

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 Rh<sub>3</sub>PO**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник  
Ларионов Станислав Васильевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник  
Юхин Юрий Михайлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Поздняков Иван Павлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится «17» июня 2015 г. в 10.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу:  
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института  
неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской  
академии наук и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «24 апреля» апреля 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Синтез, исследование строения и свойств комплексов лантанидов (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. 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. Кроме того, некоторые комплексы Ln проявляют свойства молекулярных магнитов, что интересно для получения новых магнитных материалов.

В настоящее время успешно развивается направление по синтезу комплексов ионов  $\text{Ln}^{3+}$  (*жестких кислот* по принципу Пирсона) с N- и O-донорными органическими лигандами (*жесткими основаниями*), обладающих фото- и электролюминесцентными свойствами. Это вызвано как стремлением к получению новых люминесцирующих веществ, установлению взаимосвязей 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*) ([1]–[6]). 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  $\text{CS}_2$  и  $\text{PS}_2$  (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,  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ). Кроме того, координация флуорофоров – азотистых гетероциклов и O-донорных лигандов, содержащих сопряженные  $\pi$ -системы, может приводить к увеличению эффективности люминесценции образующихся разнолигандных комплексов Ln. Большой интерес представляют комплексы ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , обладающих люминесценцией в видимой области спектра. Кроме того, перспективно исследование магнитных свойств этого класса соединений.

**Степень разработанности темы.** Число публикаций, посвященных синтезу, исследованию строения и свойств комплексов Ln(III) с 1,1-дитиолатными лигандами намного меньше по сравнению с количеством работ, посвященных

исследованию комплексов Ln(III) с N- и O-донорными лигандами. Комплексы Ln(III) с 1,1-дителиолатными лигандами исследуются в основном с целью получения предшественников сульфидов лантанидов и экстракционного разделения лантанидов и актинидов. Лишь недавно внимание было обращено на исследование люминесценции таких соединений. В литературе имеются лишь несколько статей, посвящённых изучению фотолюминесценции этих комплексов ([1]–[6]). Данные о магнитных свойствах комплексов Ln(III) с 1,1-дителиолатными лигандами в широком интервале температур в литературе отсутствуют.

**Цель работы.** Синтез, исследование строения, магнитных свойств и фотолюминесценции (ФЛ) комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Tm) с пирролидиндителиокарбамат- ( $C_4H_8NCS_2^-$ ), бензилдителиокарбамат- ( $PhCH_2NHCS_2^-$ ), диизобутилдителиофосфинат- ( $i-Bu_2PS_2^-$ ), диизопропилдителиофосфат-ионами ( $(i-PrO)_2PS_2^-$ ) и азотистыми гетероциклами или трифенилфосфиноксидом ( $Ph_3PO$ ). 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-дителиолатные лиганды и N-гетероциклы или  $Ph_3PO$ ;
- получение данных о составе и строении синтезированных соединений с помощью элементного анализа, инфракрасной спектроскопии (ИК), рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа (РФА);
- исследование магнитных свойств соединений;
- изучение ФЛ 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-дителиолатные 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-дителиолатными 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 *тетраakis*-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  $\text{Ln}^{3+}$ . Установлено, что комплексы  $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ,  $[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ) 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  $\text{Gd}^{3+}$  определены величины энергий триплетных уровней ионов  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$  и  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ . 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 комплексов.

При исследовании ФЛ системы  $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ – $[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  найдено, что происходит перенос энергии от Tb(III) к Eu(III), позволяющий зарегистрировать в этой системе ФЛ иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

**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 PCA, которые вошли в Кембриджский банк структурных данных, а также данные о магнитных свойствах полученных комплексов 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, PCA, РФА, ИК- и люминесцентная спектроскопия, магнетохимический метод.

#### **На защиту выносятся:**

- методики синтеза комплексов Ln(III) ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды и N-гетероциклы или  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ;
- данные о составе и строении синтезированных соединений, полученные с помощью элементного анализа, PCA, РФА, ИК-спектроскопии;
- 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), Школке-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 анализов, 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 объём 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).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, которые выносятся на защиту.

*Первая глава* диссертации содержит литературный обзор, в котором рассмотрены методы синтеза, данные по исследованию структуры и физико-химических свойств комплексов лантанидов с дитиокарбамат-, дитиофосфинат- и дитиофосфат-ионами. Отдельная глава посвящена обзору публикаций, посвящённых исследованию фотолюминесцентных свойств этих соединений. Обзор литературы завершается постановкой задачи, в которой определяется проблематика данной работы и пути её решения.

Во *второй главе* изложена экспериментальная часть работы. В ней приведены данные по использованным реактивам, оборудованию, методам исследования физико-химических свойств соединений, методики синтеза комплексов, данные о выращивании монокристаллов комплексов и кристаллографические характеристики соединений.

*Третья глава* посвящена обсуждению синтеза, строения, магнитных свойств и фотолюминесценции полученных соединений.

## Список синтезированных соединений и методы их исследования

№	Формула	Методы исследования*
1	$\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$	ЭА, ИК, ФЛ
2**	$[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РФА, ПО, МХМ, ФЛ
3**	$[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
4**	$[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
5**	$[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
6**	$[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РСА, РФА, МХМ, ФЛ
7**	$[\text{Tm}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
8	$[\text{Sm}(2,2' \text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ЭА, ИК, РСА, РФА, ТГ, МХМ, ФЛ
9	$[\text{Eu}(2,2' \text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
10	$[\text{Tb}(2,2' \text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
11	$[\text{Dy}(2,2' \text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
12	$[\text{Tm}(2,2' \text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
13	$\text{Sm}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
14	$\text{Eu}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
15	$\text{Tb}(\text{Phen})(\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
16	$\text{Sm}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
17	$\text{Eu}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
18	$\text{Tb}(\text{Ph}_3\text{PO})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
19	$\text{Sm}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
20	$\text{Eu}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
21	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$	ЭА, ИК, ФЛ
22**	$[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$	ЭА, ИК, ПО, РСА, РФА, МХМ, ФЛ
23	$[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$	ЭА, ИК, РФА, ФЛ
24**	$\text{Sm}(2,2' \text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$	ЭА, ИК, МХМ, ФЛ
25	$[\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
26	$[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
27	$[\text{Dy}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РСА, РФА, МХМ, ФЛ
28	$[\text{Tm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
29	$[\text{Sm}(2,2' \text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
30	$[\text{Tb}(2,2' \text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РСА, РФА, МХМ, ФЛ
31	$[\text{Dy}(2,2' \text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РФА, МХМ, ФЛ
32	$[\text{Tm}(2,2' \text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$	ЭА, ИК, РСА, РФА, МХМ, ФЛ

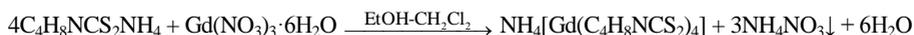
33	Sm <sub>2</sub> (4,4'-Bipy)( <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	ЭА, РФА, ИК, ФЛ
34	Eu <sub>2</sub> (4,4'-Bipy)( <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	ЭА, РФА, ИК, ФЛ
35	Tb <sub>2</sub> (4,4'-Bipy)( <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	ЭА, РФА, ИК, ФЛ
36	[Sm(6,6'-Biq)( <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	ЭА, РСА, ИК, ФЛ
37	Sm(Phen)(( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	ЭА, ИК, МХМ, ФЛ
38**	[Sm(Phen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	ЭА, ИК, МХМ, ФЛ
39**	[Sm(2,2'-Bipy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	ЭА, ИК, РСА, МХМ, ФЛ

\*Сокращения: ЭА – элементный анализ, РФА – рентгенофазовый анализ, РСА – рентгеноструктурный анализ, ИК – инфракрасная спектроскопия, ФЛ – фотолюминесцентная спектроскопия, ПО – метод парофазной осмометрии (определение молекулярной массы в CHCl<sub>3</sub>), ТГ – термогравиметрия, МХМ – магнетохимический метод.

