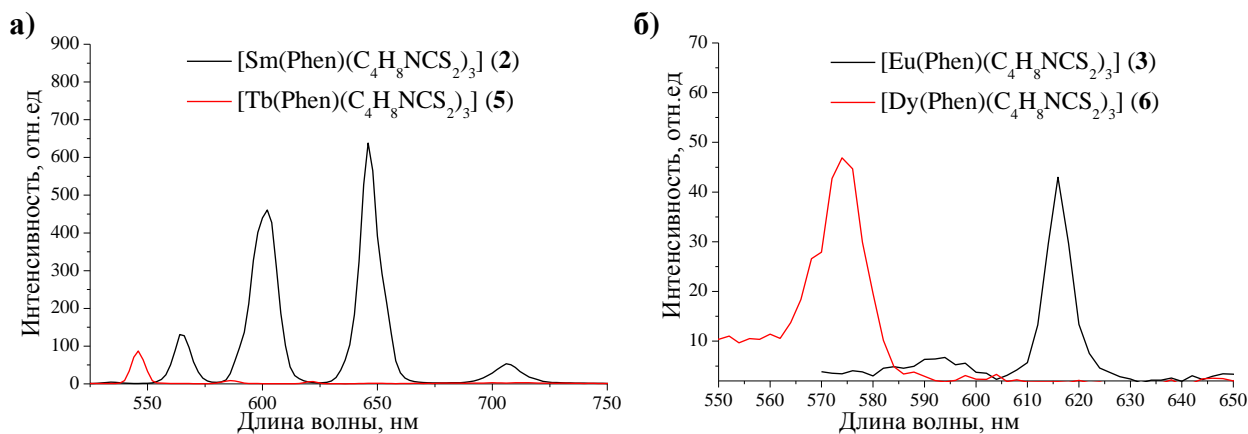


Рис. 63. Спектры ФЛ комплексов **2** и **5** ($\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$) (а); спектры ФЛ комплексов **3** и **6** ($\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$) (б)

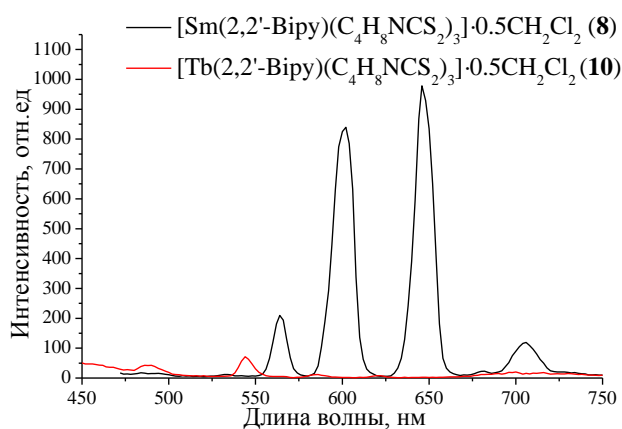


Рис. 64. Спектры ФЛ соединений **8** ($\lambda_{\text{возб}} = 340 \text{ нм}$) и **10** ($\lambda_{\text{возб}} = 314 \text{ нм}$)

время, испускающий уровень иона Sm^{3+} ($E(^4G_{5/2}) \approx 17700 \text{ см}^{-1}$) находится ниже по энергии, чем уровень T_1 иона $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, что делает возможным перенос энергии от иона $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ к иону Sm^{3+} . Низкую I ФЛ комплекса Eu^{3+} связывают с возможностью переноса заряда дитиокарбаматный лиганд $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [10, 11]. Известно, что дитиолатные лиганды обладают восстановительными свойствами, которые коррелируют с энергиями верхних заполненных МО этих лигандов, соответствующих “неподеленным парам” $3p$ -электронов атомов S [34].

Замена гетероциклического фрагмента $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ (в $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ -ионе) на фрагмент PhCH_2NH (в ионе $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$), имеющий ароматическое кольцо, приводит к иной тенденции изменения I ФЛ для комплексов $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3$. Интенсивность ФЛ этих КС уменьшается в ряду: $I(\text{Tb}^{3+}) > I(\text{Sm}^{3+}) > I(\text{Eu}^{3+})$ (рис. 65а).

При замене бидентатного лиганда Phен на монодентатный лиганд Ph_3PO (донорный атом O), приводящей к изменению типа координационного полиэдра (OS_6 вместо N_2S_6), обнаружено, что I ФЛ комплекса $\text{Tb}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (**18**) больше, чем I ФЛ аналогичного комплекса иона Sm^{3+} **16**, а комплекс иона Eu^{3+} **17** не люминесцирует (рис. 65б). Вероятно, это связано с тем, что величины ΔE между энергией уровня T_1 Ph_3PO ($E(T_1) \approx 26270 \text{ см}^{-1}$) [160] и энергией испускающим уровня иона Sm^{3+} ($E(^4G_{5/2}) \approx 17700 \text{ см}^{-1}$), равная 8570 см^{-1} , намного больше величины ΔE между энергией T_1 Ph_3PO и энергией испускающего уровня иона Tb^{3+} ($E(^5D_4) \approx 20500 \text{ см}^{-1}$), равной 5770 см^{-1} . Это приводит к более низкой эффективности сенсбилизации молекулами Ph_3PO ионов Sm^{3+} по сравнению с ионами Tb^{3+} . Низкую I ФЛ комплексов Eu^{3+} связывают с возможностью переноса заряда дитиокарбаматный лиганд $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [10, 11].

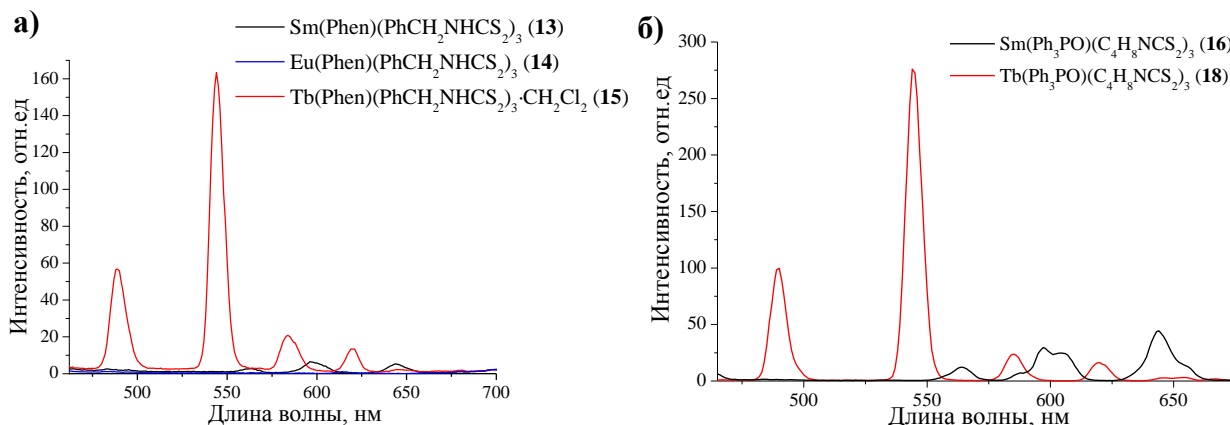


Рис. 65. Спектры ФЛ соединений **13**, **14**, **15** ($\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$) (а); спектры ФЛ соединений **16** ($\lambda_{\text{возб}} = 340 \text{ нм}$) и **18** ($\lambda_{\text{возб}} = 315 \text{ нм}$) (б)

Интенсивность ФЛ дитиофосфинатных комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$) изменяется в ряду $I(\text{Tb}^{3+}) \gg I(\text{Sm}^{3+}) \sim I(\text{Dy}^{3+})$ (рис. 66) [146]. Можно предположить, что окружение иона Ln^{3+} в этих КС, содержащих три типа лигандов, наиболее благоприятно для проявления эффективной ФЛ иона Tb^{3+} по сравнению с ионами Sm^{3+} и Dy^{3+} . Для комплексов $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$) наблюдается аналогичная ситуация [146].

