

УДК 541.49+546.562

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ (ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ)

М.Г.Аббасов

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана,
AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида, 29; e-mail: miri20095915@mail.ru*

В обзоре приведены литературные данные по комплексным соединениям трехвалентных лантанидов с органическими лигандами. Обсуждено строение и свойства комплексов с моно- и бидентатными O,O, N,O, и N,N хромофорами, макроциклами, аренами, аминокислотами, различными шиффовыми основаниями (ШО) и гидрированными по азометиновой группе ШО.

Ключевые слова: комплексы трехвалентных лантанидов, гидрированные лиганы, макроциклы, ареновые комплексы, аминокислоты, шиффовы основания.

Введение

Комплексы трехвалентных лантанидов с органическими лигандами находят применение в различных отраслях науки и техники. Практическое применение и прикладная значимость лантанидов и их комплексов разнообразны - это, прежде всего, атомная энергетика, современная электронная и лазерная технология, медицина, биохимия [1-25]. В настоящее время комплексы лантанидов все чаще и весьма удачно используются в медицинских целях, в частности, как блокирующие компоненты против злокачественных опухолей [26-30]. Синтез и применение растворимых солей нуклеинатов РЭ для электронно-микроскопических исследований ДНК, а также ее аналитическое определение и глубокая очистка является одним из многообещающих направлений современной науки.

Поэтому интерес к синтезу комплексов лантанидов в последние годы значительно вырос. История получения и их использования обобщены в монографиях [31-41]. Здесь же приведены подробные данные о магнитных и спектральных характеристиках лантанидов.

Принято считать, что 4f-электроны непосредственного участия в образовании химической связи не принимают, а участвуют в нем только путем гибридизации

с внешними d,s и p электронами [42-49]. При слабом возбуждении один (реже два) 4f-электрона переходят на 5d-подуровень, остальные же 4f-электроны, экранированные $5s^2 5p^6$ - электронами, почти не оказывают влияния на химические свойства элементов. Таким образом, свойства РЭ, в основном определяются $5d^1$ и $6s^2$ - электронами, поэтому РЭ имеют очень большое сходство с элементами III группы, Sc и Y.

Наряду с практической точки зрения, синтез и изучение комплексов лантанидов представляют теоретическую значимость и служат для развития наших представлений в области химической связи. Исследование строения и свойств комплексов лантанидных элементов физико-химическими и другими методами открывает новые возможности для изучения тонких особенностей строения электронных конфигураций и их перераспределения по вырожденным энергетическим уровням под действием различных внешних полей или внутреннего перераспределения электронного состояния [50-57].

В 60-х годах прошлого столетия комплексы Ln изучались, в основном с помощью термохимических методов с определением термохимических характеристик, которые со временем уступили свое место тонким физико-химическим методам исследования (исследованиям спектров

поглощения в различных областях электромагнитных волн, спектров люминесценции и

фосфоресценции, магнитным измерениям, структурным методам и т.д.).

Особенности координационной химии лантанидов

Теоретические предпосылки для изучения лантанидных комплексов создавались и развивались на основе уже обработанных систем с d-переходными элементами. Несмотря на очень большое сходство между ними, РЗЭ обладают рядом существенных различий, которые приходится учитывать при комплексообразовании:

- как металлы f-элементы они более активны,

- ионные радиусы атомов и ионов Ln намного больше, чем у d-элементов,

- 4f оболочки лантанидов еще сильнее экранированы, чем соответствующие оболочки d-элементов,

- электронные конфигурации 4f-элементов намного сложнее, чем d-элементов.

Эти и другие особенности f-элементов дают специфические разнообразия при координации. Эти разнообразия выражаются, прежде всего, в различии отношения d и f-элементов к координации с известными хромофорами. Например, если склонность к донорным атомам d-переходных металлов расположена в ряду N > S > O или S > N > O, то для f-переходных элементов такой ряд подобен ряду для щелочных металлов: O > N > S. Координационное число лантанидных комплексов достигает 16, при этом дентатность лигандов может меняться в больших интервалах. Приходится быть очень внимательным при комплексообразовании РЗЭ в водных растворах, так как при pH~5 многие комплексы склонны к разрушению; при последовательном разбавлении водой координационные соединения сначала переходят в гидроксикомплексы, гидроксисоли и при неумеренном увеличении количества воды образуются нерастворимые гидроксиды Ln(III). Эти тенденции, а также гидролиз комплексов Ln увеличиваются в ряду La-Lu. По этой причине pH-потенциометрические, спектрофотометри-

ческие и дифференциально спектрофотометрические методы исследования водных растворов РЗЭ нашли довольно широкое применение, так как устойчивость полученных комплексов в растворах и многие другие свойства очень сильно зависят от pH водных растворов.

Надо отметить, что в водных растворах стабильность комплексов Ln с органическими лигандами существенно больше, чем с неорганическими. Очень часто лантаниды со многими солями активных металлов образуют би- или полиядерные комплексы, напоминающие двойные соли.

Комplexообразование лантанидов с неорганическими, реже с органическими лигандами, сопровождается изменением степеней окисления центральных ионов.

Экстракционное разделение редких элементов с кислородсодержащими органическими лигандами, в частности с β-дикетонами с участием электронодонорных, электронейтральных соединений – алкилфосфатов, диалкилфосфиноксидов, диалкильсульфоноксидов существенно облегчается благодаря образованию устойчивых тройных комплексов состава Ln(L)₃CA, где CA называется синергическим агентом, а само явления синергизмом.

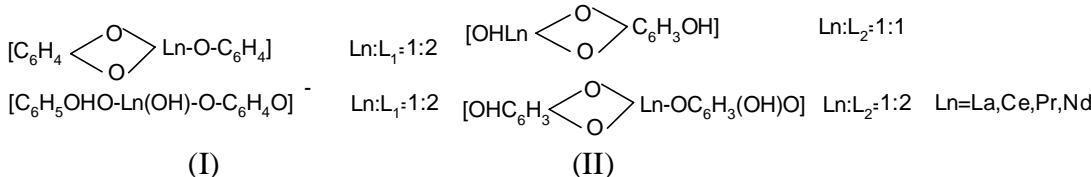
Сравнивая комплексы 4f-элементов с различными кислород- и азотсодержащими лигандами, мы иногда находим, что координация с атомами азота повышает устойчивость комплексов, причем β-аминокислоты образуют более устойчивые комплексы, чем α-аминокислот. Вопрос о том, оказывают ли дополнительные функциональные группы в аминокислотах индуктивное действие на образование комплекса или принимают участие в образовании ионной или координационной связи, по сей день до конца еще не решен. В настоящее время не имеется достаточно точных критериев для объяснения валентных

изменений центральных ионов лантанидов при комплексообразовании. Иногда значение pK_a лигандов и величина pK_a образовавшихся комплексов лантанидов прямо противоречат друг другу.

Эти и другие неразрешенные вопросы делают изучение редкоземельных элементов и их комплексов более привлекательным и востребованным.

Комплексы лантанидов с моно- или бидентатными O,O, N,O, и N,N хромофорами

Изучение свойств координационных соединений лантанидов с полифенолами [37] показали, что оба лиганда - о-диокси-бензол(H_2L^1)(пирокатехин) и 1,2,3-триокси-бензол(H_2L^2)(пирогаллол) ведут себя, в основном как двухзарядные и однозарядные ионы и образуют катионные комплексы. При изучении устойчивости координационных

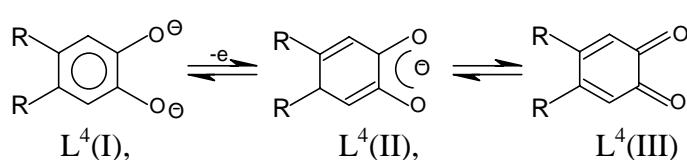


соединений при разных pH найдено, что в щелочной среде наиболее устойчивыми являются комплексы о-диоксибензола (I), а наименее устойчивыми – комплексы 1,2,3-триоксибензола (II) с тяжелыми РЗЭ. Авторы объясняют это относительно низким значением pK_a спиртовых групп о-диоксибензола, чем 1,2,3-триоксибензола.

При использовании дисульфопроизводного о-диоксибензола - 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфата натрия (тирон) получается более устойчивый растворимый комплекс [37]. При добавлении слабокислого водного раствора 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфата натрия (H_2L^3) к нейтральным солям лантанидов pH раствора понижается до 2-3. Это можно объяснить вытеснением ионов водорода из спиртовых групп лиганда, и поэтому при повышении pH комплексы более устойчивы, так как свободные H^+ ионы, освободившиеся от лиганда, препятствуют образованию гидроксокомплексов.

С изменением pH и соотношения Ln:L₃ состав полученных комплексов меняется. Например, в случае Nd:L₃ =1:1 и pH=6-7 полученный комплекс соответствует формуле [Na₆[Nd₂[C₆H₂O₂(SO₃)₂]₃, а при Nd:L₃=1:1.5 и pH=14 – формуле [Na[Nd[C₆H₂O₂·(SO₃)₂].

В обзоре [58] из солей о-диоксибензола и тетрахлор-1,2-диоксибензола путем стадийного окисления получены соответствующие хиноны: 1,2-бензочиноны(H_2L^4) или 3,5-бензодиен-1,2-дионы и комплексы Ce^{3+} с ними.



где R- H, третбутил, , L⁴(I)-катехолатная, L⁴(II)-семихиноновая и L⁴(III)-хиноновая формы.

Были получены восьмикоординационные кристаллические вещества с L^4 (III) с додекаэдральным строением и изучены их кристаллические структуры. При комплексообразовании Ce^{3+} переходит в Ce^{4+} [Ce(1,2-

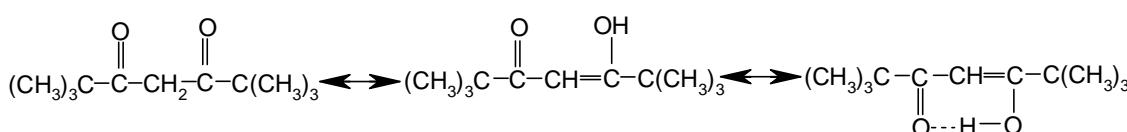
$O_2C_6H_4)^{4-}$. Синтезированы также комплексы следующих составов: $[Ce^{IV}(кат)_4]^{4-}$, $[Ce^{III}(кат)_4]^{5-}$. Gd^{3+} с лигандом в енольной форме образует комплексы состава

$[\{\text{Gd}(\text{кат})_3\}_3]^{6-}$, $[\text{Gd}(1,2-\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4]^{5-}$ в основном в виде димеров или полимеров.