\*\*Ранее получены.

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

Тетраakis-комплекс **1** получен в результате реакции между стехиометрическими количествами реагентов по схеме (выход 25%):



Для получения известных комплексов **2–7** разработана улучшенная методика, значительно отличающаяся от методики, описанной в [7]. Синтез комплексов **2–7** состоит из двух стадий. Первая стадия, предположительно, приводит к образованию *tris*-хелата Ln(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3(solv)</sub>, которой не выделяли из раствора:



После отфильтровывания NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> добавляли Phen·H<sub>2</sub>O, включение Phen в координационную сферу иона Ln<sup>3+</sup> приводит к образованию устойчивых разнوليгандных комплексов состава [Ln(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]:

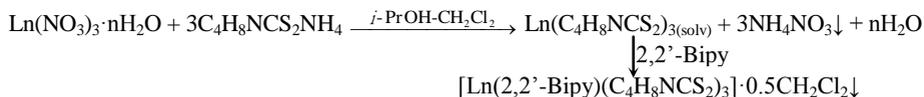


Дитиокарбаматная соль была взята в небольшом избытке с целью увеличения выходов комплексов. Выходы комплексов **2–6** после перекристаллизации составляют 60–80%, выход комплекса Tm(III) **7** равен 40%.

При медленном испарении раствора комплекса **6** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> выращены монокристаллы сольвата комплекса состава [Dy(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**6a**). По данным РСА кристаллическая структура соединения **6a** состоит из кристаллографически независимых молекул 1 и 2 одноядерного комплекса [Dy(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] и молекул CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, расположенных в общих позициях. В координационную сферу атома Dy входят 2 атома N бидентатно-циклического лиганда Phen с расстояниями Dy–N 2.508(5) и 2.563(5)Å и 6 атомов S трёх бидентатно-циклических лигандов C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub><sup>–</sup> с интервалом расстояний Dy–S 2.779(2)–2.870(2)Å (рис. 1). Координационный полиэдр N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> атома Dy (KЧ = 8)

– искажённый тригональный додекаэдр. Наличие контактов  $S \dots C$ ,  $N \dots C$ , слабых  $H$ -связей  $S \dots H-C$  позволяет отнести соединение **6a** к сольватам. Дифрактограммы комплексов **2–7** подобны, что позволяет судить о изоструктурности этих соединений. Определение молекулярной массы комплекса **2** показало, что это соединение в растворе  $CHCl_3$  не диссоциирует.

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



Выход соединения **8** равен 60%, выходы остальных соединений составляют 30–40%. По данным ТГ, при нагревании соединения **8** заметная потеря массы начинается лишь около 110°C, что свидетельствует о достаточно прочном удерживании молекул  $CH_2Cl_2$  в кристаллической структуре соединения **8**.

При медленном испарении раствора соединения **8** в  $CH_2Cl_2$  выращены монокристаллы. По данным PCA кристаллическая структура **8** состоит из молекул одноподъёмного комплекса  $[Sm(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3]$  и молекул  $CH_2Cl_2$ . В координационную сферу атома Sm входят 2 атома N бидентатно-циклического лиганда 2,2'-Bipy с расстояниями Sm–N, равными 2.591(2) и 2.608(2), а также 6 атомов S

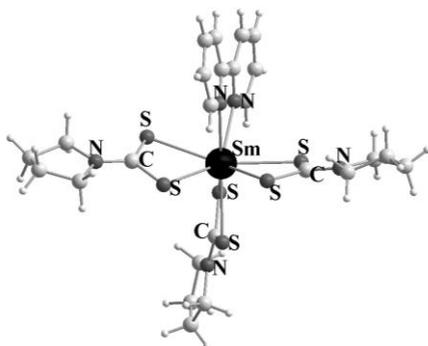


Рис. 2. Молекулярная структура  $[Sm(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3]$  в соединении **8**

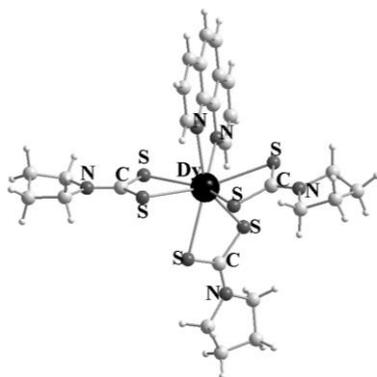
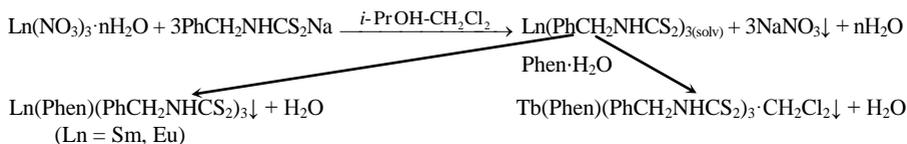


Рис. 1. Молекулярная структура  $[Dy(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$  в соединении **6a**

трёх лигандов  $C_4H_8NCS_2^-$  с интервалом расстояний Sm–S 2.851(1)–2.904(1)Å (рис. 2). Координационный полиэдр  $N_2S_6$  атома Sm – искажённая тетрагональная антипризма. Индексирование дифрактограмм соединений **8–12** проводили по аналогии с теоретической дифрактограммой соединения **8**, полученной из данных PCA. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы для соединения **8** совпали. По данным РФА дифрактограммы соединений **9–12** подобны дифрактограмме соединения **8**. Получены кристаллографические характеристики для **8–12**, которые свидетельствуют об изоструктурности

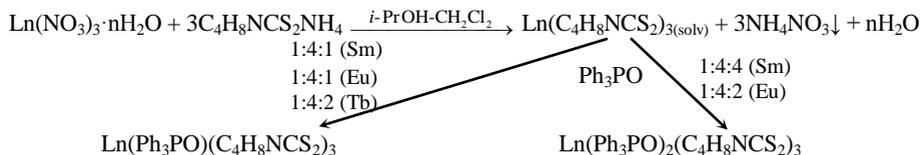
этих комплексов.

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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -*i*-PrOH приводит к образованию разнолигандных комплексов **13–15**:



Выходы комплексов **13–15** (перекристаллизация не потребовалась) составили 80%. РФА показал, что комплексы **13–15** аморфны.