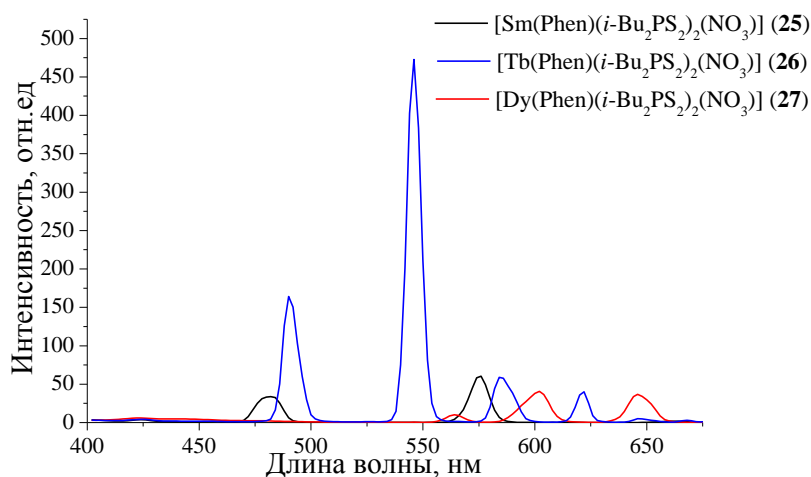


Рис. 66. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) комплексов 25–27

ФЛ комплексов 33, 34, 35, содержащих 4,4'-Bipy и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы, обнаружить не удалось. По-видимому, величина энергетической щели между энергией уровня T_1 4,4'-Bipy и энергией испускающего уровня иона лантанида неблагоприятна для проявления ФЛ.

В последнее время пристальное внимание обращено на получение и исследование ФЛ систем на основе комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$, синтез которых позволяет решить ряд задач, возникающих при создании люминесцентных материалов. Поскольку энергия основного возбуждённого уровня 5D_4 иона Tb^{3+} больше энергии соответствующего уровня 5D_0 иона Eu^{3+} , возможен перенос энергии от иона Tb^{3+} к иону Eu^{3+} (рис. 67). В результате I ФЛ комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ в системе возрастает по сравнению с I ФЛ индивидуального комплекса $\text{Eu}(\text{III})$. Очень важно, что при изменении соотношения содержания $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ цвет ФЛ системы может меняться.

К настоящему времени получено значительное число систем КС различного типа, содержащих N- и O-донорные органические лиганды, в которых обнаружен перенос энергии $\text{Tb}(\text{III}) \rightarrow \text{Eu}(\text{III})$ [161–169]. ФЛ систем на основе комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с S-содержащими лигандами ранее не изучалась.

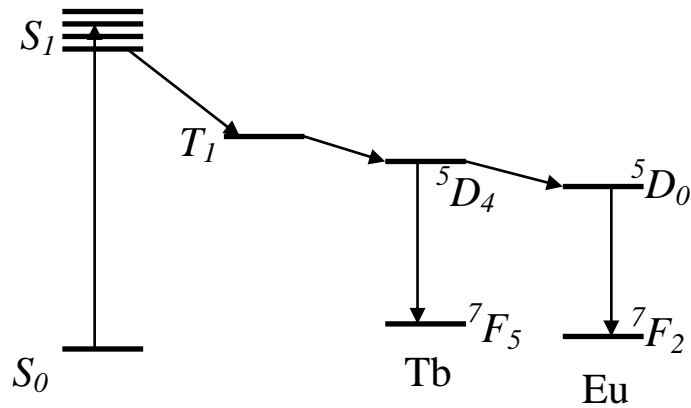


Рис. 67. Возможный механизм переноса энергии от иона Tb^{3+} к иону Eu^{3+} [161]

Исследована ФЛ шести твёрдых фаз двойной системы $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]-[Tb(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ с различным относительным содержанием комплексов $Eu(III)$ и $Tb(III)$. По нашим данным, при использовании описанной методики регистрации спектров ФЛ комплекс $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$, выделенный в виде мелкокристаллической твёрдой фазы (без перекристаллизации продукта синтеза), не обладает ФЛ, в отличие от крупнокристаллического комплекса, полученного авторами [8] в результате перекристаллизации продукта синтеза. Обнаружено, что в спектрах ФЛ полученных твёрдых фаз системы помимо четырех полос, соответствующих энергетическим переходам в ионе Tb^{3+} при 490 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$),

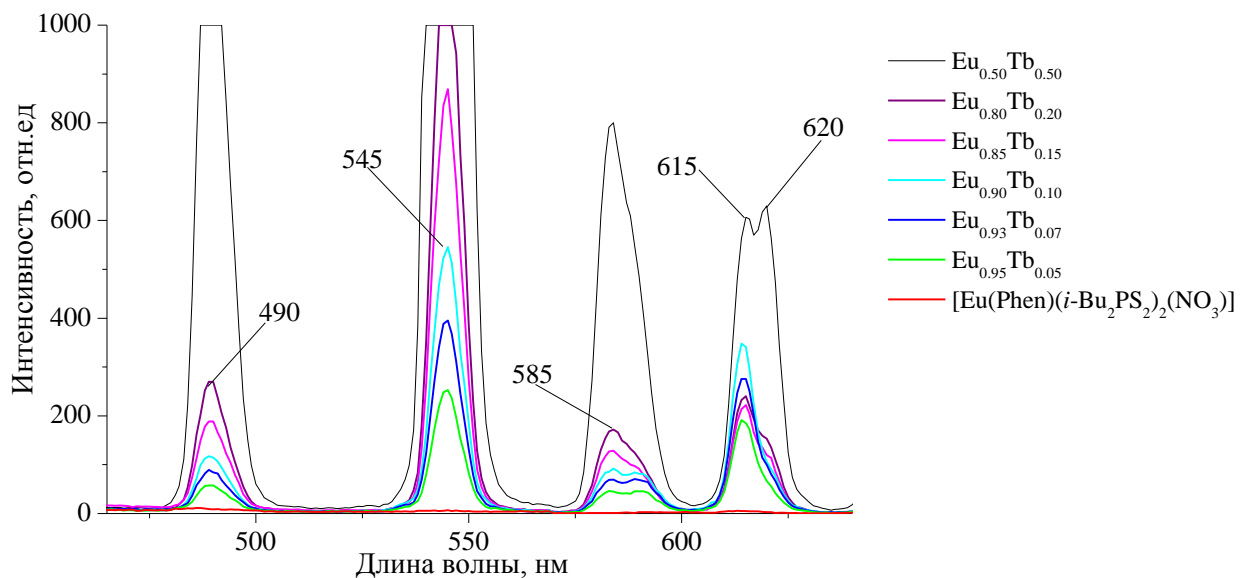


Рис. 68. Спектры ФЛ комплекса $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ и твёрдых фаз двойной системы $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]-[Tb(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ ($Eu_{0.50}Tb_{0.50}$, $Eu_{0.80}Tb_{0.20}$, $Eu_{0.85}Tb_{0.15}$, $Eu_{0.90}Tb_{0.10}$, $Eu_{0.93}Tb_{0.07}$ и $Eu_{0.95}Tb_{0.05}$) ($\lambda_{exc} = 330$ нм)

545 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 585 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$), 620 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) нм, появляется полоса при 615 нм, соответствующая переходу энергии в ионе Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (рис. 68). В отличие от спектра ФЛ фазы **Eu_{0.50}Tb_{0.50}** спектр ФЛ механической смеси комплексов $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ и $[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ в соотношении 1:1 имеет только полосы, относящиеся к переходам в ионе Tb^{3+} . Это подтверждает предположение, что твёрдая фаза **Eu_{0.50}Tb_{0.50}** является твёрдым раствором (с. 89). По-видимому в двойной системе $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ – $[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ имеет место переход энергии $\text{Tb}(\text{III}) \rightarrow \text{Eu}(\text{III})$, что позволяет зарегистрировать в системе ФЛ иона Eu^{3+} , которая в мелкокристаллическом индивидуальном комплексе $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ не наблюдается.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 29 новых комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm) с 1,1-дитиолатными лигандами. В число этих соединений входят *тетраakis*-комплексы $\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$ и $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$, 19 разнолигандных комплексов с двумя типами лигандов: 1,1-дитиолатные лиганды (ионы $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$) и N-гетероциклы (Phen, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy, 6,6'-Biq) или Ph_3PO , а также 8 комплексов с тремя типами лигандов состава $[\text{Ln}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy).