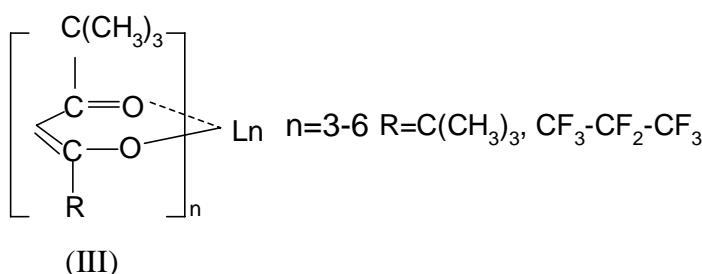
Как мы отметили, комплексы РЗЭ с β -дикетонами, ацетилацетонами и их производными, благодаря их растворимости в органических растворителях, изначально широко применялись для разделения лантанидов и поэтому много исследовались. В работе [37] подробно изучено явление синергизма в комплексах лантанидов с β -дикетонами в присутствии алкилфосфатов, диалкилфосфиноксидов и диалкилсульфоксидов. Изучены оптические свойства комплексов Eu и Tb с β -дикетонами. В

результате этих исследований впервые получены комплексы РЗЭ с координационным числом больше 6.

В работе [59] получены комплексы трехвалентных лантанидов с различными производными β -дикетонов и изучены их химические, биологические и катализитические свойства. Координационные числа комплексов меняются от 6 до 12. При комплексообразовании β -дикетоны (HL^5) переходят в енольную форму, отщепляя протоны и образуя хелатные соединения разного состава в зависимости соотношения $Ln^{3+}:L^5$.

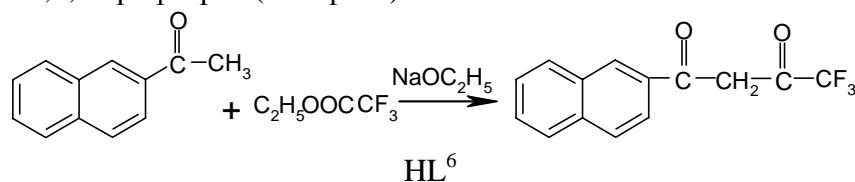


При комплексообразовании β -дикетоны(III), а также их производные ведут себя как однозарядные, бидентатные лиганды.



В работе[60] синтезирован новый комплекс Pr(III) состава $\text{Pr}[\text{HL}^6]_3 \cdot \text{Phen}$, где HL^6 - 4,4,4-трифтор-1-(β-нафтил)-1,3-бутандион и Phen-1,10 фенантролин. Определена его структура и изучены люминесцентные свойства. По мнению авторов, здесь имеет место, так называемый антенный эффект, который проявляется в передаче эффективной энергии от лиганда к центральному иону. Лиганд 4,4,4-трифтор-1-(2-нафтил)-

1,3-бутандион был синтезирован по реакции Кляйзена - конденсацией 2-ацетилнафталина и этилтрифторацетила в присутствии этилата натрия. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в обезвоженном этиловом спирте при $T=70^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Выпавший осадок был перекристаллизован из разбавленного этанола.



Комплекс $\text{Pr}(\text{HL}^6)_3\text{Phen}$ был получен добавлением по каплям при перемешивании спиртового раствора $\text{PrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1ммоль) к смеси 1ммоля Phen and 3 ммолей HL^6 в 20мл этианола с последующей нейтрализацией

реакционного раствора с помощью 3ммоля NaOH. Смесь нагревалась до 80°С, перемешивалась при этой температуре 4ч., потом отфильтровывалась, промывалась этанолом и полученные кристаллы

сушились под вакуумом. Как и другие β -дикетоны лиганд HL^6 ведет себя как двухдентатный однозарядный лиганд.

Как уже отмечалось, ацетилацетонаты [37] были одним из первых полученных комплексов РЗЭ и поэтому существует множество работ по изучению соединений лантанидов с ацетилацетоном и его производными. В частности, синтезированы координационные соединения Ln с трифторацетилацетоном (HL^7), гексафторацетилацетон (HL^8), пропионилацетон (HL^9), 1,,1,1,2,2,-пентафторгептадион (HL^{10}), дibenзоилметан(HL^{11})[37]. Во всех случаях эти вещества ведут себя как однозарядные бидентатные лиганда.

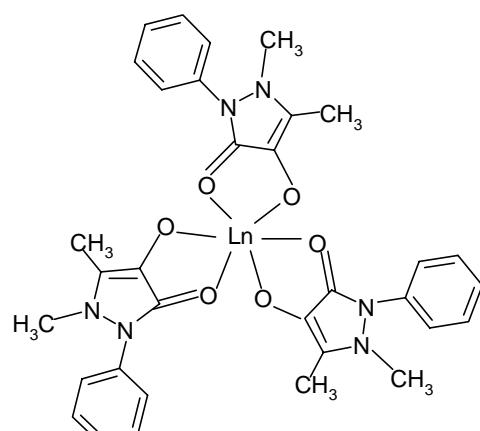
РЗЭ образуют со спиртами комплексные соединения типа сольватов и алкоголятов. В обоих типах комплексов координация молекул осуществляется через кислород спиртовой группы. В сольватах при этом сохраняется связь кислорода гидроксильной группы с протоном, в алкоголятах ион РЗЭ замещает водород спиртовой группы. Характер продукта реакции взаимодействия РЗЭ со спиртом (солвата или алкоголята) определяется константой кислотной диссоциации спирта, средой, в которой протекает реакция, и устойчивостью образующихся соединений.

Комpleксы лантанидов с одно-, дву- и полиосновными карбоновыми кислотами, методы их получения, состав и основные свойства описаны в монографиях [2-5]. Эти комплексы, в основном труднорастворимы и выделяются с различным содержанием молекул кристаллизационной воды, количество которых уменьшается в ряду лантан-лютеций. Сравнение комплексов РЗЭ с анионами двухосновных карбоновых кислот с различной длиной углеродной цепи - малоновой, янтарной, глутаровой и других показало, что с увеличением длины углеродной цепи устойчивость координационных соединений уменьшается, а в ряду лантан - лютеций повышается. В кислых растворах ($pH \leq 2 \div 3$) образуются преимущественно комплексы с однозарядными

анионами, в слабокислых и нейтральных ($pH \leq 4 \div 6$) с двухзарядными. Так как комплексы лантанидов с двухосновными карбоновыми кислотами использовались в основном для экстракции, была подробно исследована их растворимость в воде и различных минеральных кислотах - соляной, азотной, серной и т.д.

Для Ln^{3+} характерно образование связей с кислородом, и комплексные соединения с органическими лигандами, координированными через атомы кислорода, весьма распространены. Некоторые из этих соединений нашли практическое применение в технологии и в анализе редких земель. Так, оксалаты РЗЭ используются для группового отделения РЗЭ от тория и для концентрирования редких земель; соединения с оксикарбоновыми кислотами - для хроматографического разделения РЗЭ; соединения с кетонами, β -дикетонами и эфирами играют большую роль в экстракционных процессах. В аналитической химии редкоземельных элементов приобретают большое значение пока еще малоизученные соединения с окрашенными органическими кислородсодержащими лигандами. Некоторые комплексные соединения РЗЭ обладают специфическими оптическими свойствами и перспективны для применения в оптических квантовых генераторах.

Влияние органических лигандов на магнитные свойства лантанидных комплексов исследовано в работах [61,62]. В работе [62] были синтезированы комплексы $Ln(III)$, где $Ln(III) = La(III)$, $Pr(III)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$, $Gd(III)$, $Dy(III)$ and $Y(III)$, с 4-гидроксиантипирином (HL^{12}), которые были изучены методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектрометрии, рентгеновской порошковой дифрактометрии и термогравиметрии. С помощью вышеуказанных методов найдено, что (HL^{13}) ведет себя как однозарядный, бидентатный лиганд. Магнитные измерения показали, что комплексы $La(III)$ и $Y(III)$ (IV) являются диамагнитными, а остальные обладают парамагнитными свойствами.

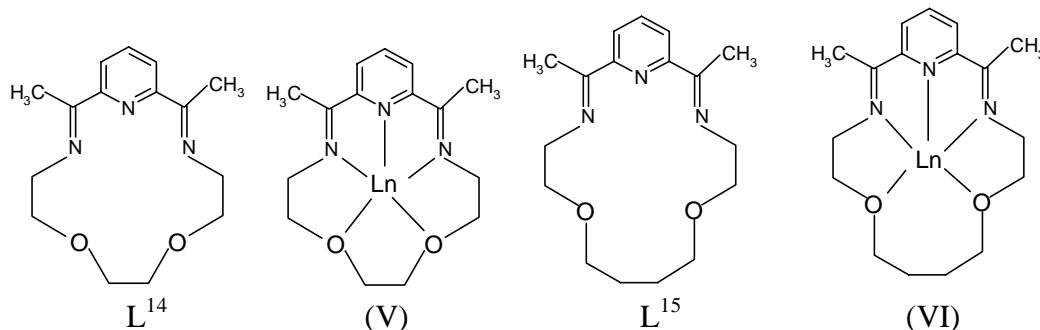


(IV)

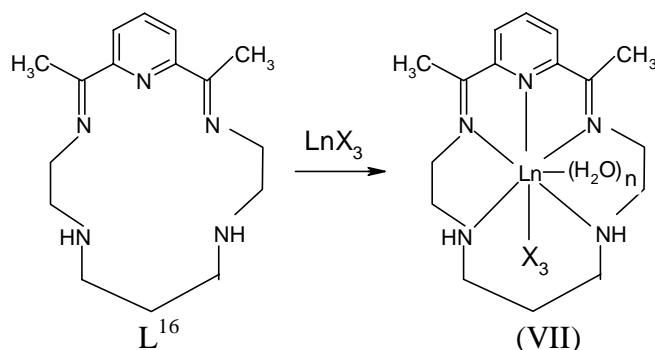
Комплексы лантанидов с макроциклическими

Большие заряды и диаметры трехвалентных ионов лантанидов делают их удобным комплексообразующим агентом для макроциклов[63-67]. В работе [63] был проведен темплатный синтез комплексов состава $\text{LnL}^{14}(\text{H}_2\text{O})_{3-6}\text{X}_3$ конденсацией 2,6-диацетилпиридина и 1,8-диамино-3,6-диоксаоктана в присутствии хлоридов и перхлоратов Y(III) , Dy(III) , Er(III) , Tb(III) и

Lu(III) и получены пентадентатные комплексы с N_2O_3 хромофором с 15-членным макроциклом(V). Аналогичным образом синтезирован и пентадентатный N_2O_3 хромофорный комплекс $LnL^{15}(H_2O)_3\cdot_6X_3$ с 19-членным макроциклом(VI), производным 2,6-диацетилпири-дина и 1,12-диамин-4,9-диоксадодекана.