В результате взаимодействия ионов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$  и молекул  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (мольное соотношение 1:4:1 для  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$  и 1:4:2 для  $\text{Ln} = \text{Tb}$ ) в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -*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**),  $\text{Eu}$  (**17**),  $\text{Tb}$  (**18**)). Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (изменение мольного соотношения от 1:4:1 до 1:4:4 для  $\text{Sm}(\text{III})$  и от 1:4:1 до 1:4:2 для  $\text{Eu}(\text{III})$ ) приводит к образованию комплексов состава  $\text{Ln}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  (**19**),  $\text{Eu}$  (**20**)). В случае  $\text{Tb}(\text{III})$  использование даже соотношения 1:4:4 не приводит к координации второй молекулы  $\text{Ph}_3\text{PO}$ .



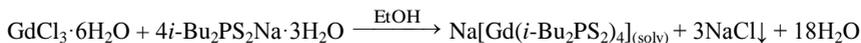
С помощью РФА установлено, что соединения **16–18** имеют подобные дифрактограммы. Дифрактограммы комплексов **19** и **20** также подобны. В ИК-спектрах комплексов **16–20** интенсивная полоса в области  $1176$ – $1180 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентному колебанию связи  $\text{P}=\text{O}$  в координированной молекуле  $\text{Ph}_3\text{PO}$ .

В ИК-спектрах соединений **6** и **8**, структуры которых определены методом РСА, идентифицированы полосы, отвечающие колебаниям групп  $\text{CS}_2$  ( $\sim 1010 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C} \equiv \text{N}$  ( $1425$ – $1965 \text{ см}^{-1}$ ) дитиокарбаматного лиганда. Наличие аналогичных полос в спектрах соединений **1–5**, **7**, **9–20** подтверждает наличие бидентатно-циклических лигандов  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$  и  $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$  в этих соединениях. В ИК-спектрах соединений **2–20** в области  $1562$ – $1626 \text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы, отвечающие колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ароматических колец, входящих в состав  $\text{Phen}$ ,  $2,2'$ -Bipy,  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$ .

Комплексы, содержащие дитиокарбамат-ионы, хорошо растворимы в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , бензоле. Все эти соединения устойчивы на воздухе длительное время, предложенные в данной работе методики синтеза не требуют инертной атмосферы и обезвоживания исходных реагентов и растворителей.

**Синтез и строение комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих диизобутилдитиофосфинат- и диизопропилдитиофосфат-ионы**

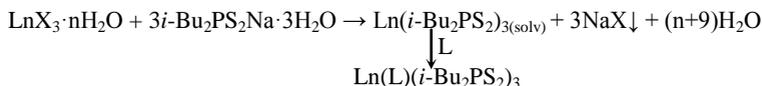
*Тетраakis*-комплекс **21** синтезировали в две стадии. На первой стадии при взаимодействии стехиометрических количеств реагентов в EtOH, по-видимому, образуется *тетраakis*-комплекс Na[Gd(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>(solv)</sub>:



Выпавший осадок NaCl отфильтровывали. Данный *тетраakis*-комплекс не удалось выделить из раствора в виде твёрдой фазы, поэтому к полученному раствору добавляли Et<sub>4</sub>NCl, в результате обменной реакции образовался *тетраakis*-комплекс Et<sub>4</sub>N[Gd(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], который выделяли в твёрдом виде при испарении раствора после отфильтровывания осадка NaCl:



Комплексы Sm(L)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (L = Phen (**22**), 2,2'-Bipy (**24**)) получали по методике, описанной в [8]. При смешивании растворов GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в EtOH и *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O в MeCN при мольном соотношении реагентов 1:3, последующем отфильтровывании осадка NaCl и добавлении раствора Phen·H<sub>2</sub>O в MeCN образовался комплекс состава [Gd(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**23**). Схема синтеза комплексов **22–24**:



где X = Cl<sup>-</sup> (**23**), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**22**, **24**)

При медленном испарении раствора комплекса **22** в MeCN выращены монокристаллы соединения [Sm(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·MeCN (**22a**). Согласно PCA, основу кристаллической структуры соединения **22a** составляют молекулы одноядерного комплекса **22** и молекулы MeCN. Атом Sm координирует 2 атома N лиганда Phen с расстояниями Sm–N 2.611(2) и 2.640(2)Å и 6 атомов S трёх бидентатно-циклических лигандов *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup> с интервалом расстояний Sm–S 2.862(1)–

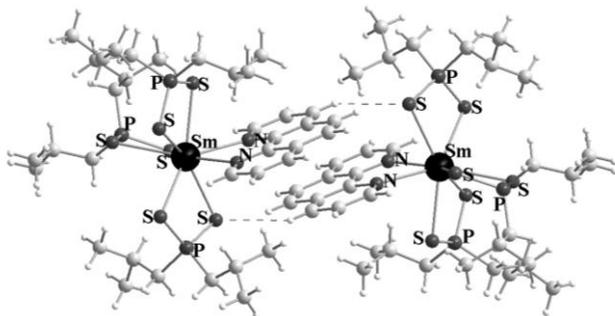
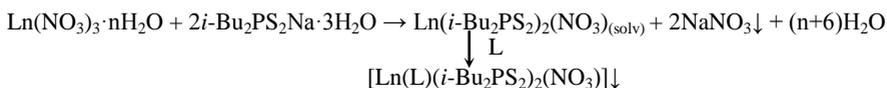


Рис. 3. Димерный ансамбль в кристаллической структуре **22a**

2.938(1)Å. Наличие контактов между атомами S...C ароматических колец соседних молекул Phen и слабой водородной связи S...H приводят к образованию димерного ансамбля (рис. 3). Молекулы MeCN слабо связаны с атомами молекул комплекса, что позволяет отнести **22a** к соединениям клатратного типа.

Определение молекулярной массы комплекса **22** показало, что это соединение в CHCl<sub>3</sub> является одноядерным, что согласуется с данными РСА для **22a** и свидетельствует об отсутствии диссоциации комплекса **22** в CHCl<sub>3</sub>.

При взаимодействии Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O в среде *i*-PrOH (**25**, **26**, **28–32**) или MeCN (**27**), последующем отфильтровывании NaNO<sub>3</sub> и добавлении L (L = Phen, 2,2'-Bipy) образуются разнолигандные комплексы состава [Ln(L)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm; L = Phen, 2,2'-Bipy):



Эти комплексы получены при небольшом избытке серосодержащего лиганда (мольные соотношения Ln<sup>3+</sup>:*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup> равны 1:3 (**25**) и 1:4 (**26–32**)). Для получения комплекса **29** требуется избыток 2,2'-Bipy (Sm<sup>3+</sup>:2,2'-Bipy = 1:2). Выходы комплексов Sm(III), Tb(III) и Tm(III) находятся в интервале 50–85%. Выходы комплексов Dy(III) ниже и составляют 40%.