2. Методом РСА определены кристаллические структуры 8 соединений – представителей основных групп комплексов. Установлено, что все комплексы одноядерные, кроме 1D-полимера $[\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ – первого примера координационного полимера для соединений Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами. В комплексах с 1,1-дитиолатными лигандами атомы Ln имеют КЧ = 8. Лиганды $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, NO_3^- и Phen, 2,2'-Bipy – бидентатно-циклические, 6,6'-бихинолин – бидентатно-мостиковый лиганд. На основе данных РСА, РФА и ИК-спектроскопии найдены 6 рядов изоструктурных комплексов.

3. Магнетохимическим методом показано, что при 300К комплексы являются парамагнетиками. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в интервале температур 2–300К характерны для комплексов ионов Ln^{3+} . Установлено, что комплексы $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (Ln = Tb, Dy, Tm) при 2К переходят в магнитно-упорядоченное состояние.

4. Из спектров фосфоресценции твёрдых фаз комплексов Gd(III) при 77К найдены величины энергий триплетных уровней ионов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, равные 18900 и 22520 cm^{-1} соответственно.

5. С помощью метода люминесцентной спектроскопии найдено, что большинство синтезированных комплексов в твёрдой фазе при 300К обладает ФЛ в видимой области спектра. Установлено:

- замена группы CS_2 на PS_2 в комплексах $\text{Sm}(\text{Phen})\text{A}_3$ (A = $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$) приводит к возрастанию интенсивности ФЛ;

- в ряду комплексов $[\text{Ln}(\text{L})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$; $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) наибольшую интенсивность ФЛ проявляют комплексы $\text{Sm}(\text{III})$;
 - в ряду соединений $[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$, $[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$, $[\text{Sm}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ наибольшей интенсивностью ФЛ обладает комплекс, в котором отсутствует лиганд NO_3^- ;
 - в комплексах $[\text{Ln}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ ($\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) Phen проявляет бóльшую сенсibiliзирующую способность по отношению к $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Tm}(\text{III})$, чем $2,2'\text{-Bipy}$; для комплексов $\text{Dy}(\text{III})$ наиболее эффективным сенсibiliзатором ФЛ является $2,2'\text{-Bipy}$, а для соединения $\text{Tb}(\text{III})$ сенсibiliзирующая способность Phen и $2,2'\text{-Bipy}$ примерно одинакова.
6. При исследовании твёрдых фаз системы $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ – $[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ зарегистрирована флуоресценция иона Eu^{3+} , которая в мелкокристаллическом комплексе $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ не наблюдается. Это свидетельствует о переносе энергии от $\text{Tb}(\text{III})$ к $\text{Eu}(\text{III})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования существенно расширена группа комплексов Ln(III), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или Ph₃PO, а также получен значительный массив данных о строении синтезированных соединений. Впервые исследованы магнитные свойства комплексов Ln(III) с S-содержащими лигандами в широком интервале температур. В заметной степени развита область знаний, связанная с фотолюминесцентными свойствами комплексов лантанидов с органическими лигандами, установлены зависимости интенсивности ФЛ от состава и строения полученных комплексов.

Полученные данные имеют как фундаментальную значимость для специалистов в области координационной химии в качестве справочного материала, так и практическую, связанную с вероятностью применения комплексов лантанидов, содержащих 1,1-дитиолатные лиганды, в качестве люминесцентных материалов.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о целесообразности дальнейшего изучения этой группы комплексов. Перспективен синтез, а также изучение строения и свойств новых координационных соединений лантанидов, содержащих другие 1,1-дитиолатные лиганды и новые типы N- и O-донорных флуорофоров. В дальнейшем рекомендуется провести исследования, связанные с получением количественных данных по фотолюминесценции (измерение квантовых выходов, времён жизни возбуждённых состояний и т.д.), а также с оценкой возможности прикладного применения полученных комплексов в качестве люминесцирующих материалов. Кроме того, интересно детальное исследование магнитных свойств комплексов Ln(III) с S-содержащими лигандами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The rare earth elements: fundamentals and applications. Wiley and sons, ed. Atwood D.A. – 2012. – 606 pp.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193-1215.
3. Katkova M.A., Bochkarev M.N. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. N 29. – P. 6599-6612.
4. De Sa G.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 196. N 1. – P. 165-195.
5. Конник О.В., Шульгин В.Ф., Бекирова З.З., Доброхотова Ж.В., Ефимов Н.Н., Александров Г.Г., Еременко И.Л., Новоторцев В.М. Координационные соединения диспрозия(III) с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она // Журн. неорг. химии – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 1481-1487.
6. Dahiya K.K., Kaushik N.K. Studies on lanthanide(III) hexamethyldithiocarbamate complexes // Indian J. Chem. – 1988. – V. 27A. – P. 449-450.
7. Kobayashi T., Naruke H., Yamase T. Photoluminescence and molecular structure of tetrakis(N,N-dimethyldithiocarbamato)europate(III) // Chem. Lett. – 1997. – V. 26. N 9. – P. 907-908.
8. Варанд В.Л., Усков Е.М., Корольков И.В., Ларионов С.В. Синтез и люминесцентные свойства комплексов $\text{EuL}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ (L = Phen, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy) // Журн. общей химии. – 2009. – Т. 79, вып. 2. – С. 240-243.
9. Ларионов С.В., Варанд В.Л., Клевцова Р.Ф., Леонова Т.Г., Глинская Л.А., Усков Е.М. Синтез разнолигандного комплекса $\text{Nd}(\text{Phen})\{(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2(\text{NO}_3)$, кристаллическая структура $[\text{Nd}(\text{Phen})\{(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_3]$ и люминесцентные свойства этих соединений // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 12. – С. 944-950.
10. Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S. Brito H.F., Simas A.M., De Sa G.F. Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. N 7. – P. 2510-2516.
11. Regulacio M.D., Publico M.H., Vasquez J.A., Myars P.N., Gentry S., Prushan M., Tam-Chang S.-W., Stoll S.L. Luminescence of Ln(III) dithiocarbamate complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. N 5. – P. 1512-1523.