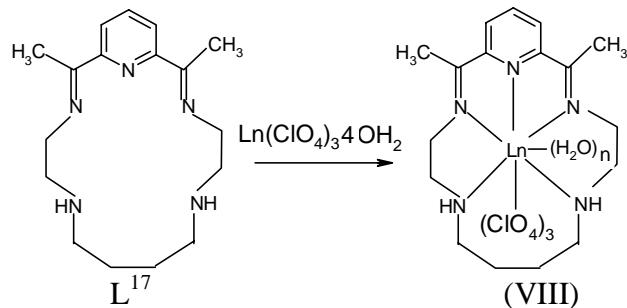


В этой же работе на основе 2,6-диацетилпиридина и 4,9-диазонон-1,12-диамина были синтезированы 16-членные макроциклы (L^{16}) с N₅ донорными атомами как результат образования шиффового основания из исходных соединений при соотношении 1:1 и получены комплексные соединения в присутствии трехвалентных солей (LnX_3) общей формулы M(L_7)X₃·nH₂O (VII), где X = NO₃¹⁻, ClO₄¹⁻, Cl¹⁻, CF₃SO₃¹⁻, n=0-5.



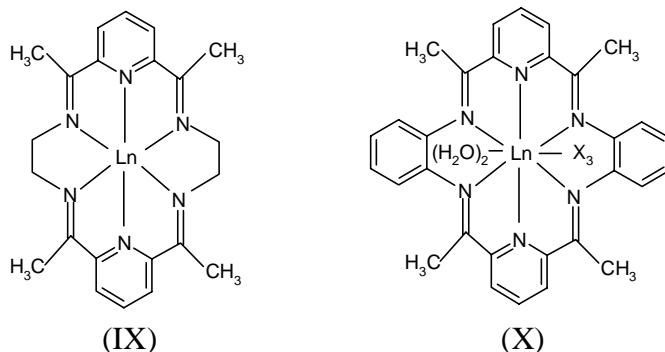
Аналогичный темплатный синтез был проведен взаимодействием 1,12 диамин-4,9-диазододекана и 2,6 диацетилюридин с

получением 19-членного макроцикла (L^{17}) и комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ с ним общей формулы $\text{Ln}(L^{17})(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (VIII), где $n=3-4$.



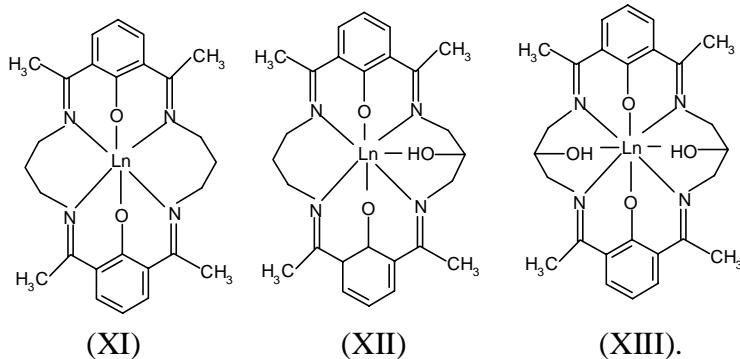
При соотношениях (1:1) 2,6-диацетилуридина и этилендиамина или о-фенилендиамина с участием солей $\text{Ln}(\text{III})$

получаются 18-членные гексадентатные N_6 -хромофорные комплексы(IX), (X).



На основе 2,6-дiformилфенола и производных диаминов были проведены синтезы макроциклов с разными хромо-

форами (N_4O_2 , N_4O_3 , N_4O_4 ,) и соответствующих комплексов с ними (XI),(XII),(XIII).



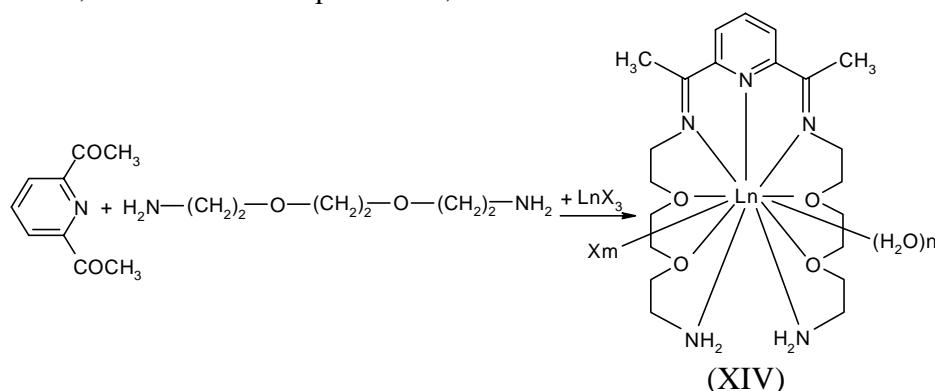
Также были получены разнокационные комплексы состава $[\text{LaMe}(L_{12})]\text{Cl}_3$, где $\text{Ln}=\text{La}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$. Гетероядерный комплекс $\text{Ln}(L_{13})\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован темплатной конденсацией 1,3-диамино-2-гидрокси-

пропана и 2,6-дiformил-4-метилфенола с участием ионов $\text{Ln}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III})$.

В работе [64] темплатным методом синтезированы комплексы Ln^{+3} из эквимолярных количеств 2,6- диацетилюридина, 3,6-диоксаоктан-1,8-диамина и LnX_3 с общей формулой $\text{LnL}_{16}\text{X}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIV), где

$\text{Ln}=\text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Cd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , $\text{X}=\text{Cl}^-$, NO_3^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , $n=1-8$, и $m=3$. С помощью ИК, ЯМР-спектроскопии,

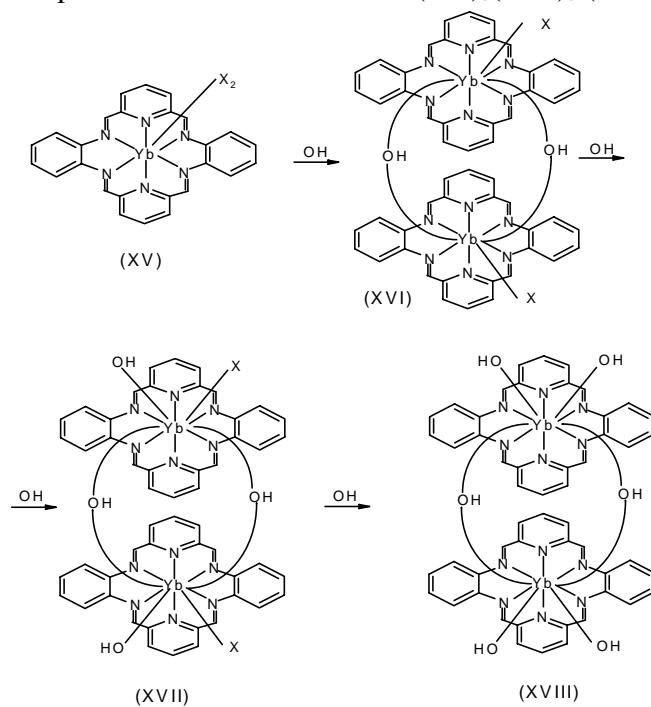
элементного анализа и термогравиметрических измерений изучены их физико-химические свойства.



Анализ ИК данных полученных комплексов показал наличие во всех спектрах полос поглощения при $3500-3400 \text{ см}^{-1}$ и $870-810 \text{ см}^{-1}$, которые были отнесены к координированным молекулам воды. Полоса поглощения при $3081-2830 \text{ см}^{-1}$ была приписана валентным колебаниям группы NH_2 , которая смещается в сторону низких энергий в результате координации. Полоса поглощения при $1115-1030 \text{ см}^{-1}$ также смещается при координации в сторону низких энергий, что указывает на участие эфирных кислородов в координации. Полосы $1597-1502 \text{ см}^{-1}$, $1024-940$, $670-639$, $472-470 \text{ см}^{-1}$ характеризуют пиридиновый азот.

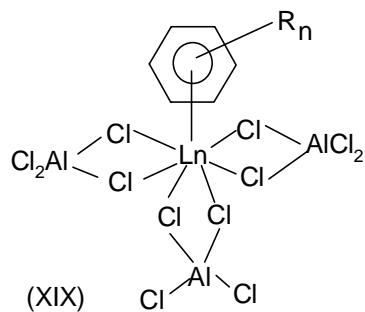
Полоса, относимая к азометиной группе при $1620-1630 \text{ см}^{-1}$, смещается в сторону более длинных волн, свидетельствуя о ее координации. Таким образом, полученный лиганд ведет себя как 9-идентатный.

Макроциклические комплексы получены [65] темплатной конденсацией диаминов с 2,6-диацетил- и 2,6-дiformилпиридинами и стабилизацией солями Ln(III) в соотношениях (2:2:1), где $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Yb}$, $n=X_3=\text{NO}_3^-$, Cl^- . Найдено, что в зависимости от pH среды, структура полученных комплексов кардинально меняется в соответствии с приведенной схемой (XV), (XVI), (XVII), (XVIII).



Ареновые комплексы лантанидов

Несмотря на то, что получение, изучение строения и свойств координационных соединений лантанидов с π -ареновыми лигандами начато в последние 15 лет, химия этих соединений быстро и успешно развивалась. В последние годы исследованы и обобщены некоторые наиболее важные моменты в этой области



$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Yb}$:

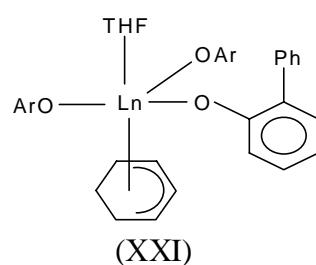
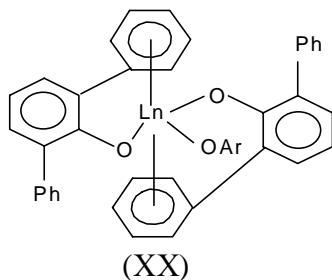
Состав комплексов и их строение свидетельствуют о том, что ароматическое кольцо в них связано с атомом трехвалентного атома металла по η^6 -типу и играет роль центрального π -донорного лиганда. При замене одного из мостиковых атомов хлора на алкильную группу, например, в комплексах $(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{Ln}(\text{AlCl}_3\text{Me})_3$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Y}$) и $(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{Nd}(\text{AlBr}_3\text{Et})_3$ характер связи арен-металл не меняется.

В арилоксидных комплексах Ln^{+3} обнаружен такой же тип нековалентного взаимодействия между атомом металла и бензольным кольцом, что и в аренхлороалюминатных комплексах. При наличии у

химии лантанидов[68]. В частности, методом Фиделя-Крафтса были получены аренхлороалюминатные комплексы РЭ состава $(\text{R}_n)\text{Ln}\cdot(\text{AlCl}_4)_3$ (XIX), где $\text{R}_n = 1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2, \text{MeC}_6\text{H}_5$. Полученные координационные соединения имели следующее строение:

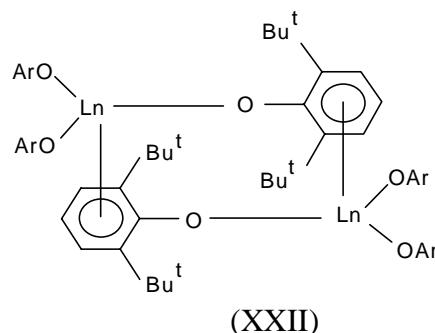


арилоксигруппы фенильного заместителя в орто-положении, как например, в комплексе $\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2-2,6)_3$ существует внутримолекулярное η^6 -взаимодействие между атомом Nd и одним из фенильных заместителей феноксильного лиганда, где арилоксигруппа фенильного производного находится в о-положении(XX). Фенильный заместитель второго феноксидного лиганда связан с атомом Nd по η^1 -типу, а третий остается монодентатным. В подобном комплексе $\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2-2,6)_3(\text{THF})$ (XXI), содержащим одну координационно связанный молекулу ТГФ, хелатным остается лишь один заместитель $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2-2,6$; при этом кратность π -связи $\text{Ln}-\text{Ph}$ понижается до трех.