При медленном испарении раствора комплекса [Dy(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (**27**) в MeCN получены монокристаллы. По данным РСА основу кристаллической структуры **27** составляют молекулы одноядерного комплекса. Атом Dy координирует 2 атома N лиганда Phen на расстояниях Dy–N 2.476(6) и 2.531(6)Å, 4 атома S двух лигандов *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup> на расстояниях Dy–S в интервале 2.767(2)–2.850(2)Å, а также 2 атома O бидентатно-циклического лиганда NO<sub>3</sub><sup>-</sup> на расстояниях Dy–O 2.409(6) и 2.430(6) (рис. 4). Координационный полиэдр атома Dy – искажённый додекаэдр. 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. Для комплексов **25–28** проводилось уточнение параметров элементарной ячейки. Полученные кристаллографические характеристики для **25–28** говорят об изоструктурности этих соединений. Раствор комплекса **27** в CDCl<sub>3</sub> исследован с помощью метода <sup>1</sup>H ЯМР при 293К. В растворе зарегистрированы молекулы комплекса **27**, а также некоординированные ионы *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup>. По-видимому, комплекс **27** в CDCl<sub>3</sub> частично диссоциирует.

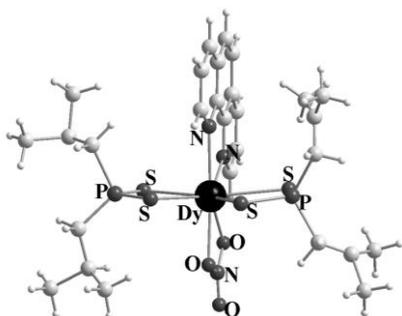


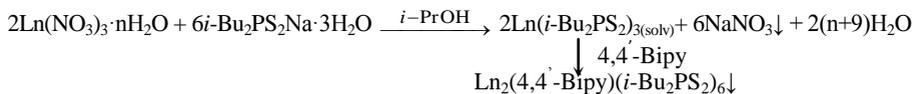
Рис. 4. Молекулярная структура комплекса [Dy(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]

Установлено, что все исследованные образцы имеют подобные дифрактограммы. Для комплексов **25–28** проводилось уточнение параметров элементарной ячейки. Полученные кристаллографические характеристики для **25–28** говорят об изоструктурности этих соединений. Раствор комплекса **27** в CDCl<sub>3</sub> исследован с помощью метода <sup>1</sup>H ЯМР при 293К. В растворе зарегистрированы молекулы комплекса **27**, а также некоординированные ионы *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup>. По-видимому, комплекс **27** в CDCl<sub>3</sub> частично диссоциирует.

Получены 6 твёрдых фаз двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>–[Tb(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] с мольными соотношениями Eu:Tb, равными 0.50:0.50, 0.80:0.20, 0.85:0.15, 0.90:0.10, 0.93:0.07, 0.95:0.05, по методике, описанной для синтеза индивидуальных комплексов [Ln(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], но без перекристаллизации полученных твёрдых фаз. По данным РФА все исследованные образцы изоструктурны комплексу **27**. Дифрактограмма комплекса [Eu(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)], описанная в [3], подобна дифрактограмме комплекса [Tb(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (**26**), что говорит об изоструктурности этих соединений. По-видимому, твёрдые фазы двойной системы [Eu(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>–[Tb(Phen)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] представляют собой твёрдые растворы замещения.

При медленном испарении растворов комплексов **30** и **32** в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> выращены монокристаллы солюватов комплексов [Tb(2,2'-Bipy)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**30a**) и [Tm(2,2'-Bipy)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**32a**). По данным РСА кристаллические структуры соединений **30a** и **32a** состоят из молекул одноядерных комплексов [Ln(2,2'-Bipy)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] и некоординированных молекул бензола, которые размещаются между молекулами комплекса. Молекулярные структуры комплексов [Ln(2,2'-Bipy)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (Ln = Tm, Tb) практически одинаковы. Атомы Ln координируют 2 атома N лиганда 2,2'-Bipy (Tm–N 2.483(1) и 2.555(1)Å, Tb–N 2.429(1) и 2.506(1)Å), 4 атома S двух лигандов *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>–</sup> (Tm–S 2.825(1)–2.857(1)Å, Tb–S 2.784(1)–2.825(1)Å), а также 2 атома O лиганда NO<sub>3</sub><sup>–</sup> (Tm–O 2.436(1) и 2.445(1)Å, Tb–O 2.386(1) и 2.399(1)Å) (рис. 5). Дифрактограммы комплексов **29–32** подобны.

Комплексы **33–35** состава Ln<sub>2</sub>(4,4'-Bipy)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (Ln = Sm, Eu, Tb) образуются при взаимодействии Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O в *i*-PrOH, отфильтровывании осадка NaNO<sub>3</sub> и добавлении раствора 4,4'-Bipy в *i*-PrOH (мольное соотношение 1:4:1):



Выходы комплексов **33–35** составляют 10–20%. По-видимому, низкие выходы этих соединений связаны с высокой растворимостью комплексов в *i*-PrOH. Получить монокристаллы этих соединений не удалось. ИК-спектры комплексов свидетельствуют о наличии и координации лигандов 4,4'-Bipy и *i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>–</sup>. Можно предположить, что в этих соединениях фрагменты

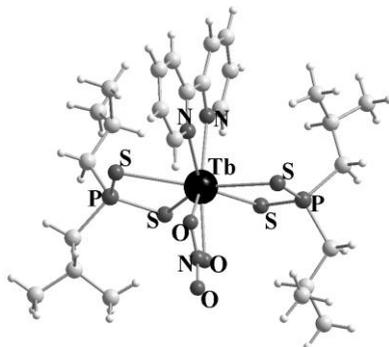
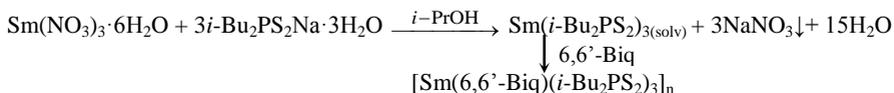


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса [Tb(2,2'-Bipy)(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] в **30a**

$\text{Ln}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  связаны через бидентатно-мостиковый лиганд 4,4'-Виру, при этом атом Ln имеет координационный полиэдр  $\text{NS}_6$ .

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  $i\text{-PrOH}$  (мольное соотношение 1:4:1 соответственно) образуется комплекс **36**, имеющий по данным элементного анализа эмпирическую формулу  $\text{Sm}(6,6'\text{-Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ :



По данным PCA соединение **36** является 1D-координационным полимером. 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 (рис. 6). В координационную сферу атома Sm входят 6 атомов S трёх лигандов  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$  на расстояниях Sm–S в интервале 2.884(1)–2.965(1) Å и 2 атома N лигандов 6,6'-Biq на расстояниях 2.699(4) и 2.731(4) Å. Координационный полиэдр  $\text{N}_2\text{S}_6$  атома Sm – искажённая тетрагональная антипризма. Комплекс **36** является первым примером координационного полимера, содержащего 1,1-дитиолатные лиганды.