12. Ranjan S., Lin S.-Y., Hwang K.-C., Chi Y., Chi Y., Ching W.-L., Liu C.-S., Tao Y.-T., Chien C.-H., Peng S.-M., Lee G.-H. Realizing green phosphorescent light-emitting materials from rhenium(I) pyrazolato diimine // *Inorg. Chem.*–2003. – V. 42. N 4. – P. 1248-1255.
13. Carlson B., Phelan G.D., Kaminsky W., Dalton L., Jiang X., Liu S., Jen A. K.-Y. Divalent osmium complexes: synthesis, characterization, strong red phosphorescence, and electrophosphorescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. N 47. – P. 14162-14172.
14. You Y., Park S.Y. Phosphorescent iridium(III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control // *Dalton Trans.* – 2009. – V. 38. N 8. – P. 1267-1282.
15. Kavitha J., Chang S.-Y., Chi Y., Yu J.-K., Hu Y.-H., Chou P.-T., Peng S.-M., Lee G.-H., Tao Y.-T., Chien C.-H., Carty A.J. In search of high-performance platinum(II) phosphorescent materials for the fabrication of red electroluminescent devices // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15. N 2. – P. 223-229.
16. Zhu Y., Gu C., Tang S., Fei T., Gu X., Wang H., Wang Z., Wang F., Lu D., Ma Y. A new kind of peripheral carbazole substituted ruthenium(II) complexes for electrochemical deposition organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. N 23. – P. 3941-3949.
17. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // *J. Phys. Chem.* – 1962. – V. 66. N 12. – P. 2493-2499.
18. Crosby G.A., Whan R.E., Alire R.M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state // *J. Chem. Phys.* – 1961.– V. 34, N 3. – P. 743–748.
19. Bünzli J.-C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – V. 39. N 1. – P. 53-61.
20. Zheng Y.X., Liang J.L., Lin Q., Yu Y., Meng Q., Zhou Y., Wang S., Wang H., Zhang H. A comparative study on the electroluminescence properties of some terbium β -diketonate complexes // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. N 10. – P. 2615-2619.
21. Kido J., Nagai K., Ohashi Y. Electroluminescence in a terbium complex // *Chem. Lett.* – 1990. – V. 19. N 4. – P. 657-660.
22. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N. New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 16. – P. 4-7.

23. Fomina I.G., Dobrokhotova Z.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Synthesis, structure, thermal stability, and magnetic and luminescence properties of dinuclear lanthanide(III) pivalates with chelating N-donor ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012. N 22. – P. 3595-3610.
24. Latva M., Takalo H., Mikkala V., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* – 1997. – V. 75. N 2. – P. 149-169.
25. Gao X.-C., Cao H., Huang C.-H., Umitani S., Chen G.-Q., Jiang P. Photoluminescence and electroluminescence of a series of terbium complexes // *Synth. Met.* – 1999. – V. 99. N 2. – P. 127-132.
26. Wang G., Ding Y., Wei Y. Relationship between organic thin film uniformity and its electroluminescence // *App. Surf. Sci.* – 1996. – V. 93. N 3. – P. 281-283.
27. Siaugue J.-M., Segat-Dioury F., Favre-Reguillon A., Madic C., Foos J., Guy A. An efficient synthesis of pyridine containing triaza-macrocyclic triacetate ligand and luminescence properties of its europium(III) complex // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. N 39. – P. 7443-7446.
28. Klonkowski A.M., Lis S., Hnatejko Z., Czarnobaj K., Pietraszkiewicz M., Elbanowski M. Improvement of emission intensity in luminescent materials based on the antenna effect // *J. Alloys Comp.* – 2000. – V. 300-301. – P. 55-60.
29. Bünzli J.-C. G., Petoud S., Piguet C., Renaud F. Towards materials with planned properties: dinuclear f-f helicates and d-f non-covalent podates based on benzimidazole-pyridine binding units // *J. Alloys Comp.* – 1997. – V. 249. N 1-2. – P. 14-24.
30. Katkova M.A., Borisov A.V., Fukin Y.K., Baranov E.V., Averyushkin A.S., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: molecular structure of Ln(mbt)₃ (Ln = Eu, Er) // *Inorg. Chem. Acta.* – 2006. – V. 359. N 13. – P. 4289-4296.
31. Katkova M.A., Ilichev V.A., Konev A.N., Pestova I.I., Fukin G., Bochkarev M.N. 2-Mercaptobenzothiazolate complexes of rare earth metals and their electroluminescent properties // *Org. Electron.* – 2009. – V. 10. N 4. – P. 623-630.

32. Kumar G.A., Riman R.E., Diaz Torres L.A., Barbosa Garcia O., Benerjee S., Kornienko A., Brennan J.G. Chalcogenide-bond erbium complexes: paradigm molecules for infrared fluorescent emission // *Chem. Matter.* – 2005. – V. 17. N 20. – P. 5130-5135.
33. Banerjee S., Huebner L., Romanelli M. D. Kumar G.A., Riman R.E., Emge T.J., Brennan J.G. Oxoselenido clusters of the lanthanide: rational introduction of oxo ligands and near-IR emission from Nd(III) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. N 45. – P. 15900-15906.
34. Ларионов С.В., Войтюк А.А., Мазалов Л.Н., Шпонько А.И., Юматов В.Д., Эренбург С.Б. Электронное строение анионов органических дитиоокислот и их окислительно-восстановительные и электронодонорные свойства // *Изв. АН СССР. Серия химическая.* – 1985. – № 5. – С. 998-1002.
35. Жумадилов Э.К., Маркова Е.И., Нефедов В.И. Исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии комплексов диамилдитиокарбаминовой и фосфорорганических кислот // *Коорд. химия.* – 1978. – Т. 4, № 7. – С. 997–1001.
36. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
37. Пилипенко А.Т. Мельникова Н.В. О координации дитиокарбаминовых кислот металлами // *Журн. неорг. химии* – 1969. – Т. 14, № 7. – С. 1843-1846.
38. Coucouvanis D. The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithioate complexes // *Progr. Inorg. Chem.* – 1970. – V. 11. – P. 235-371.
39. Coucouvanis D. The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithioate complexes, 1968-1977 // *Prog. Inorg. Chem.* – 1979. – V. 26. – P. 302-469.
40. Hill J.O, Magee R.J. The thermochemistry of metal ditiocarbamate complexes and related compounds // *Rev. Inorg. Chem.* – 1981. – V. 3. – P. 141-197.
41. Harreld C.S., Schlemper E.O. The crystal and molecular structure of tetrakis-(N,N-diethyldithiocarbamato)tin (IV) // *Acta Crystallogr., Sec. B.* – 1971. – V. 27. N 10. – P. 1964-1969.
42. Delepine M. Sulfur and nitrogen compounds derived from carbon disulfide. XII. Metallic thiosulfocarbamates // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1908. – V. 3. N 4 – P. 643-652.
43. Jorgensen C.K. Electron transfer spectra of lanthanide complexes // *Mol. Phys.* – 1962. – V. 5. N 3. – P. 271-277.
44. Brown D., Holah D.G. N,N-diethyldithiocarbamate complexes of certain trivalent lanthanide and actinide elements // *Chem. Commun.* – 1968. – N 23. – P. 1545-1546.