В трифеноксидах Ln(III), содержащих в положениях 2 и 6 трет-бутильные производные фенола, наблюдается η^6 -взаимодействие атома металла с феноксидным лигандом и образуются димеры состава: $(2,6\text{-Bu}^t_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\text{Ln}(\mu-2,6\text{-Bu}^t_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2$ $\text{Ln}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_2-2,6)_2$ (XXII) $\text{Ar}=2,6\text{-Bu}^t_2\text{C}_6\text{H}_3$.

При растворении комплекса в несolvатирующих растворителях (ТГФ, NH_3) контакты Ln-арен сохраняются, π -связи разрываются и координационные места η^6 -аренов в образующихся комплексах занимают молекулы растворителя.

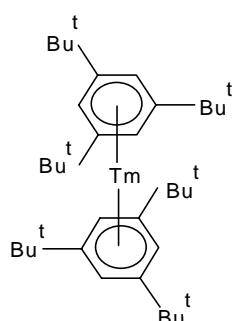


При конденсации паров бензола и его производных с лантанидами авторам удалось получить сэндвичевые и биядерные сэндвичевые комплексы соответственно: $\text{Nd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ (XXIII), $(1,2,3\text{-Bu}_3^{\text{t}}\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ln}$ (XXIV). Авторы предполагают, что устойчивость полученных комплексов

зависит от природы лантанида; комплексы Ce, Eu, Tb и Yb устойчивы, в то время Y, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, и Lu устойчивых соединений не образуют. La, Pr Sm занимают промежуточное положение в этом ряду.



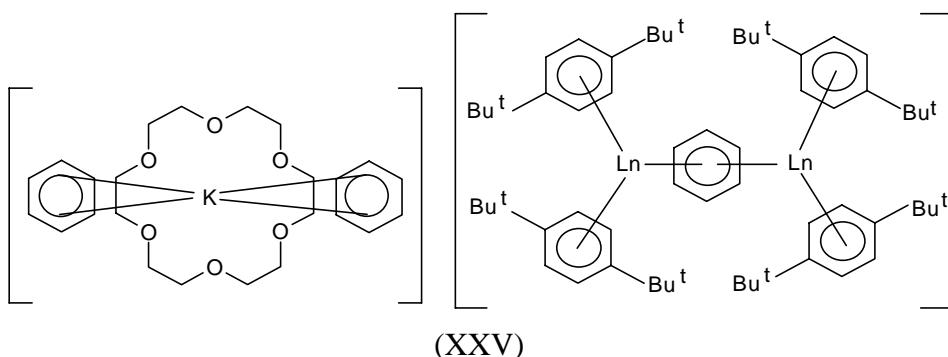
(XXIII)



(XXIV)

При восстановлении цикlopентадиенильного комплекса лантана, содержащего в цикlopентадиенильных кольцах два третбутильных заместителя, $\text{Cp}_3^{\text{t}^{\text{t}}}\text{La}$, где $\text{Cp}^{\text{t}^{\text{t}}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}_2^{\text{t}-1,3}$, с избытком калия в бензole в присутствии 18-краун-6 (18-C-6) образуется темно-красный продукт, последующее нагревание которого при 70° в

бензole дает темно-зеленый комплекс $[\text{K}(18\text{-C-6})(\eta^2\text{C}_6\text{H}_6)_2][(\text{Cp}_3^{\text{t}^{\text{t}}}\text{La})_2(\mu-\eta^6:\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)]$ (XXV). Рентгеноструктурный анализ показал, что мостиковый 6-ти членный цикл в анионной части комплекса является плоским и имеет практически равные длины связей C-C. Длины всех связей La-C(бензол) лежат в узком интервале (2.75-2.79 Å).



Синтезированы также бифенильные комплексы и комплексы с производными нафталина, антрацена, пирена, бензоантра-

цина и некоторыми гетероциклическими ароматическими лигандами.

Анализируя характерные особенности комплексов трехвалентных лантанидов с π -св-язывающими ареновыми лигандами, авторы делают вывод, что координация с ионами трехвалентных лантанидов происходит за счет донатирования электронной плотности с π -орбиталей аренов на вакантные орбитали металла. В комплексах же Ln^{2+} с дианионами аренов

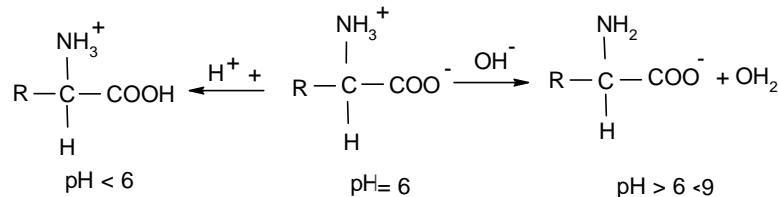
основным типом связывания является электростатическое взаимодействия между положительно и отрицательно заряженными фрагментами молекулы, однако одновременно существует и донатирование π -арен $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$, о чем свидетельствуют самые короткие связи $\text{Ln}-\text{C}(\text{арен})$ среди всех аренлантанидных соединений.

Комплексы Ln с аминокислотами

Существует ряд монографий по получению и изучению свойств комплексов лантанидов, в которых приведены данные по координационным соединениям Ln с гидроксиамино-, α -аминодикарбоновыми-, диаминокарбоновыми-, диаминодикарбоновыми- и фенолпроизводными α -амино-карбокислот, гетероциклическими карбокислотами и большим рядом ненасыщенных производных по углеродной цепи[37-39,69,70]. В этих монографиях обобщены данные по определению констант устойчивости, оптические свойства и т.д. Авторы подчеркивают, что характер

взаимодействия солей трехвалентных ионов с аминокислотами существенным образом зависит от pH-среды: из нейтральных сред выделяются молекулярные аддукты типа $\text{LnX}_3 \cdot n\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, в то время как из щелочных - продукты замещения Н-атомов карбоксильными группами, т.е. типичные внутрикомплексные соединения.

Анализ ИК-данных α -аминокислот показывает, что полосы, характеризующие карбоксильные COOH и аминогруппы (NH_2), не наблюдаются и вышеуказанные соединения в зависимости от pH среды существуют в равновесном состоянии:



При $\text{pH} \geq 9$ комплексы разрушаются с образованием труднорастворимых $\text{Ln}(\text{OH})_3$.

Природа химических связей в комплексах Ln окончательно не изучена и поэтому исследования координационных соединений Ln с α -аминокислотами в настоящий момент остаются актуальными [71-73]. Меняя pH-среды и заместители в α -аминокислотах можно исследовать характер и форму координационной связи металлического лиганда.

В работе [74] получены комплексы редких земель с бис(4-нитрофенил)-фосфатом (L^{18}) в присутствии разных аминокислот (глицина, α -аланина, валина, лейцина, фениламина, цистеина, цистина, метионина, серина, лизина, аргинина, гистидина, пролина, аспаргиновой и

глутаминовой кислоты) и NaClO_4 , при $T = 37^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7\div9$, где связывающим звеном служат ионы Sm(III) и Yb(III). Найдено, что количество координированных молекул L^{18} широко меняется в зависимости от концентрации Ln^{3+} , pH и молярного соотношения α -аминокислоты: Ln. Для обоих металлов при высоких pH отмечается возрастающая активность. Кроме того, потенциометрическое титрование всех этих систем в одинаковых условиях позволяет идентифицировать координационные соединения по скорости гидролиза, что было названо авторами как фосфодиэфиролитическая активность. Результаты исследований показали, что комплексы РЗЭ в монокатионной форме имеют составы

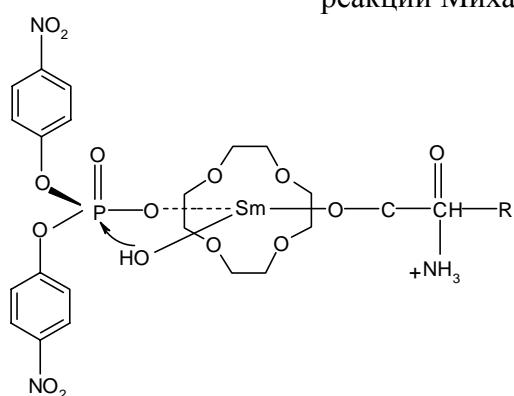
$[\text{Ln(aa)}_3(\text{OH})]^{2+}$ или $[\text{Ln(aa)}_2]^+$, где aa - α -аминокислоты.

Фосфодиэфиролитическая активность проявляется при $\text{pH} > 7$, возрастает с увеличением pH и при $\text{pH} > 9$ исчезает и выпадает Ln(OH)_3 . Далее обнаружено, что благодаря своей высокой склонности к гидролизу, комплексы Yb(III) показывают меньшую активность, чем Sm(III) .

Было найдено, что моно- и биядерные комплексы лантанидов с α -аминокислотами

в физиологических условиях гидролизуют ДНК и РНК.

В работе[75] была изучена фосфодиэфиролитическая активность комплексов Sm(III) (XXVI), содержащих краун эфиры (18-краун-6, 15-краун-2, 12-краун-4) и α -аминокислоты (глутамин и аргинин) в присутствии L^{18} . Изучая потенциометрическим титрованием проводимость, авторы пришли к выводу, что гидролиз полученных растворов протекает по типу реакции Михаэлиса-Ментена.



(XXVI)

Как видно из приведенной выше схемы гидролиза L^{18} , находясь в центре макроцикла, ионы Ln(III) образуют ионную связь с α -аминокислотой с одной стороны и депротонированным кислородом бис(4-нитрофенил)fosфорной кислоты с другой стороны. При этом комплекс включает в себя OH^- группу и находится в виде однозарядного катиона $[\text{Sm}(\text{L}^{18})(\text{OH}) \cdot (\text{CW})(\text{aa})]^+$. Электроотрицательный атом кислорода OH группы взаимодействует с атомом Р молекулы L^{18} , ослабляет связь Р-О (нитрофенола) и способствует ее разрыву, в результате чего происходит гидролиз. Следует ожидать, что в ряду Ce-Lu фосфодиэфиролитическая активность (скорость гидролиза) будет уменьшаться, что и подтверждается исследованиями авторов.