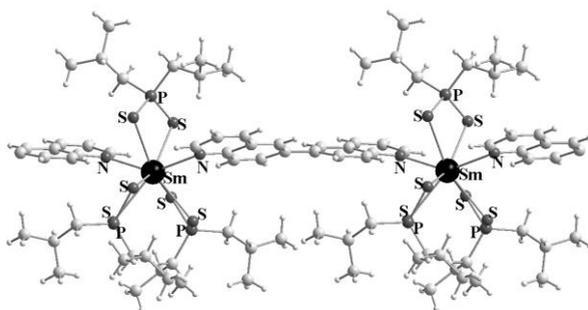
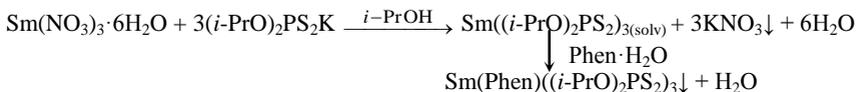


Рис. 6. Фрагмент полимерной цепочки в комплексе **36**

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) образуется комплекс  $\text{Sm}(\text{Phen})((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3$  (**37**):



Соединение **37** является первым примером разнолигандного комплекса Sm(III), имеющего в своем составе азотистый гетероцикл и диалкилдитиофосфат-ионы.

Комплексы, содержащие дитиофосфинат- и дитиофосфат-ионы растворимы в MeCN,  $i\text{-PrOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , бензоле. Все соединения были получены в обычных лабораторных условиях без обезвоживания исходных реагентов и растворителей. Синтезированные комплексы стабильны на воздухе длительное время.

**Магнитные свойства комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm), содержащих пирролидиндитиокарбамат- и динзобутилдитиофосфинат-ионы**

Для комплексов  $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  (Ln = Sm (2), Eu (3), Tb (5), Dy (6), Tm (7)),  $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Ln = Sm (8), Eu (9), Tb (10), Dy (11), Tm (12)) и  $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  (Ln = Sm (25), Tb (26), Dy (27), Tm (28)) исследованы магнитные свойства в интервале температур 2–300K. Экспериментальные зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) от температуры представлены на рис. 7. Эти соединения являются парамагнетиками при 300K. Высокотемпературные значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для исследованных комплексов хорошо согласуются с теоретическими значениями для ионов  $\text{Ln}^{3+}$  либо типичными экспериментальными значениями  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплексов этих ионов. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  существенно отличаются от таковых для комплексов ионов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ . Для комплексов ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  при понижении температуры  $\mu_{\text{эфф}}$  постепенно уменьшается до 0.59 и 0.58  $\mu_{\text{B}}$  соответственно при 5K, что обусловлено наличием близко расположенных по энергии к основному состоянию возбуждённых уровней, заселённость которых сильно меняется с температурой. В случае комплексов ионов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  возбуждённые состояния находятся гораздо выше по энергии и магнитные свойства определяются основным состоянием. Величины  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплексов этих ионов практически не меняются при понижении температуры до 50K и хорошо согласуются с теоретическими значениями для основного состояния (9.72  $\mu_{\text{B}}$  для  $\text{Tb}^{3+}$ ; 10.66  $\mu_{\text{B}}$  для  $\text{Dy}^{3+}$ ; 7.56  $\mu_{\text{B}}$  для  $\text{Tm}^{3+}$ ).

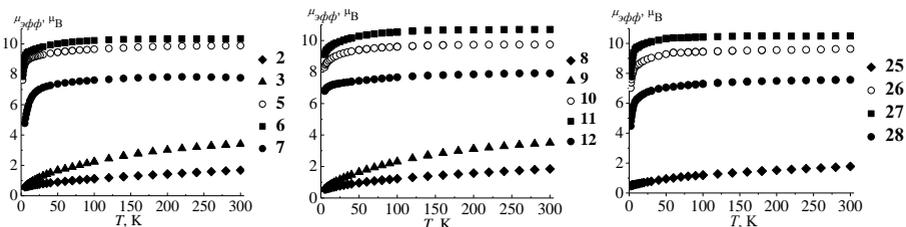


Рис. 7. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов 2, 3, 5–7, 8–12, 25–28

Таким образом, исследование магнитных свойств показало, что комплексобразование ионов  $\text{Ln}^{3+}$  с 1,1-дитиолатными лигандами, обладающими восстановительными свойствами, не сопровождается изменением степени окисления этих ионов.

Для комплексов 5, 11, 26–28 наблюдается переход в магнитноупорядоченное состояние при 2K, зависимость намагниченности ( $\sigma$ ) образца от величины напряжённости внешнего магнитного поля ( $H$ ) нелинейна (рис. 8) и не описывается функцией Бриллюэна. Петля гистерезиса отсутствует. Величины спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  при 2K, полученные из анализа зависимости  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ , составляют 24600, 27100, 21400, 25600 и 11000  $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$  для комплексов 5, 11, 26–28 соответственно.

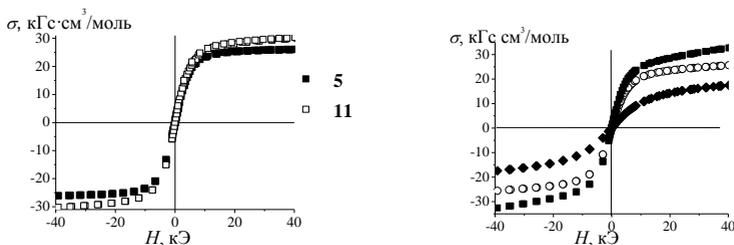


Рис. 8. Зависимость  $\sigma$  комплексов 5, 11, 26–28 от величины  $H$  при 2К

### Фотолюминесценция комплексов Ln(III) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm), содержащих 1,1-дитиолатные лиганды

Интенсивность ( $I$ ) люминесценции комплексов Ln в большой мере определяется разницей между величинами энергий нижнего возбуждённого триплетного уровня лиганда ( $T_1$ ) и испускающего уровня катиона лантанида.

Для определения энергий  $T_1$  лигандов используют спектры люминесценции комплексов Gd(III), поскольку они имеют только полосы фосфоресценции, соответствующие переходам энергии с уровня  $T_1$  лиганда на основной синглетный уровень лиганда ( $S_0$ ). В результате анализа спектров фосфоресценции комплексов  $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$  (**21**) (рис. 9а),  $[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$  (**23**) (рис. 9б) и  $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  (**4**) (рис. 9в) в поликристаллической фазе при 77К определены энергии  $T_1$  лигандов  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ , Phen,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ , равные 22520, 21390,  $18900 \pm 1500 \text{ cm}^{-1}$  соответственно.