45. Brown D., Holah D.G, Rickard C.E.F. *N,N*-diethyldithiocarbamate complexes of trivalent lanthanide and actinide elements and the crystal structure of tetraethylammonium neptunium(III) tetrakis-(*NN*-diethyldithiocarbamate) // *J. Chem. Soc. (A)*. – 1970. – N 5. – P. 786-790.
46. Гребенщиков Н.Р., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Сублимация диэтилдитиокарбаматов РЗЭ // *Радиохимия*. – 1990. – Т. 32, № 6. – P. 12-13.
47. Hill H.A.O., Williams D., Zarb-Adami N. Origin of isotropic shifts in lanthanide complexes: a study of the temperature dependence of the ¹H n.m.r. spectra of the tetrakis-*N,N*-Diethyldithiocarbamatolanthanate(III) anions // *Faraday Trans. II*. – 1976. – V. 72. N 9. – P. 1494-1502.
48. Ciampolini M., Nardi N., Colamavino P., Orioli P. Structure and spectra of a series of eight-coordinate complexes of lanthanoids(III) with diethyldithiocarbamate of general formula Na[Ln(Et₂NCS₂)₄] (Ln = La to Yb, except Pm) // *Dalton Trans.* – 1977. – N 4. – P. 379-384.
49. Савостьянова А.Ф., Рахлин М.Я., Дяденко А.И. Летучие дитиолаты лантаноидов (III) // 12 Укр. респ. конф. по неорг. химии: Тез. докл. Т. 2. Симферополь, 1989. – С. 230.
50. Савостьянова А.Ф., Трачевский В.В., Куц В.С. Магнитно-резонансные характеристики дитиокарбаматов лантана // *Коорд. химия*. – 1991. – Т. 17, № 3. – С. 417-421.
51. Tang N., Zhu H., Tan M., Gan X., Wang X. Studies on the complexes of rare earth with organic ligands containing sulphur atoms. Synthesis, characterization and structure for complexes of rare earth with diethyldithiocarbamate Et₂NH₂[RE(S₂CNEt₂)₄] // *Acta Chim. Sin.* – 1991. – V. 49. N 1. – P. 42-48.
52. Gao S.; Chen S.; Jiao B.; Ren Y.; Hu R. ;Zhao F. ;Shi Q.. Thermochemistry and coordination behavior of lanthanum chloride hydrate with diethylammonium diethyldithiocarbamate // *Acta Chim. Sin.* – 2003. – V. 61. N 12. – P. 2020-2024.
53. Siddal III T.H, Stewart W.E. Preparation and studies of magnetic and spectroscopic properties of alkyl ammonium lanthanide tetrakis (*N,N*-dialkyldithiocarbamates) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – V. 32. N 4. – P. 1147-1158.
54. Dahiya K.K., Kaushik N.K. Thermal studies on some lanthanide(III) complexes of hexamethylendithiocarbamate // *Termochim. Acta*. – 1989. – V. 141. – P. 69-75.

55. Горшков Н.И., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Синтез и изучение сублимационного поведения новых дитиокарбаматных комплексов РЗЭ // Радиохимия. – 1994. –Т. 36, № 2. – С. 154-156.
56. Горшков Н.И., Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В. Масс-спектрометрическое изучение некоторых летучих хелатов эрбия // Радиохимия. – 1997. –Т. 39, № 3. – С. 235-239.
57. Su C., Tang N., Tan M., Liu W., Gan X. Synthesis and spectroscopic properties of light lanthanide monoalkyldithio carbamate complexes // Polyhedron. – 1996. – V. 15. N 1. – P. 73-77.
58. Su C., Tang N., Tan M., Gan X., Cai L. Synthesis and characterization of light lanthanide complexes with monosubstituted dithiocarbamates // Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. – 1997. – V. 27. N 2. – P. 291-300.
59. Скопенко В.В., Савостьянова А.Ф., Зуб Ю.Л. N,N-диэтилдитиокарбаматные комплексы лантаноидов, содержащие гексаметилфосфотриамид // Докл. АН УССР (Б). – 1986. – № 7. – С. 46-49.
60. Савостьянова А.Ф., Рахлин М.Я., Дяденко А.И. Летучие дитиолаты лантаноидов (III) // 12 Укр. респ. конф. по неорг. химии: Тез. докл. Т. 2. Симферополь, 1989. – С. 231.
61. Huang J., Lin S., Wang M., Zhang Q., Lu J. Structural chemistry of eightcoordinate complexes of lanthanide with bidentate ligands. I. Synthesis and crystal structure of $\text{La}[(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ // Chin. J. Inorg. Chem. –1987. – V. 3. N 1. – P. 1-4.
62. Huang J., Lin S., Wang M., Zhang Q., Lu J. Structural chemistry of eightcoordinate complexes of lanthanide with bidentate ligands. II. Synthesis and crystal structure of $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+[\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_4]^-$ (Ln = Ln and Nd) // Chin. J. Inorg. Chem. –1987. – V. 3. N 2. – P. 1-3.
63. Su C., Tang N., Tan M., Liu W., Gan X., Yu K. Synthesis, spectroscopic properties and structure of bis(dimethylsulfoxide)tris(N,N-dimethyldithiocarbamate)lanthanide(III) // J. Coord. Chem. – 1995. – V. 36. N 1. – P. 41-48.
64. Su C., Tang N., Tan M., Yu K. Synthesis, properties and structure of lanthanide complexes with N,N-diethyldithiocarbamate and 2,2'-Bipyridyl // Polyhedron. – 1996. – V. 15. N 2. – P. 233-239.
65. Su C., Tan M., Tang N., Gan X., Liu W., Wang X. Synthesis, structure and spectroscopic properties of rare earth dithiocarbamates with 2,2'-bipyridyl or 1, 10-phenanthroline // J. Coord. Chem. – 1996. – V. 38. N 3. – P. 207-218.

66. Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура разнолигандных соединений $\text{Eu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3(2,2'\text{-Bipy})$ и $\text{Eu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3(1,10\text{-Phen})$ // Журн. структур. химии. – 1998. – Т. 39, № 2. – С. 300-309.
67. Ларионов С.В., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М., Глинская Л.А. Координационные соединения диалкилдитиокарбаматов и алкилксантогенатов металлов с азотистыми гетероциклами – малотоксичные предшественники сульфидов металлов // Хим. в интересах уст. развития. – 1999. – № 4. – С. 451-461.
68. Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. Синтез разнолигандных координационных соединений $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$, $\text{SmPhen}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$. Кристаллическая структура $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ // Журн. структ. химии. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 663-668.
69. Кузьмина Н.П., Иванов Р.А., Илюхин А.Б., Парамонов С.Е. Кристаллическая структура комплекса *трис*(диэтилдитиокарбамато)иттербия с о-фенантролином. // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, № 8. – С. 635-638.
70. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A., Vasilieva I.G., Varand V.L., Zemskova S.M., Larionov S.V. Phase states in $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$) films obtained by CVD method // Proc.of XIII Intern. Conference on Chemical Vapor Deposition, Los Angeles, USA, 1996. – V. 96-1. – P. 1056.
71. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A., Vasilieva I.G., Varand V.L., Zemskova S.M., Larionov S.V., Kolesov B.A., Ayupov B.M., Logvinenko V.A. Synthesis and properties of ZnS-EuS films grown from volatile complex compounds // Mat. Res. Bull. – 1997. – V. 32. N 10. – P. 1403-1410.
72. Аюпов Б.М., Иванова Е.Н., Ковалевская Ю.А. Эллипсометрическое и спектрофотометрическое исследование пленок ZnS и ZnS:Eu, полученных из летучих комплексных соединений // Автометрия. – 1997. – № 2. – С. 50-55.
73. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A., Vasilieva I.G. Study of the phase states for Zn-Eu-S system thin films obtained by CVD method // Proc. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 97. N 25. – P. 1451-1458.
74. Vasilyeva I.G., Ivanova E.N., Vlasov A.A., Malakhov V.V. Phase composition of mixed ZnS–EuS thin films grown by metal organic chemical vapor deposition // Mater. Research Bull. – 2003. – V. 38. N 3. – P. 409-420.