Исследование взаимодействия трехвалентных лантанидных ионов с биологическими активными лигандами, в частности, содержащими в своем составе α -аминокислоты и пептидные группы, является одним из наиболее перспективных и актуальных направлений в области координационной химии лантанидов, так как открывает широкие возможности в по-

нимании характера и формы химической связи в комплексах.

В работе [76] получены и изучены свойства смешанолигандных и гетерополиядерных комплексов Ln(III) , содержащих α -аминокислоты и пептидные группы при разных соотношениях. В результате исследований с помощью различных физико-химических методов авторам удалось решить следующие задачи, представляющие ценность с теоретической, биологической и медицинской точек зрения:

-связь между высокоспиновым paramagnetизмом и способностью комплексов трехвалентных Ln к увеличению времени релаксации протонов воды, которая более ярко выражена в случае Gd(III) .

-благодаря специфическим физическим свойствам комплексов трехвалентных лантанидов возможно их применение в различных люминесцентных и флуоресцентных процессах.

-применение радиоактивных лантанидов, как превосходного средства для радиотерапии, благодаря их физическим характеристикам. Использование комплексов Sm , ^{165}Dy , ^{166}Ho и ^{177}Lu в качестве

смягчающих средств против раковых и радиоактивных заболеваний и в целях радиоиммунотерапии.

-трис(β-дикетонаты) и порфиринаты комплексов Ln(III) являются эффективным ре-цепторами, которые включая аминокислоты, образуют хиральные соединения и

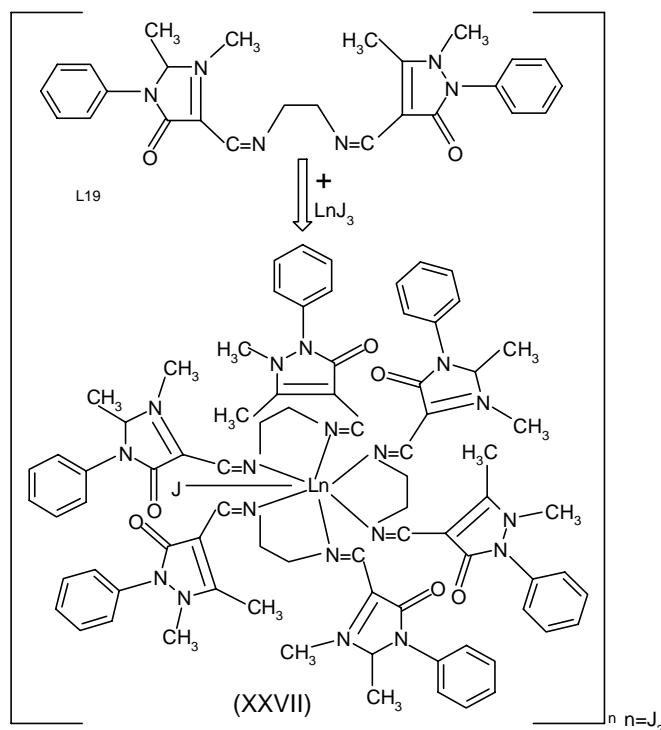
чувствительны к биологически активным веществам.

-лантанидные комплексы вышеуказанных лигандов ведут себя как активные и высокоселективные неэнзиматические агенты при гидролизе ДНК и РНК.

Комплексы РЗЭ с разными ШО

Как мы уже отмечали, комплексы Ln с разными азотсодержащими лигандами, в частности ШО, [77-88] являются особыми объектами исследований не только химиков, но и биологов и медиков. Количество сообщений о возможности применения этих соединений в качестве антираковых препаратов неизменно растет.

В работе [88] синтезированы комплексы(XXVII) Ln(III) (где Ln(III)=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho и Er) с N,N'-бис(4-антипирилиден)этилендиамином (L^{19}). С помощью методов молярной кондуктометрии, элементного и термогравиметрического анализов, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии были изучены состав и свойства полученных соединений.



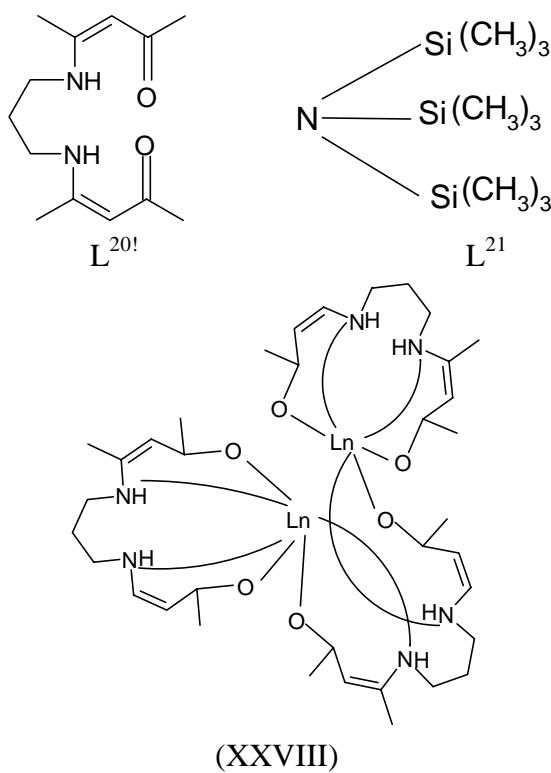
В этих соединениях L^{19} ведет себя как нейтральный бидентатный лиганд, координирующийся через атом азота азометиновой группы. Один из атомов йода связан непосредственно с ионом Ln^{3+} , а два других находятся во внешней сфере. Координация

такого типа Ln в присутствии атомов кислорода не соответствует классическим представлениям, согласно которым координирующая способность трехвалентных ионов РЗЭ по отношению к кислороду больше, чем у азота. Это можно объяснить

двухсторонним сопряжением азометиновой группы в L^{19} и присутствием фенильной группы, которая дополнительно увеличивает сопряжение в $-\text{CH}=\text{N}-$ связи. Не менее интересен и другой факт, что при комплексообразовании полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ ($1648\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{N}$ ($1594\text{-}1605 \text{ см}^{-1}$) групп смещаются в сторону высоких энергий, что также не сходится с классическими понятиями о природе химической связи в координационных соединениях.

В работе [89] описаны синтез и характеристики двухядерных $\text{Lu}_2(L^{20i})_3$ и

димерных $\{(L^{20i})\text{Ln}\{\text{N}(L^{21})_2\}]_2\}$ комплексов, где L^{20i} тетрадентатные ШО бис-5,5'-(1,3-пропандиилдимино)-2,2-диметил-4-гексен-3-он, бис-5,5'-(2,2-диметил-1,3-пропандиилдимино)-2,2-диметил-4-гексен-3-он, бис-4,4'-(1,3-пропандиилдимино)-3-пентен-2-он и L^{21} -трис-(бис-[триметилсилил]амида). Данные лиганды были получены конденсацией пропилендиамина с производными ацетилацетона. В зависимости от растворителей получаются комплексы разных составов: двухядерные в случае $\text{THF} \text{ Ln}_2(L^{20i})_3$ и димеры в случае $\text{C}_7\text{H}_{16} \text{ } [(L^{21})_2\text{N}]\text{Ln}(L^{20i})_2$ (XXVIII), $\text{Ln}(L^{21})$



Двухядерные комплексы(XXVIII) были получены по аналогичной методике - смешиванием эквимолярных количеств лиганда бис-4,4'-(1,3-пропандиилдимино)-3-пентен-2-он, трис[бис-(триметилсилил)-амида] Ln и C_7H_{16} при комнатной температуре. Время выпадения кристаллов от суток до пары недель.

При замене гептана C_7H_{16} на ТГФ авторам удалось получить комплексы другого состава, а именно, ди[бис-4,4'-(1,3-пропандиилдимино)-3-пентен-2-он]- Ln -трис[бис(триметил-силил)амида]. В дальней-

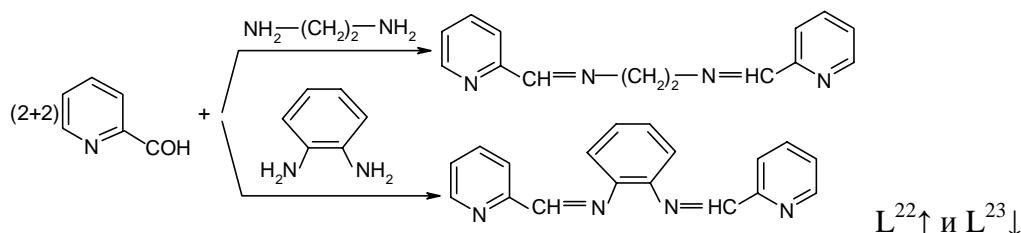
шем взаимодействием бис-5,5'-(пропандиилдимино)-2,2'-диметил-4-гексен-3-она и трис[бис(триметилсилил)]амида Nd в THF и C_7H_{16} были синтезированы комплексы следующего состава, соответственно: тетра[бис-5,5'-(1,3-пропандиилдимино)-2,2'-диметил-4-гексен-3-онато] Nd оксогидрокситетрагидрофuran тетрамер и трис[-5,5'-(2,2-диметил-1,3-пропандиилдимино)-2,2-диметил-4-гексен-3-онато] Nd .

Двухядерные комплексы были получены по аналогичной методике - смешиванием эквимолярных количеств

лиганда бис-4,4'-(1,3-пропандиилдиимино)-3-пентен-2-он], трис-[бис(trimетилсилил)-амидо]Ln и C₇H₁₆ при комнатной температуре.

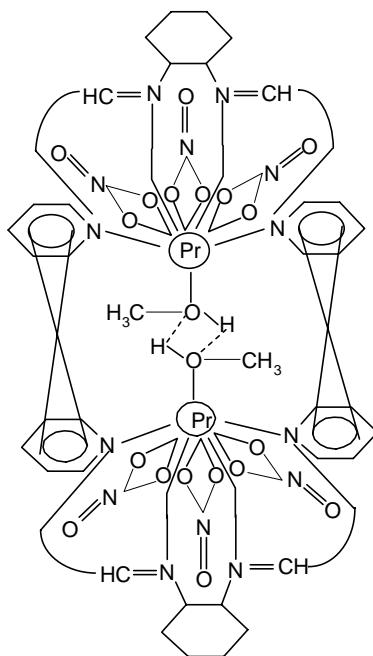
В работе [90] прямой конденсацией 2-пиридинкарбоксоальдегида с этилендиамином и о-фенилендиамином были синтези-

рованы ШО основания: N,N'-бис[1-(пиридин-2-ил)этилиден]этан-1,2диимин(L²²) и N,N'-бис (пиридин-2-илметилен)бензен-1,2-диимин(L²³) соответственно, и комплексы Ln с ними состава [Ln(NO₃)₃(MeOH)Lⁱ]₂, где Lⁱ=L²² и L²³.