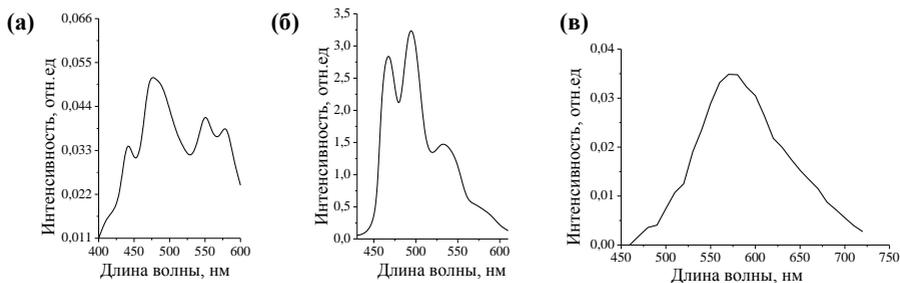
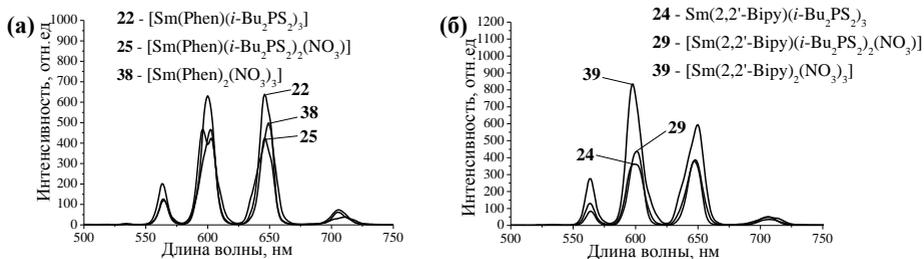


Рис. 9. Спектры фосфоресценции (77К,  $\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ nm}$ ) комплексов  $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$  (**21**) (а),  $[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$  (**23**) (б),  $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  (**4**)

При воздействии УФ-излучения на твёрдые комплексы Sm(III) наблюдается красное свечение. В спектрах ФЛ комплексов Sm(III) при 300К наблюдаются 4 полосы при 564 (переход  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ), 600 ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ), 646 ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ) и 706 нм ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ).

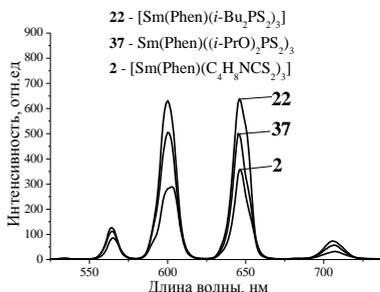
Для рассмотрения на качественном уровне влияния состава комплексов на  $I$  ФЛ проведено сравнение спектров ФЛ соединений Sm(III), содержащих три, два  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -иона и не содержащих  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы. Среди комплексов с Phen



**Рис. 10.** Спектры ФЛ комплексов **22**, **25**, **38**, содержащих 1,10-Phen ( $\lambda_{возб} = 340$  нм) (**а**); спектры ФЛ комплексов **24**, **29**, **39**, содержащих 2,2'-Bipy ( $\lambda_{возб} = 320$  нм) (**б**)

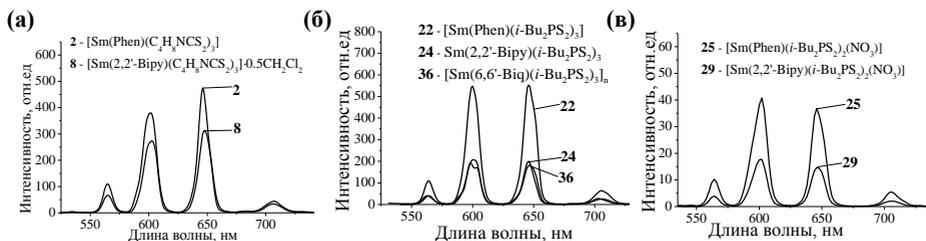
наибольшей  $I$  ФЛ обладает комплекс **22**, в составе которого отсутствует ион  $\text{NO}_3^-$  (рис. 10а). В ряду комплексов с 2,2'-Bipy первое место по  $I$  ФЛ занимает комплекс **39**, в котором отсутствуют  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы (рис. 10б).

При сравнении спектров ФЛ комплексов Sm(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**)) обнаружено, что  $I$  полос изменяется в следующем ряду:  $I(\mathbf{22}) > I(\mathbf{37}) > I(\mathbf{2})$ , т.е. наибольшей  $I$  ФЛ обладает комплекс Sm(III), содержащий  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ -ионы (рис. 11). Очевидно, что переход от группы  $\text{CS}_2$  (комплекс **2**) к группе  $\text{PS}_2$  (комплексы **22**, **37**) в составе 1,1-дитиолатных лигандов благоприятно влияет на  $I$  ФЛ. Вероятно, это связано с увеличением величины энергетической щели между  $T_1$  иона  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$  и испускающего уровня иона  $\text{Sm}^{3+}$ .



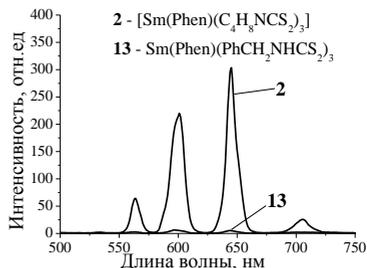
**Рис. 11.** Спектры ФЛ комплексов **2**, **22** ( $\lambda_{возб} = 340$  нм) и **37** ( $\lambda_{возб} = 330$  нм) с тремя типами 1,1-дитиолатных лигандов

Для рассмотрения влияния на  $I$  ФЛ типа N-гетероциклов, входящих в состав комплексов Sm(III), проведено сравнение спектров ФЛ для групп комплексов: 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. 12а); 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. 12б); 3)  $[\text{Sm}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  (L = Phen (**25**), 2,2'-Bipy (**29**)) (рис. 12в). Обнаружено, что наибольшей  $I$  ФЛ во всех случаях обладают комплексы Sm(III), содержащие молекулу Phen. Интенсивность ФЛ координационного полимера полимера **36**, содержащего молекулу 6,6'-Biq, примерно равна  $I$  ФЛ одноядерного комплекса **24**, включающего молекулу 2,2'-Bipy. По-видимому, энергетическая щель между низшим излучающим уровнем иона  $\text{Sm}^{3+}$  и триплетным уровнем Phen является более оптимальной по сравнению с соответствующей величиной между низшим излучающим уровнем иона  $\text{Sm}^{3+}$  и триплетным уровнем 2,2'-Bipy и 6,6'-Biq, что приводит к более интенсивной ФЛ комплексов  $\text{Sm}^{3+}$ , содержащих Phen.



**Рис. 12.** Спектры ФЛ комплексов **2** и **8** ( $\lambda_{возб} = 340$  нм) (**а**); спектры ФЛ комплексов **22**, **24**, **36** ( $\lambda_{возб} = 340$  нм) (**б**); спектры ФЛ комплексов **25** ( $\lambda_{возб} = 350$  нм) и **29** ( $\lambda_{возб} = 320$  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**) найдено, что замена гетероциклического фрагмента  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$  на группу  $\text{PhCH}_2\text{NH}$ , имеющую бензольное ядро, приводит к понижению  $I$  ФЛ в комплексе **13** (рис. 13). Очевидно, что природа дитиокарбаматного лиганда существенно влияет на эффективность ФЛ разнолигандных комплексов  $\text{Sm}^{3+}$ .

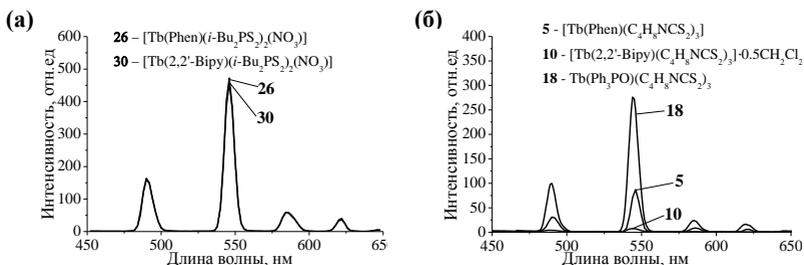


**Рис. 13.** Спектр ФЛ комплексов **2** и **13** ( $\lambda_{возб} = 330$  нм)

При воздействии на комплексы  $\text{Tb}(\text{III})$  УФ-излучения наблюдается зелёное свечение.