75. Kuzmina N.P., Ivanov R.A., Paramonov S.E., Martynenko L.I. Volatile lanthanide diethyldithiocarbamates as precursors for lanthanide sulfide film deposition // *Electrochem. Soc. Proc.* – 1997. – V. 97. N 25. – P. 880-885.
76. Zhao F., Sun H., Gao S., Su G. Magnetic properties of EuS nanoparticles synthesized by thermal decomposition of molecular precursors // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. N 39. – P. 4209-4214.
77. Boncher W.L., Regulacio M.D., Stoll S.L. Thermolysis of lanthanide dithiocarbamate complexes // *J. Solid. State Chem.* – 2010. – V. 183. N 1. – P. 52-56.
78. Ge H.G., Jiao B.J., Shuai Q., Liu M.-Y., Chen S.-P., Hu R.-Z., Gao S.-L. Determination of the Specific Heat Capacity of RE(Et₂dtc)₃(phen) by Microcalorimetry // *Chin. J. Chem.* – 2005. – V. 23. N 11. – P. 1495-1498.
79. Бао-Джуан Дж., Шенг-Ли Г., Ли Дз., Ху-Бу И., Сан-Пинг К., Ки-Жен С. Термохимия тройного комплекса Pr(Et₂Dtc)₃(Phen) // *Журн. физ. химии.* – 2005. – Т. 79, № 4. – С. 606-611.
80. Fan H.Z., Chen S.P., Xie G., Gao S.-L., Shi Q.-Z. Regularity of thermochemical properties of ternary complexes RE(Et₂dtc)₃(phen) // *Acta Chim. Sinica.* – 2006. – V. 64. N 10. – P. 1022-1030.
81. Ivanov R.A., Korsakov I.E., Kuzmina N.P., Kaul A.R. Mixed-ligand complexes of lanthanide dialkyldithiocarbamates with 1,10-phenanthroline as precursor of lanthanide sulfides // *Mendeleev Commun.* – 2000. – V. 10. N 3. – P. 98-99.
82. Иванов Р.А., Корсаков И.Е., Формановский А.А., Парамонов С.Е., Кузьмина Н.П., Кауль А.Р. Разнолигандные комплексы диалкилдитиокарбаматов РЗЭ с 1,10-фенантролином: новый подход к синтезу и их использование при получении сульфидов // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28, № 9. – С. 713-715.
83. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. Исследование продуктов испарения разнолигандных комплексов диэтилдитиокарбаматов редкоземельных элементов с о-фенантролином // *Журн. неорг. химии* – 2005. – Т. 50, № 8. – С. 1340-1343.
84. Домрачев Г.А., Завьялова Л.В., Свечников Г.С., Суворова О.Н., Ханова А.В., Щупак Е.А., Ярош Л.А. Дитиокарбаматы самария как исходные соединения для получения пленок SmS // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т. 73, № 4. – С. 593-599.

85. Meng X.-X., Gao S.-L., Chen S.-P., Yang X.-W., Xie G., Shi Q.-Z. Determination of standard molar enthalpy of formation for $\text{RE}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ (RE = La, Pr, Nd, Sm) // *Acta Chim. Sinica.* – 2004. – V. 62. N 22. – P. 2233-2238.
86. Chen S.P., Gao S.L., Yang X.W., Shi Q.Z. Application of rotate-bomb calorimeter for determining the standard molar enthalpy of formation of $\text{Ln}(\text{Pdc})_3(\text{Phen})$ // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 231-238.
87. Fan X.-Z., Meng X.-X., Chen S.-P., Jiao B.-J., Ren Y.-X., Gao S.-L., Shi Q.-Z. Thermokinetics on the reaction of formation of the ternary complex $\text{Nd}[(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ // *Chin. J. Chem.* – 2004. – V. 22. N 10. – P. 1109-1114.
88. Meng X.-X., Gao S.-L., Chen S.-P., Yang X.-W., Xie G., Shi Q.-Z. Standard molar enthalpy of formation of $\text{RE}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3(o\text{-phen})$ // *Chin. J. Chem.* – 2005. – V. 23. N 5. – P. 562-566.
89. Regulacio M.D., Tomson N., Stoll S.L. Dithiocarbamate precursors for rare-earth sulfides // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. N 12. – P. 3114-3121.
90. Selinsky R.S., Han J. Perez E.A.M., Guzei I.A., Jin S. Synthesis and magnetic properties of Gd doped EuS nanocrystals with enhanced curie temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. N 45. – P. 15997-16005.
91. He J., Chen S., Gao S. Synthesis, characterization and thermal decomposition of $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3(\text{Phen})$ // *J. Rare Earths.* – 2007. – V. 25. N z1. – P. 74-77.
92. Kubat V., Demo G., Jeremias L., Novosad J. Synthesis and structure of tris(dimethyldithiocarbamato)(1,10-phenantroline)lanthanide complexes // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2013. – V. 228. N 8. – P. 369-373.
93. Kuchen W., Hertel H. Metal complexes of thiophosphinic and selenophosphinic acids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1969. – V. 8. N 2. – P. 89-97.
94. Pinkerton A.A. Anionic dithiophosphinate complexes of trivalent lanthanides // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* – 1974. – V. 10. N 6. – P. 495-497.
95. Pinkerton A.A., Schwarzenbach D. Crystal and molecular structure of Tetraphenylphosphoniumtetrakis (dimethyldithiophosphinato)praseodymium(III) // *Dalton. Trans.* – 1976. – N 23. – P.2464-2466.
96. Pinkerton A.A., Meseri Y., Rieder C. Preparation and characterization of dithiophosphinato-complexes of yttrium and the lanthanides // *Dalton. Trans.* – 1978. – N 1. – P. 85-90.
97. Pinkerton A., Schwarzenbach D. Studies in six-coordination of the lanthanides with bidentate ligands. The crystal and molecular structure of the

- tris(dicyclohexyldithiophosphinato)dysprosium(III) and
tris(dicyclohexyldithiophosphinato)lutecium(III) // Dalton. Trans. – 1980. – N 1. – P. 1300-1303.
98. Meseri Y., Pinkerton A. Crystal and molecular structure of the tris(dicyclohexyldithiophosphinato)-complex of the praseodymium and samarium // Dalton. Trans. – 1977. – N 8. – P. 725-729.
99. Mohan Das P.N., Kuchen W., Keck H., Hagele G. Praseodymium(III), neodymium(III) and europium(III) complexes of dimethyldithiophosphinic acid // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – V. 39. N 5. – P. 833-835.
100. Mohan Das P.N., Kuchen W. Metal complexes of phosphinic acids Part XIV. Uranium(VI), praseodymium(III)&lanthanum(III) complexes of dithiophosphinic acids // Indian J. Chem. – 1977. – V. A15. N 11. – P. 977-979.
101. Mohan Das P.N. Pr (III), Nd (III)&U (VI) complexes of dithiophosphinic acids // Indian J. Chem. – 1979. –V. A17. N 2. – P. 196-198.
102. Modolo G., Odoj R. Influence of the purity and irradiation stability of Cyanex 301 on the separation of trivalent actinides from lanthanides by solvent extraction // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. – V. 228. N 1-2. – P. 83-89.
103. Wei Y., Kumagai M., Takashima Y., Modolo G., Odoj R. Studies on the separation of minor actinides from high-level wastes by extraction chromatography using novel silica-based extraction resins // Nucl. Technol. – 2000. –V. 132. N 3. – P. 413-423.
104. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K., Ansari S.A., Raut D.R., Manchanda V.K. Separation of trivalent actinides from lanthanides using hollow fiber supported liquid membrane containing Cyanex-301 as the carrier // J. Membr. Sci. – 2008.–V. 312. N 1-2. – P. 1-5.
105. Tian G., Zhu Y., Xu J., Zhang P., Hu T., Xie Y., Zhang J. Investigation of the extraction complexes of light lanthanides with bis(2,2,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid by EXAFS, IR, and MS in comparison with the americium(III) complex // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. N 3. – P. 735-741.
106. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Separation of americium(III) and europium(III) from nitrate medium using a binary mixture of Cyanex-301 with N-donor ligands // Solvent Extr. Ion Exch. – 2006. – V. 24. N 1. – P. 1-17.
107. Ionova G., Ionov S., Rabbe C., Hill C., Madic C., Guillaumont R., Krupa J.C. Mechanism of trivalent actinide/lanthanide separation using bis(2,2,4-