В частности, взаимодействием Pr(NO₃)₃ и N,N'-бис(пиридин-2-илметилен)циклогексан-1,2-диимина(L²³) в мольных отношениях 1:1 были получены сэндвичевые комплексы - димеры(XXIX). Рентгеноструктурный анализ этого комплекса показывает, что каждый атом празеодиума окружен тремя группами NO₃⁻ и одной CH₃OH группой, где NO₃⁻ ведет себя как би-, а

CH₃OH как монодентатный лиганд: в обоих случаях координация с атомом празеодиума осуществляется через атом кислорода. Молекула CH₃OH играет роль мостикового связующего через водородную связь. Между пиридиновыми кольцами существуют сэндвичевые связи. ШО одновременно координируются и через атомы азота.



(XXIX).

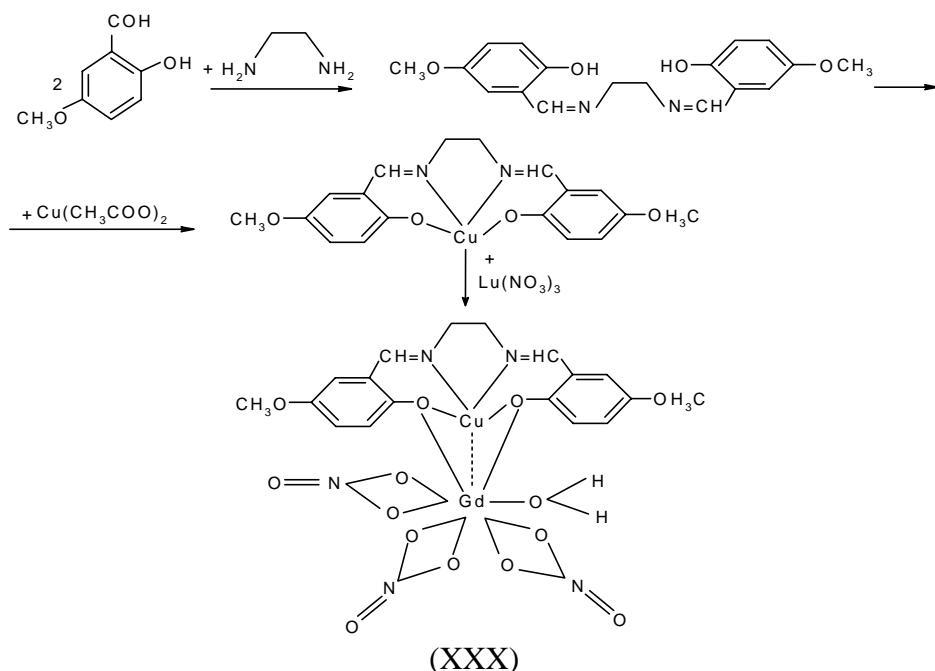
Аналогичные комплексы были получены и с другими лигандами. Здесь стоит обратить внимание на тот факт, что вышеуказанные ШО очень сходны с саленовыми производными, для которых не удалось получить кристаллическую структуру.

В последнее время интерес к гетероядерным и смешаннолигандным комплексам лантанидов заметно возрос[20, 90-95]. В работе [95] было синтезировано ШО N,N'-этилен-бис-5-метоксисалицилового альдегида и этилендиамина и

получены гетероциклические комплексы Ln с Cu состава $[\text{CuGd}(\text{H}_2\text{J})(\text{NO}_3)(\text{L}^{24})]$. Синтез гетероядерного комплекса был осуществлен в две стадии. Вначале был синтезирован медный комплекс из эквимолярных количеств лиганда (L^{24}) и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в метаноле. Затем медный комплекс отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Далее 2.5 ммоля медного комплекса, растворенного в 200 мл дихлорэтана, был добавлен к 1 ммоля $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, предварительно растворенного в 200 мл CH_3OH (XXX).

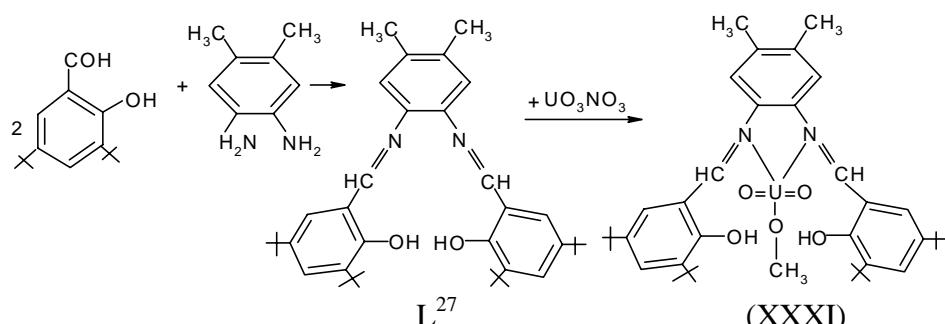
В работе [95] были синтезированы новые смешанолигандные, гомодвухядерные комплексы трехвалентных лантанидов, где

$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Pr}$ с 4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(2-тионил)гексано-1,3-дион(L^{25})- и 2,2'-дипиримидинами(L^{26}). Найдено, что полученные комплексы имеют общую формулу $\text{Ln}_2(\text{L}^{25})_6(\text{L}^{26})$ и обладают ярковыраженными фотолюминесцентными свойствами. Авторами показано, что фотолюминесцентные свойства комплексов вызваны поглощением энергии в видимой и ближней ИК области лигандами и переносом поглощенной энергии на трехвалентные лантанидные ионы. Аналогичные исследования были проведены для $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Ho}$ с 4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(2-тионил)гексано-1,3-дион- и тетрапиридо(3,2-a:2,3-c,2"-h,3"-j) феназинами.



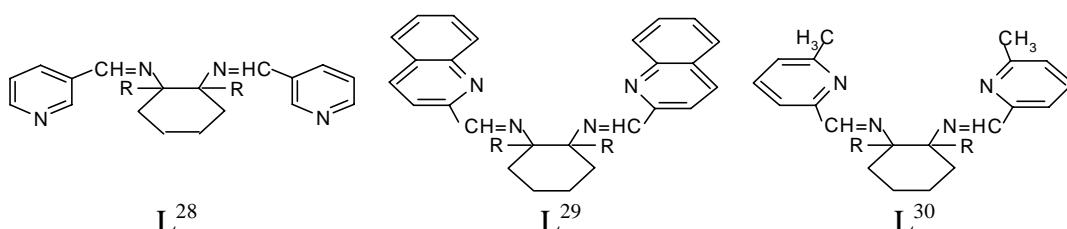
В работе [97] взаимодействием ди-(3,5-третбутилсалицилальдегида и 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина в метаноле при соотношениях 2:1 получено ШО - N,N'-бис(3,5-дитрет-бутилсалицилиден)-4,5-диметил-1,2-фенилендиамин(L^{27}) и комплексы актинидов (XXXI) с этим лигандом. Авторами найдено, что полученный

тетradентатный двухзарядный лиганд в отличие от лантанидов, дает координационные соединения с актинидами и может быть предложен как подходящий реагент для разделения и очистки Ln от Ak, что объясняется большими значениями ионных радиусов актинидов по сравнению с радиусами лантанидов.



Интенсивные исследования по изучению природы координационной связи в лантанидных комплексах проводятся уже на протяжении ряда лет японскими учеными[98]. Ими исследована зависимость между структурой и катализитическими свойствами трехвалентных хиральных лантанидных комплексов. С этой целью были синтезированы тетradентатные хиральные лиганды - Шиффовые основания на основании пиридин-3-, хинолин-2-, 6-метилпиридин-2-альдегидов и 1,2-(R,R)-

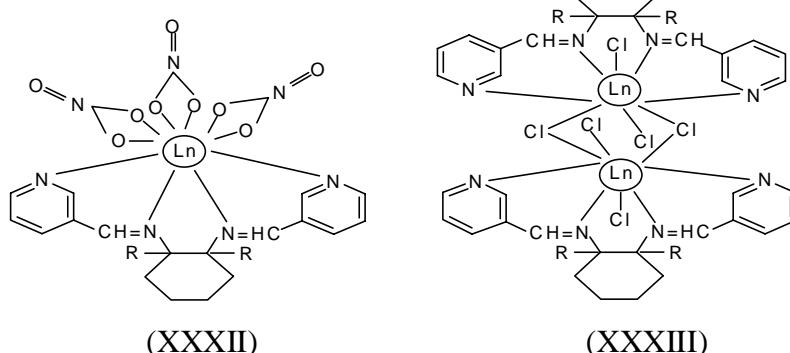
циклогексадиамина (где R=H, CH₃): N,N'-, бис(3-пиридилил-метилиден)-1,2-(R,R)-циклогексадиимиин (L²⁸), N,N'-бис-(3-хинолилил-метилиден)-1,2-(R,R)-циклогексадиимиин (L²⁹), N,N'-бис(6-метил-3-пиридилилметилиден)-1,2-(R,R)-циклогексадиимиин (L³⁰), и комплексы Ln(III) с этими лигандами следующих составов:[Ln(NO₃)²⁸], где Ln=La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Yb³⁺; [Ln(Cl)₂(μ-Cl)²⁹]₂, где Ln=La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺; [Ln(Cl)₃³⁰] Ln=Er³⁺, Yb³⁺ и [Yb(μ-OH)(H₂O)₂(L²⁹)₂].



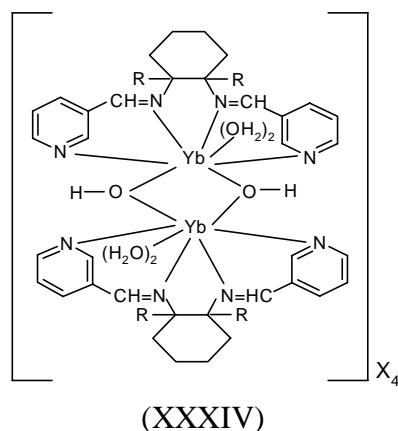
Комpleксы Ln были получены темплатным синтезом - смешиванием 3-пиридинальдегида и (R,R)-1,2-циклогексадиамина в мольных соотношении 2:1, растворенных в этаноле, и добавлением к смеси спиртового раствора 1моля Ln(NO₃)₃·5H₂O. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут и оставляли на ночь. Выпадали белые кристаллические

осадки (XXXII). Все комплексы этой серии были получены аналогичным образом.

При использовании хлоридов лантанидов [Ln(Cl)₃·6H₂O]: $L^i = 1:1$ получаются двухъ-ядерные комплексы состава [Ln(Cl)₂(μ-Cl)ⁱ]₂, LnCl₃·Lⁱ или Ln₂Cl₆(Lⁱ)₂, где Ln= Ce, Pr, Nd, Lⁱ=L²⁸, L²⁹, (XXXIII).