В спектрах ФЛ комплексов  $\text{Tb}(\text{III})$  имеются 4 полосы при 490 ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 545 ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), 585 ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ), 622 ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ). Наибольшую  $I$  ФЛ в спектрах всех комплексов  $\text{Tb}(\text{III})$  имеет «зелёная» полоса с  $\lambda_{max} \sim 545$  нм.

С целью исследования влияния N-гетероциклов, входящих в состав комплексов  $\text{Tb}(\text{III})$ , на  $I$  ФЛ проведено сравнение спектров ФЛ соединений: 1)  $[\text{Tb}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  ( $\text{L} = \text{Phen}$  (**26**), 2,2'-Bipy (**30**)); 2)  $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$  (**5**) и  $[\text{Tb}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**10**) (рис. 14). В спектрах ФЛ дитиофосфинатных комплексов **26** и **30**  $I$  всех полос практически одинаковы (рис. 14а). Интенсивность полос в спектре ФЛ пирролидиндитиокарбаматного комплекса **5**, содержащего Phen, примерно в 10 раз больше  $I$  полос комплекса **10**, имеющего 2,2'-Bipy. Комплекс **18**, имеющий лиганд  $\text{Ph}_3\text{PO}$ , обладает более яркой ФЛ по сравнению с комплексами **5**, **10** содержащими N-гетероциклы (рис. 14б).



**Рис. 14.** Спектры ФЛ комплексов **26** ( $\lambda_{возб} = 350$  нм), **30** ( $\lambda_{возб} = 320$  нм) (**а**); спектры ФЛ комплексов **5** ( $\lambda_{возб} = 330$  нм), **10** ( $\lambda_{возб} = 314$  нм), **18** ( $\lambda_{возб} = 315$  нм) (**б**)

Для оценки влияния природы дитиокарбаматного лиганда, входящего в состав комплекса, на *I* ФЛ, 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**) (рис. 15). Комплекс **15**, содержащий лиганды  $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$ , имеющие бензольное ядро, обладает более яркой ФЛ по сравнению с комплексом **5**, содержащим ионы  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$  (рис. 15). Интересно, что в случае комплексов  $\text{Sm}(\text{III})$  **2** и **13** аналогичного состава наблюдается обратная ситуация.

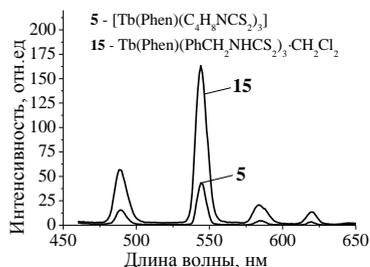


Рис. 15. Спектры ФЛ комплексов **5** и **15** ( $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм)

При воздействии УФ-излучения на комплексы  $\text{Dy}(\text{III})$  наблюдается белое свечение. В спектрах ФЛ комплексов иона  $\text{Dy}^{3+}$  **27** и **31** наблюдаются четыре полосы при 425 ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ), 482 ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ), 575 ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ), 663 ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ) нм (рис. 16). Наибольшей *I* в спектрах ФЛ соединений **27** и **31** обладает «белая» полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 575$  нм.

Интенсивность полос комплекса **27**, содержащего Phen, примерно в 2 раза меньше по сравнению с *I* полос комплекса **31** с 2,2'-Bipy (рис. 16). В спектре ФЛ комплекса **6** имеется лишь полоса слабой *I* при 573 нм (переход  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ). Комплекс  $[\text{Dy}(2,2'\text{-Bipy})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**11**) ФЛ не обладает.

При действии УФ-излучения на комплексы  $\text{Eu}(\text{III})$  **3** и **14**, содержащие Phen, наблюдается красное свечение. Спектры ФЛ комплексов **3** и **14** содержат две полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 593$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) и 616 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ). При анализе влияния природы дитиокарбаматного лиганда на *I* ФЛ комплексов  $\text{Eu}(\text{III})$  найдено, что комплекс **3**, имеющий фрагмент  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ , проявляет более интенсивную ФЛ по сравнению с комплексом **14**, содержащим фрагмент  $\text{PhCH}_2\text{NH}$  (рис. 17). Дитиокарбаматные комплексы  $\text{Eu}(\text{III})$  **9** и **17**, имеющие 2,2'-Bipy и  $\text{Ph}_3\text{PO}$  соответственно, не проявляют ФЛ.

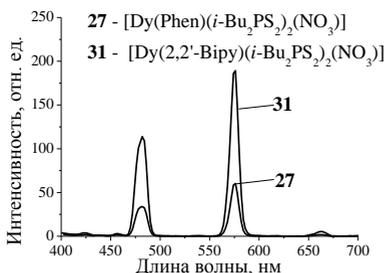


Рис. 16. Спектры ФЛ комплексов **27** и **31** ( $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм)

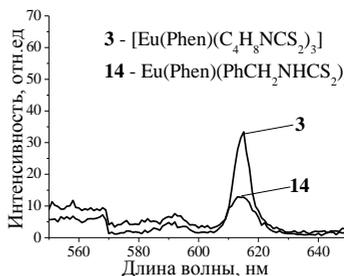


Рис. 17. Спектры ФЛ комплексов **3** и **14** ( $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм)

При действии УФ-излучения комплексы  $\text{Tm}(\text{III})$  **28** и **32** проявляют слабую белую ФЛ. В спектрах ФЛ комплексов **28** и **32** имеется полоса при 477 нм, соответствующая переходу  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  в ионе  $\text{Tm}^{3+}$  (рис. 18). Спектр ФЛ

комплекса **28** при 649 нм содержит полосу низкой  $I$ , соответствующую переходу  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  в ионе  $Tm^{3+}$ .

При рассмотрении влияния природы Ln на  $I$  ФЛ найдено, что для комплексов  $[Ln(Phen)(C_4H_8NCS_2)_3]$  ( $Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm$ ) интенсивность ФЛ убывает в ряду  $I(Sm^{3+}) > I(Tb^{3+}) \gg I(Eu^{3+}) \sim I(Dy^{3+})$ , комплекс иона  $Tm^{3+}$  не обладает ФЛ (рис. 19). Аналогичный характер изменения  $I$  ФЛ наблюдается и для комплексов  $[Ln(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3] \cdot 0.5CH_2Cl_2$  ( $Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm$ ). Комплекс иона  $Sm^{3+}$  обладает наибольшей  $I$  ФЛ, а комплексы ионов  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  вообще не люминесцируют. Эта тенденция изменения  $I$  ФЛ в найденных рядах отличается от наблюдающейся в литературе для комплексов Ln(III) с N- и O-донорными лигандами, для которых лучшими эмиттерами являются соединения ионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

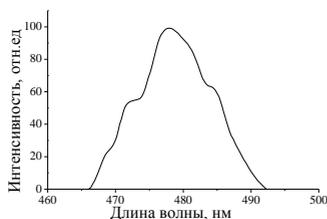


Рис. 18. Спектр ФЛ комплекса **28**  
( $\lambda_{возб} = 330$  нм)