- trimetilpentil)dithiophosphinic acid (Cyanex-301) and neutral O-bearing co-extractant synergistic mixtures // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2001. – V.19. N 3. – P. 391-414.
108. Hill C., Madic C., Baron P., Ozawa M., Tanaka Y. J. Trivalent minor actinides/lanthanides separation, using organophosphinic acids // *J. Alloys Comp.* – 1998. – V. 271-273. – P. 159-162.
109. Bhattacharyya A., Ghanty T.K., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Selective americium (III) complexation by dithiophosphinates: a density functional theoretical validation for covalent interactions responsible for unusual separation behavior from trivalent lanthanides // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. N 9. – P. 3913-3921.
110. Zhu Y., Xu J., Chen J. Chen Y.J. Extraction of americium and lanthanides by dialkyldithiophosphinic acid and f-f absorption spectra of the extraction complexes // *J. Alloys Comp.* – 1998. – V. 271-273. – P. 742-745.
111. Jensen M.P., Bond A.H. Comparison of covalency in the complexes of trivalent actinide and lanthanide cations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. N 33. – P. 9870-9877.
112. Jensen M.P., Bond A.H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302 // *Radiochimica Acta.* – 2002. – V. 90. N 4. – P. 205-209.
113. Jensen M.P., Chiarizia R., Urban V. Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of the dialkylphosphoric, -oxothiophosphinic, and -dithiophosphinic acids in toluene // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2001. – V. 19. N 5. – P. 865-884.
114. Zhu Y., Xu J., Chen J., Jiao R. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301 // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1996. – V. 14. N 1. – P. 61-68.
115. Cao X., Heidelberg D., Ciupka J., Dolg M. First-principles study of the separation of Am^{III}/Cm^{III} from Eu^{III} with Cyanex301 // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. N 22. – P. 10307-10315.
116. Coupez B., Boehme C., Wipff G.J. Importance of interfacial phenomena and synergetic effects in lanthanide cation extraction by dithiophosphinic ligands: a molecular dynamics study // *Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. N 35. – P. 9484-9490.
117. Boehme C., Wipff G. Dithiophosphinate complexes of trivalent lanthanide cations: consequence of counterions number for binding energies and selectivity. A theoretical study // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. N 25. – P. 5734-5741.

118. Boehme C., Wipff G. The energetic and structural effects of steric crowding in phosphate and dithiophosphate complexes of lanthanide cations M^{3+} : a computational study // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7. N 7. – P. 1398-1407.
119. Boland K.S., Hobart D.E., Kozimor S.A., MacInnes M.M., Scott B.L. The coordination chemistry of trivalent lanthanides (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) with diphenyldithiophosphate anions // *Polyhedron.* – 2014. – V. 67. – P. 540-548.
120. Варанд В.Л., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Ларионов С.В. Получение разнолигандных соединений $LnL\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$; $L = 1,10$ -фенантролин, 2,2'-бипиридил) Кристаллические и молекулярные структуры соединений $[Eu(Phen)\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_3]$ и $[Eu(2,2'-Bipy)\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_3]$ // *Коорд. химия.* – 2000. – Т. 26, № 11. – С. 869-877.
121. Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура разнолигандного соединения $[Y(Phen)\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_2(NO_3)]$ // *Журн. структур. химии.* – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 182-186.
122. Babailov S.P., Zapolotsky E.N., Fomin E.S. Molecular structure and paramagnetic properties of bis-diisobutyldithiophosphate complexes of neodymium(III), europium(III) and ytterbium(III) with 1,10-phenantroline using NMR // *Polyhedron.* – 2013. – V. 65. – P. 332-336.
123. Siskov A.N., Busev A.I. Infrared spectra of some diphenyldithiophosphates // *Natura.* – 1970. – V. 111, N 1. – P. 77-81.
124. Pinkerton A.A., Earl W. L. A nuclear magnetic resonance investigation of bis(OO'-diethyl dithiophosphato)-complexes of the lanthanoids: separation of contact and pseudo-contact contributions to the chemical shifts // *Dalton. Trans.* – 1978. – N 3. – P. 267-272.
125. Pinkerton A.A., Schwarzenbach D. Crystal and molecular structure of $[AsPh_4][Ln(S_2P(OEt)_2)_4]$ ($Ln = La$ or Er) and their comparison with results obtained in solution from paramagnetic nuclear magnetic resonance data // *Dalton Trans.* – 1981. – N 7 – P. 1470-1474.
126. Ciampolini M., Nardi N. Electronic spectra of eight-coordinate complexes of some lanthanoids(III) with O,O'-diethyl dithiophosphate // *Dalton Trans.* – 1977. – N 21. – P. 2121-2124.

127. Nadai K., Sato Y., Kondo S., Ouchi A. The synthesis, properties, and structure of bis(N,N-dimethylacetamide)tris(O,O'-diisopropyl dithiophosphato)lanthanum(III) // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1983. – V. 56. N 9. – P. 2605-2609.
128. Imai T., Nakamura M., Nagai K., Ohki Y., Suzuki Y., Shimoi M., Ouchim A. The syntheses, properties, and crystal and molecular structure of the lanthanoid mixed-complexes of O,O'-diisopropyl dithiophosphate and dimethyl sulfoxide: $[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{PS}_2)_3((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2]$ (Ln = La or Nd), and $[\text{Eu}((\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2)_2((\text{CH}_3)_2\text{SO})_3][\text{Eu}((\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2)_4]$ // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1986. – V. 59. N 7. – P. 2115-2122.
129. Савостьянова А.Ф., Скопенко В.В., Сухан Т.А. Ксантогенатные комплексы некоторых лантанидов // Докл. АН УССР, Б. – 1989. – № 1. – С. 51-53.
130. Савостьянова А.Ф., Рахлин М.Я., Дяденко А.И., Заколодяжная О.В. Термодеструкция этилксантогенатных соединений La(III) и Sm(III) состава $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{S}_2\text{COEt})_4]$ // Укр. хим. ж. – 1990. – Т. 56, № 6. – С. 660-662.
131. Савостьянова А.Ф., Хаврюченко В.Д. Строение этилксантогенат-аниона (МПДП/BC) и спектральные характеристики ксантогенатных комплексов лантанидов(III) // Журн. неорг. химии – 1994. – Т. 39, № 11. – С. 1821-1825.
132. Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Садовский А.П., Шкляев А.А. Синтез и изучение свойств разнолигандных комплексов Cu(II), содержащих диэтилдитиофосфат-ионы // Изв. СО АН СССР, серия хим. наук. – 1979. – № 3, вып. 7. – С. 87-93.
133. Sheldrick G. M., SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen University, Göttingen, Germany, 1997.
134. Kraus W., Nolze G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. – 1996. – V. 29. N 3. – P. 301-303.
135. Лобанов Н.И., Смирнова В.А. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,10-фенантролином // Журн. неорг. химии. – 1963. – Т. 8, N 9. – С. 2206-2207.
136. Лобанов Н.И., Смирнова В.А. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 2,2'-бипиридином // Журн. неорг. химии. – 1963. – Т. 8, № 9. – С. 2208-2210.
137. Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Корольков И.В., Богомяков А.С., Рахманова М.И., Наумов Д.Ю., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. Структура сольвата $\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Магнитные свойства и фотолюминесценция