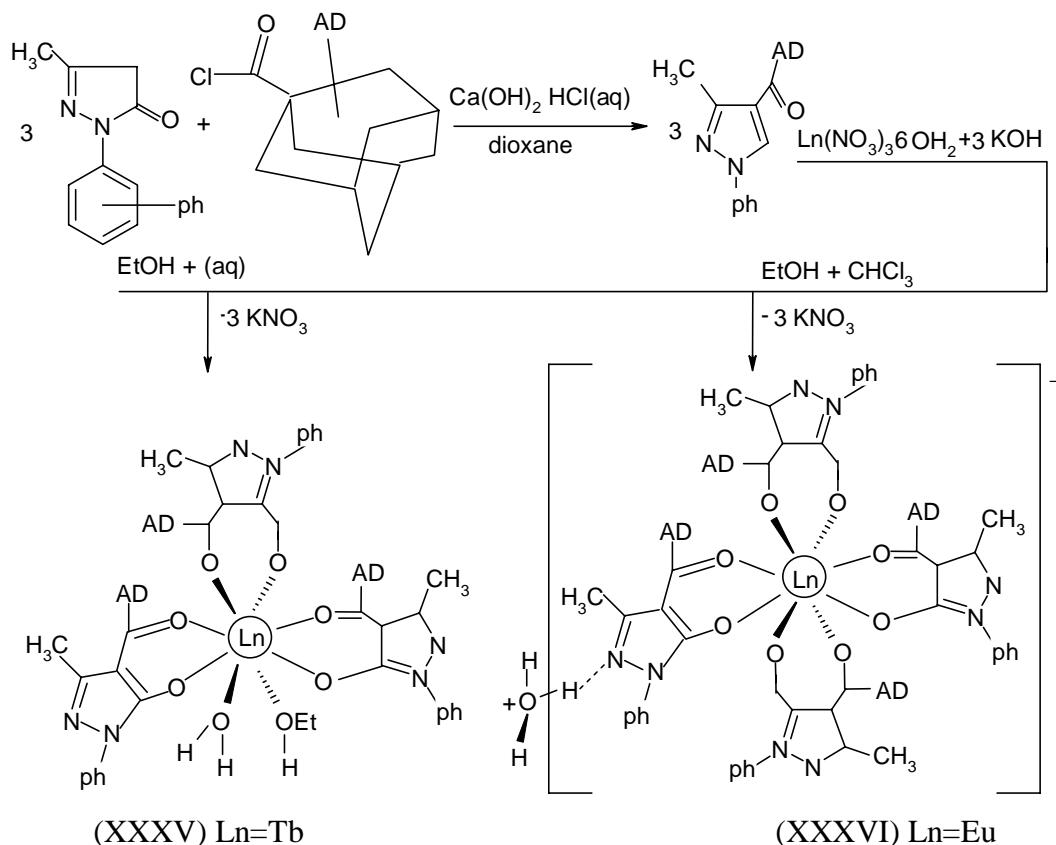


В разбавленных растворах был осажден анионный комплекс типа $[Yb(\mu\text{-OH})(H_2O)_2L]^2X_4$ (XXXIV), где X-нитрат или хлорид ионы.



Комплексы РЗЭ со стерически затрудненными органическими лигандами обладают оригинальными оптическими и спектроскопическими свойствами. В работе [99] прямым смешиванием эквимолярных количеств 3-метил-1-фенил-пиразол-5-она и

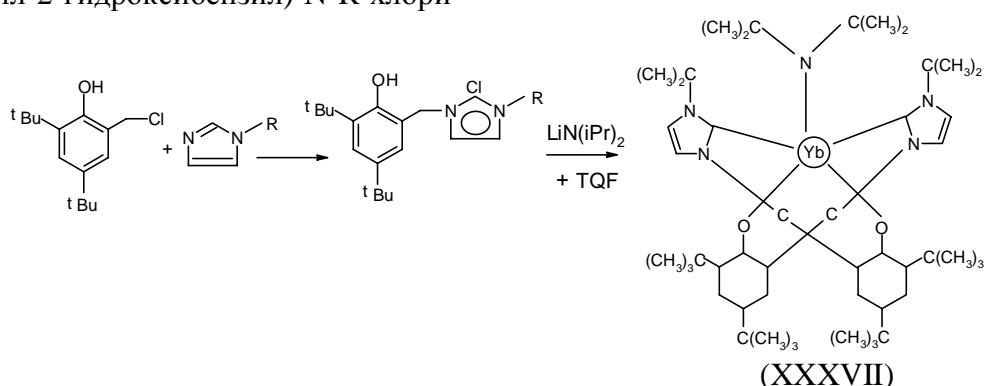
2-адамантилкарбонил хлорида был получен 1-фенил-3-метил-4-адамантилкарбонилпиразол-5-ол (L^{31}) и комплексы трехвалентных лантанидов с ним. В зависимости от растворителя меняется и состав полученных комплексов (XXXV и XXXVI).



Ранее уже отмечалось, что вопрос о химической природе координационной связи в лантанидных комплексах остается еще открытым. В этой связи исследование комплексных соединений Ln(III) с лигандами, содержащими $\text{N}, \text{C}, \text{O}$ – хромофоры, имеет важное теоретическое значение. В работе [100] были синтезированы лиганды с N , C_2 , O_2 хромофорами на основе (4,6-дигидро-2-гидроксибензил)- N - R -хлори-

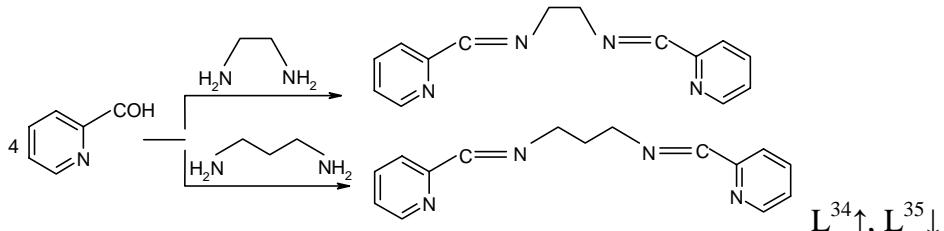
да, и $\text{N}-\text{R}$ -имида, где R =изопропил [L^{32}], метил [L^{33}] и комплексы трехвалентных лантанидов (XXXVII) на их основе.

В зависимости от выбора реакционной среды и соотношения реагирующих веществ получаются разные комплексы. Комплексообразование происходит в несколько стадий и имеет очень сложный характер.



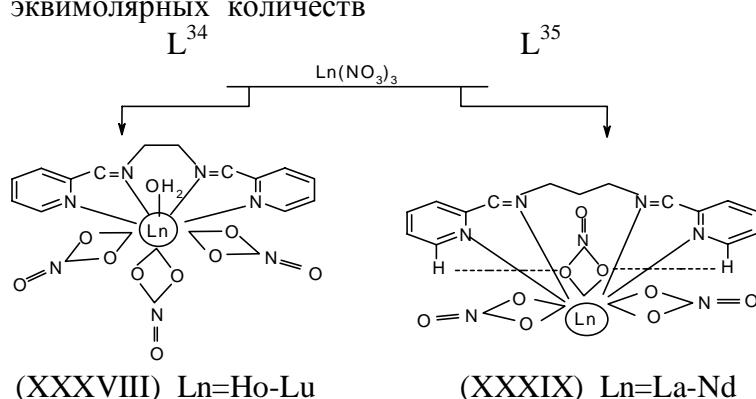
Большой интерес представляет поведение ионов Ln(III) при комплексообразовании с N_4 -хромофорными лигандами, так как такие лиганды обладают симметричным расположением атомов азота и используются как реагенты для разделения лантанидов от актинидов. В работе [101] были синтезированы комплек-

сы редких земель с бис(2-пиридинкарбоксальдегид)этилендиимином (L^{34}) и бис(2-пиридинкарбоксальдегид)пропилен-1,3-диимином (L^{35}). Лиганды L^{34} и L^{35} были получены конденсацией пиридин-2-карбоксиальдегида с 1,2-этилендиамином и 1,3-пропилендиамином, соответственно, при соотношениях 2:1 в этаноле.



Комpleксы Ln(III) с обоими лигандами были получены перемешиванием в течение нескольких часов эквимолярных количеств

лигандов и солей Ln(III) в растворе ацетонитрила (XXXVIII и XXXIX).



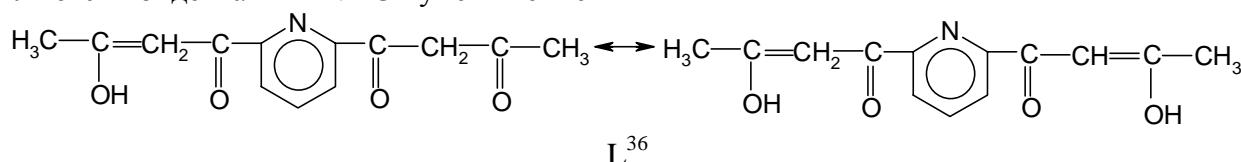
Анализ строения показал, что с уменьшением радиусов Ln (Ln=Ho-Lu) водородные связи между пиридильным водородом и кислородом нитратной группы исчезают. Длины связей Ln-N и Ln-O в комплексах с L³⁴ короче, чем с L³⁵.

Как видно из структуры, в 11-и координационном комплексе все три группы NO₃ являются бидентатными. В случае Ce одна из нитрогрупп ведет себя как монодентатный лиганд, причем один атом кислорода нитрогруппы образует водородную связь с пиридильным водородом с одной стороны и с ионом Ce³⁺ с другой стороны; таким образом, координация уменьшается на единицу и равняется 10. В ряду Pr-Yb полученные комплексы в своих составах не имеют координированных молекул воды, а все три нитрогруппы являются бидентатными. С уменьшением

радиуса ионов Ln(III) координационные числа и количество компонентов, окружающих ион металла, уменьшаются.

Как мы отметили, получение смешаннолигандных и полиядерных комплексов d- и f-элементов дает возможность сравнивать совместное влияние различных лигандов на симметрию центральных ионов и оценивать спектрохимическую активность лигандов в разных конфигурациях.

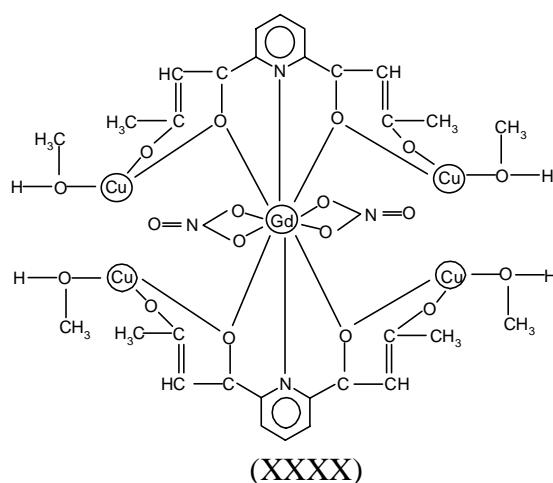
В работе [102] на основе 2,6-ди(ацетоацетил)пиридина (L³⁶), полученного из 2,6-диацетилпиридина и ацетилацетона в соотношениях 2:1, удалось синтезировать трехядерный Cu-Gd-Cu комплекс. Анализ ИК- и УФ-данных показал, что полученный лиганд существует исключительно в еноильной форме.