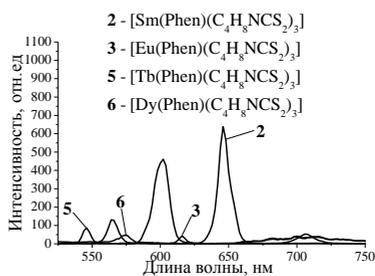
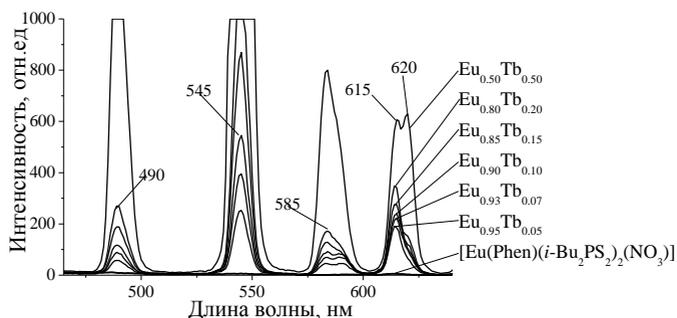


Рис. 19. Спектры ФЛ комплексов **2, 3, 5, 6**  
( $\lambda_{возб} = 330$  нм)

В случае других рядов дитиокарбаматных комплексов составов  $Ln(Phen)(PhCH_2NHCS_2)_3$  ( $Ln = Sm, Eu, Tb$ ) и  $Ln(Ph_3PO)(C_4H_8NCS_2)_3$  ( $Ln = Sm, Tb$ ), а также дитиофосфинатных комплексов  $[Ln(2,2'-Bipy)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$  ( $Ln = Sm, Tb, Dy$ ) интенсивность ФЛ уменьшается в ряду:  $I(Tb^{3+}) > I(Sm^{3+}) > I(Eu^{3+})$ .

Комплексы **33, 34, 35** состава  $Ln_2(4,4'-Bipy)(i-Bu_2PS_2)_6$  ( $Ln = Sm, Eu, Tb$ ) ФЛ не проявляют.

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). Индивидуальный мелкокристаллический комплекс  $[Eu(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$  ФЛ не обладает. В спектрах ФЛ твёрдых фаз системы помимо четырех полос, соответствующих энергетическим переходам в ионе  $Tb^{3+}$  при 490, 545, 585, 620 нм, появляется полоса при 615 нм, соответствующая переходу энергии в ионе  $Eu^{3+}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) (рис. 20). По-видимому, в исследованной системе происходит переход энергии  $Tb(III) \rightarrow Eu(III)$ , что позволяет зарегистрировать ФЛ иона  $Eu^{3+}$ .



**Рис. 20.** Спектры ФЛ комплекса  $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  и твёрдых фаз двойной системы  $[\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]\text{-}[\text{Tb}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  ( $\text{Eu}_{0.50}\text{Tb}_{0.50}$ ,  $\text{Eu}_{0.80}\text{Tb}_{0.20}$ ,  $\text{Eu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}$ ,  $\text{Eu}_{0.90}\text{Tb}_{0.10}$ ,  $\text{Eu}_{0.93}\text{Tb}_{0.07}$  и  $\text{Eu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}$ ) ( $\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$ )

## 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  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ ,  $\text{PhCH}_2\text{NCS}_2^-$ ,  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ ,  $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ ) и N-гетероциклы (Phen, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy, 6,6'-Biq) или  $\text{Ph}_3\text{PO}$ , 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 PCA 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  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и Phen, 2,2'-Bipy – бидентатно-циклические, 6,6'-бихинолин – бидентатно-мостиковый лиганд. На основе данных PCA, 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  $\text{Ln}^{3+}$ . 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  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{CS}_2$  на  $\text{PS}_2$  в комплексах  $\text{Sm}(\text{Phen})\text{A}_3$  ( $\text{A} = \text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ ,  $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ ,  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ ) 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  $\text{NO}_3^-$ ;
  - в комплексах  $[\text{Ln}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$  ( $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$ )  $\text{Phen}$  проявляет большую 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 соединений  $\text{Tb}(\text{III})$  сенсibiliзирующая способность  $\text{Phen}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}(\text{III})$ .

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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 фотолуминесцентные свойства  $\text{Sm}(\text{L})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  ( $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$ ) // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 976-981.
2. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Усков Е.М., Рахманова М.И., Алексеев А.В., Ларионов С.В. Синтез, строение и фотолуминесценция 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.
3. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Усков Е.М., Глинская Л.А., Антонова О.А., Ларионов С.В. Синтез и фотолуминесценция разнолигандных комплексов  $\text{Sm}(\text{III})$ , содержащих азотистые гетероциклы ( $\text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$ ), анионы  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ ,  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ ,  $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Кристаллическая структура соединения  $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})_2(\text{NO}_3)_3$  // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 41-45.
4. Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Рахманова М.И., Куратьева Н.В., Корольков И.В., Ларионов С.В. Синтез и фотолуминесценция 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  $[\text{Ln}(2,2'\text{-Bipy})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Tb}$ ) // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 628-635.
5. Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Антонова О.В., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. Синтез, структура и фотолуминесценция координационного полимера  $[\text{Sm}(\text{biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$  // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 3. – С. 184-187.
6. 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

Dy(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Магнитные свойства и фотолюминесценция изоструктурных комплексов Ln(Phen)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm) // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 339-347.

7. 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 Ln(2,2'-Bipy)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm) // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 10. – С. 740-747.

### Список цитируемой литературы

[1]. Dahiya K.K., Kaushik N.K. Studies on lanthanide(III) hexamethylenedithiocarbamate complexes // Indian J. Chem. – 1988. – V. 27A. – P. 449-450.

[2]. Kobayashi T., Naruke H., Yamase T. Photoluminescence and molecular structure of tetrakis(N,N-dimethyldithiocarbamate)europate(III) // Chem. Lett. – 1997. – V. 26. N 9. – P. 907-908.

[3]. Варанд В.Л., Усков Е.М., Корольков И.В., Ларионов С.В. Синтез и люминесцентные свойства комплексов EuL(*i*-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>) (L = Phen, 2,2'-Bipy, 4,4'-Bipy) // Журн. общей химии. – 2009. – Т. 79, вып. 2. – С. 240-243.

[4]. Ларионов С.В., Варанд В.Л., Клевцова Р.Ф., Леонова Т.Г., Глинская Л.А., Усков Е.М. Синтез разнолигандного комплекса Nd(Phen){(*iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>), кристаллическая структура [Nd(Phen){(*iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] и люминесцентные свойства этих соединений // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 12. – С. 944-950.

[5]. 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.

[6]. 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.

[7]. 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 Ln(Pdc)<sub>3</sub>(Phen) // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 231-238.

[8]. Варанд В.Л., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Ларионов С.В. Получение разнолигандных соединений LnL{(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>}<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; L = 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил) Кристаллические и молекулярные структуры соединений [Eu(Phen){(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] и [Eu(2,2'-Bipy){(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, № 11. – С. 869-877.

**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 Rh<sub>3</sub>PO**

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 15.04.2015.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 76  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090