- изоструктурных комплексов $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 339-347.
138. Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Корольков И.В., Богомяков А.С., Рахманова М.И., Наумов Д.Ю., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. Синтез, строение, магнитные свойства и фотолюминесценция соединений $\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 10. – С. 740-747.
139. Hanter C.A., Sanders J.K.M. The nature of π - π interactions // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. N 14. – P. 5525-5534.
140. Chou W.-L., Yih K.-H., Lee G.-H., Huang Y.-H., Wang H.-F. [Pirrolidin-1-yl]carbothioylsulfanyl]methyl pyrrolidine-1-carbodithioate] // Acta Cryst., Section E, Structure Reports. – 2010. – E66. o3193.
141. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. – Chichester: John Wiley and Sons, 2006. – P. 263.
142. Andruh M., Bakalbassis E., Kahn O., Trombe C.J., Porchers P. Structure and spectroscopic and magnetic properties of rare earth metal(III) derivatives with the 2-formyl-4-methyl-6-(N-(2-pyridylethyl)formimidoyl)phenol ligand // Inorg. Chem. – 1993. – V. 32. N 9. – P. 1616-1622.
143. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 49. N 10. – P. 4450-4455.
144. Кокина Т.Е., Санкова Е.А., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Ларионов С.В. Синтез комплекса $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2$. Кристаллическая структура $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и дисульфана $\{\text{изо-Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{S}\}_2$ // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 11. – С. 817-825.
145. Stein G., Würzberg E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 62. N 1. – P. 208-213.
146. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Усков Е.М., Рахманова М.И., Алексеев А.В., Ларионов С.В. Синтез, строение и фотолюминесценция разнолигандных комплексов $\text{Ln}(\text{L})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$; $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$) // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38, № 11. – С. 755-764.
147. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Рахманова М.И., Куратьева Н.В., Корольков И.В., Ларионов С.В. Синтез и фотолюминесценция комплексов $\text{Tm}(\text{L})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$ ($\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$). Кристаллические структуры

- соединений $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (Ln = Tm, Tb) // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 628-635.
148. Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Антонова О.В., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. Синтез, структура и фотолюминесценция координационного полимера $[\text{Sm}(\text{Biq})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 3. – С. 184-187.
149. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Усков Е.М., Глинская Л.А., Антонова О.В., Ларионов С.В. Синтез и фотолюминесценция разнолигандных комплексов Sm(III), содержащих азотистые гетероциклы (Phen, 2,2'-Bipy), анионы $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$, NO_3^- . Кристаллическая структура соединения $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})_2(\text{NO}_3)_3$ // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 41-45.
150. Кокина Т.Е., Клевцова Р.Ф., Усков Е.М., Глинская Л.А., Брылева Ю.А., Ларионов С.В. Кристаллическая структура соединения $\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3\cdot\text{MeCN}$ и фотолюминесцентные свойства $\text{Sm}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (L = Phen, 2,2'-Bipy) // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 976-981.
151. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – С. 411.
152. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. – Hoboken: J. Wiley and Sons, 2009. – P. 432.
153. Шопов Д., Иванов С., Катева Й., Каршалыков К. Инфракрасные спектры дитиофосфатов // Изв. АН СССР – 1970. – Т. 3, № 1. – С. 33-39.
154. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: пер. с англ. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 546 с.
155. Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Родникова М.Н., Солонина И.А. Внутрикомплексное взаимодействие $\pi\text{-}\pi$ -стекинг типа между смежными молекулами фенантролина в комплексах нитратов редкоземельных элементов. кристаллическая и молекулярная структура три(нитрато)ди(1,10-фенантролин) иттербия и лантана // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 54-64.
156. Zheng Y.-Q., Zhou L.-X., Lin J.-L., Zhang S.-W. Syntheses and crystal structures of $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ with Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, and phen = 1,10-phenanthroline // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2001. – V. 627. N 7. – P. 1643-1646.
157. Al-Karaghoul A.R., Wood J.S. Crystal and molecular structure of trinitratobis(bipyridyl)lanthanum(III) // Inorg. Chem. – 1972. – V. 11, N 10. – P. 2293-2299.

158. Kepert D.L., Semenova L.I., Sobolev A.N., White A.H. Structural systematics of rare earth complexes. IX. Tris(nitrato-O,O')(bidantate-N,N')lutetium(III), N,N'-bidentate equals 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline // *Austr. J. Chem.* – 1996. – V. 49, N 9. – P. 1005-1008.
159. Котова О.В., Елисеева С.В., Волосников А.А., Олейников В.А., Лепнев Л.С., Витухновский А.Г., Кузьмина Н.П. Влияние разнолигандного комплексообразования и пленкообразующие свойства некоторых ароматических карбоксилатов тербия(III) // *Коорд. химия.* – 2006. – Т. 32, № 12. – С. 937-946.
160. Елисеева С.В., Мирзов О.В., Лепнев Л.С., Иванов Р.А., Ничипорук Р.В., Иванов С.А., Вестлинг М, Кузьмина Н.П. Разнолигандные комплексы фенилантранилата тербия(III) (Tb(РА)₃) с трифенилфосфиноксидом (ТРРО). Электролюминесцентное устройство на основе Tb(РА)₃(ТРРО)₂ // *Журн. неорг. химии* – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 596-603.
161. Zhao D., Hong Z., Liang C., Zhao D., Liu X., Li W., Lee C.S., Lee S.T. Enhanced electroluminescence of europium(III) complex by terbium(III) substitution in organic light emitting diodes // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 363, N 1-2. – P. 208-210.
162. Guerriero P., Vigato P.A., Bünzli J.-C.G., Moret E. Synthesis and luminescence study of homo- and hetero-binuclear complexes of lanthanides with a new cyclic compartmental Schiff base // *Dalton Trans.* – 1990, – N 2. – P. 647-655.
163. Mohapatra S., Adhikari S., Riju H., Maji T.K. Terbium(III), europium(III), and mixed terbium(III)-europium(III) mucicate frameworks: hydrophilicity and stoichiometry-dependent color tenability // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, N 9. – P. 4891-4893.
164. Kerbellec N., Kustaryono D., Haquin V., Etienne M., Diaguebonne C., Guillou O. An unprecedented family of lanthanide-containing coordination polymers with highly tunable emission properties // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, N 7. – P. 2837-2843.
165. Cui Y., Xu H., Yue Y., Guo Z., Yu J., Chen Z., Gao J., Yang Y., Qian G., Chen B. A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, N 9. – P. 3979-3982.
166. Liu K., You H., Zheng Y., Jia G., Song Y., Huang Y., Yang M., Jia J., Guo N., Zhang H. Facile and rapid fabrication of metal-organic framework nanobelts and color-tunable photoluminescence properties // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20, N 16. – P. 3272-3279.

167. Evans R.C., Carlos L.D., Douglas P., Rocha J. Tuning the emission color in mixed lanthanide microporous silicates: energy transfer, composition and chromaticity // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18, N 10. – P. 1100-1107.
168. Guo H., Zhu Y., Qiu S., Lercher J.A., Zhang H. Coordination modulation induced synthesis of nanoscale $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ -metal-organic frameworks for luminescent thin film // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, N 37. – P. 4190-4192.
169. Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O., Millan A., Amaral V.S., Palacio F., Carlos L.D. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, N 40. – P. 4499-4504.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность коллегам, которые внесли вклад в данную работу:

научному руководителю – д.х.н., проф. Ларионову С.В. – за внимание и помощь в работе над диссертацией;

д.х.н., проф. Плюснину В.Ф., Купрякову А.С., к.ф.-м.н. Антоновой О.В., Ускову Е.М. и к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. – за данные люминесцентной спектроскопии и помощь в интерпретации результатов;

Глинской Л.А., к.х.н. Наумову Д.Ю. и к.х.н. Куратьевой Н.В. – за проведение РСА и расшифровку структур комплексов;

к.ф.-м.н. Шелудяковой Л.А. и Алфёровой Н.И. – за съёмку и помощь в интерпретации ИК-спектров;

к.х.н. Королькову И.В. и к.х.н. Алексееву А.В. – за рентгенофазовый анализ и помощь в интерпретации результатов;

к.х.н. Зубаревой А.П. и к.х.н. Кошечевой О.С. – за проведение элементного анализа;

Далецкому В.А. и к.х.н. Богомякову А.С. – за данные магнетохимических исследований;

к.х.н. Плюснину П.Е. – за данные термогравиметрического анализа;

к.х.н. Цыганковой А.Р. – за данные атомно-эмиссионной спектроскопии;

д.х.н. Бабайлову С.П. – за данные ^1H ЯМР-спектроскопии;

д.х.н. Фадеевой В.П. – за определение молекулярной массы комплексов.