L³⁶

При взаимодействии лиганда H₂L³⁶, Cu(NO₃)₂·3H₂O и Gd(NO₃)₃·5H₂O в соотношениях 2:1:2 был получен трехядерный, двухлигандный комплекс состава {[Cu₂Gd(L³⁷)₂(NO₃)·(MeOH)₂] [(NO₃)(MeOH)]}(XXXX).

Анализ рентгеноструктурных данных показал, что длины связей имеют

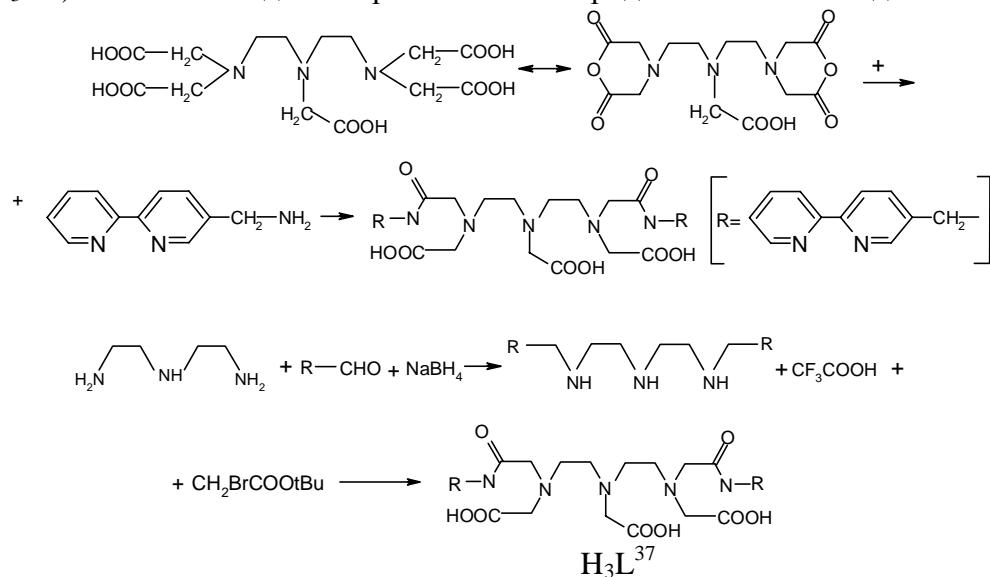
следующие значения: Gd-O (2.491 Å) и Gd-N (2.669 Å) Cu-O (1.924 Å) Cu···Gd (3.649 Å) Cu···Cu (7.298 Å), а заряды ионов Cu⁺² полностью компенсируются во внутренней сфере в отличие от Gd³⁺. Между Cu(II) и Gd(III) существует ферромагнитное взаимодействие.



Литературные данные указывают на ярко выраженные люминесцентные свойства

координационных соединений трехвалентных лантанидов. В работе [103]

синтезированы новые органические пентауксусной кислоты и 5-аминометил-2-2'-лиганды (H_3L^{37}) на основе диэтилтриамин-бипиридида и их лантанидные комплексы.



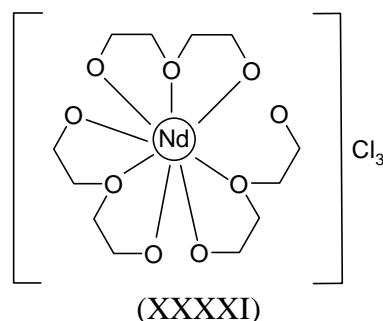
Авторы показали, что в комплексах с обоими лигандами 2-2'-бипиридиновый хромофор служит антенной для обнаруживания ионов Ln^{3+} , несмотря на то, что сами они не входят в координацию с комплексообразователем. Комплексообразование в свою очередь усиливает люминесцентные свойства координированных лигандов.

Изучение способности к координации различных хромофоров в присутствии других по отношению к $\text{Ln}(\text{III})$ при комплексообразовании по сей день является одним из самых актуальных проблем современной координационной химии. Взаимодействие разных лигандов, ионов, групп атомов между собой дает важную информацию для теоретической, координационной химии; так как эти взаимодействия непосредственно связаны с внутренним электронным строением и их преобра-

зованием при комплексообразовании. В этом плане изучение координации лигандов с эквивалентными донорами в присутствии других доноров весьма актуально.

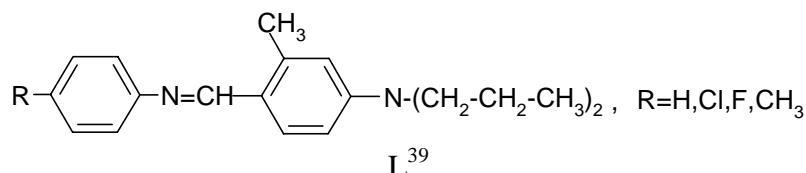
В работе [104] синтезированы новые хлоридные комплексы $\text{Ln}(\text{III})$ с диэтиленгликолем (L^{38})-потенциально O,O,O -хромофорным лигандом.

При использовании $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуются комплексы состава $\text{Ln}(L^{38})_2(\text{NO}_3)_3$. Во всех случаях лиганд L^{38} ведет себя как тридентатный аддукт. С уменьшением радиусов центральных ионов в ряду La-Lu поведение NO_3^- меняется. Несмотря на большие размеры, более высокая склонность к координации с Ln ионов NO_3^- по сравнению с Cl^- объясняется большим сродством атомов кислорода к ионам $\text{Ln}(\text{III})$ (XXXXI).



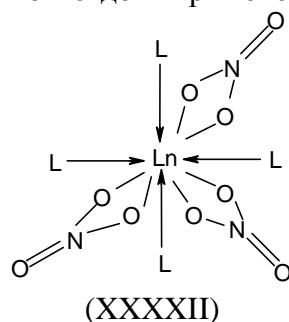
В работах [105,106] получены и изучены свойства новых лантанидных комплексов с продуктами конденсации

2-метил-4-N,N-дис-2'-цианэтиламинобензальдегида и производных анилина (L^{39}) следующего состава $\text{Ln}(L^{39})_4(\text{NO}_3)_3$ (XXXXII).



Для получения комплексов были использованы нитраты Ln(III) , Gd(III) , Sm(III) и Ce(III) . Координационные числа комплексных соединений меняются от 6 до

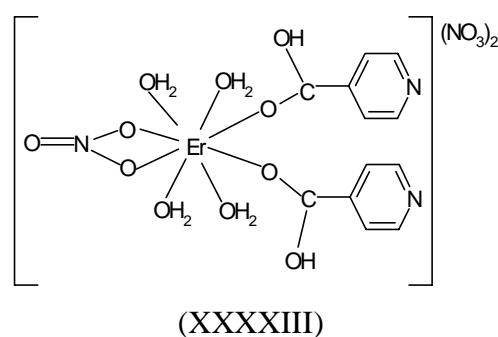
10. Некоторые соединения обладают люминесцентными, антибактериальными свойствами и рекомендуются для применения в медицинских целях.



Для получения комплексов Ln(III) весьма эффективным является гидротермальный синтез[107-109]. В работе [107] гидротермальной реакцией нитрата эрбия (III) и изоникотиновой кислоты были получены кристаллы состава $[\text{Er}(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)$ (XXXXIII). Гидротермальный синтез проводился в стальном автоклаве. В соответствии с предложенной методикой к смеси 1ммоля Er_2O_3 и эквимолярного количества изоникотиновой кислоты в 10 мл воды добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 . Реакционную смесь выдерживали при

170^0C в течение 7 дней, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $6^0\text{C}/\text{ч}$. Структура выпавших бесцветных кристаллов (выход 87%) была изучена методом рентгеноструктурного анализа.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что две молекулы изоникотиновой кислоты координируются с центральным ионом через фрагмент $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп, а группа OH в координации не участвует. Внутренний анион NO_3^- действует как двухдентатный однозарядный лиганд.



Известно, что ионы Ln^{3+} обладают собственными люминесцентными свойствами благодаря внутренним f-f переходам. Однако эти переходы являются запрещенными, имеют очень низкие коэффициенты экстинкции, соответственно, низкие люминесцентные свойства. В комплексах Ln^{3+} с ненасыщенными органическими лигандами эти свойства заметно усиливаются благодаря антенному эффекту лиганд-металл. Авторы указывают, что ароматические карбоновые кислоты являются наиболее удобными лигандами для передачи поглощаемой УФ-энергии к центральным атомам. Люминесцентные свойства полученных комплексов с изоникотиновой

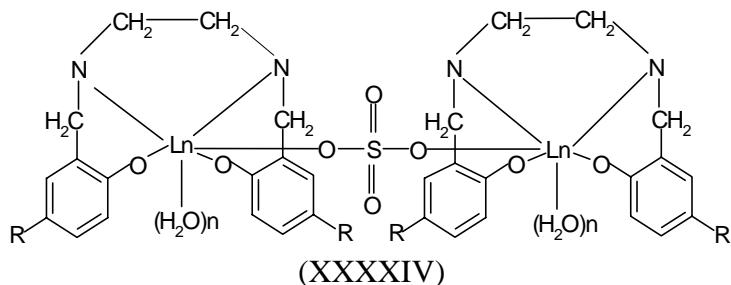
кислотой по сравнению с другими ароматическими кислотами наиболее выражены.

Как видно из анализа литературных данных, несмотря на многочисленность исследований, посвященных координационным соединениям трехвалентных лантанидов, комплексы Ln с "гидрированными" по азометиновой группе лигандами практически не изучены. Синтез и исследование таких соединений, на наш взгляд, может дать дополнительные сведения и открывает большие возможности для изучения природы химических связей при комплексообразовании таких лигандов с лантанидами.

Комплексы РЗЭ с гидрированными по азометиновой группе ШО

Нами были получены [110] координационные соединения трехвалентных лантанидов с гидрированными по азометиновой группе шиффовыми основаниями - N,N'-ди(2-гидрокси-5-R-бензил)этилендиаминами(H_2L^{40i}), где R=H,Br,NO₂. С помощью физико-химических методов

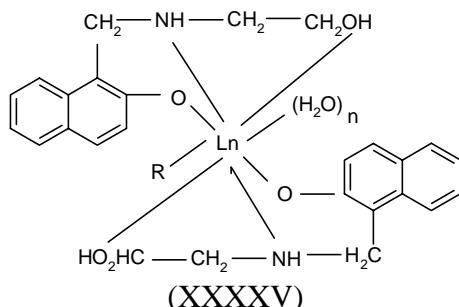
исследований (ИК-, и электронная абсорбционная спектрометрия, дериватографические и магнитохимические измерения) были изучены строение и свойства полученных комплексных соединений(XXXXIV).



Было показано, что восстановленные ШО при комплексообразовании с РЗЭ ведут себя как двухзарядные и четырехдентатные лиганды и полученные координационные соединения имеют би- или полиядерное строение.

Синтезированы новые комплексы лантанидов [111] с N-2-гидроксиафтил-

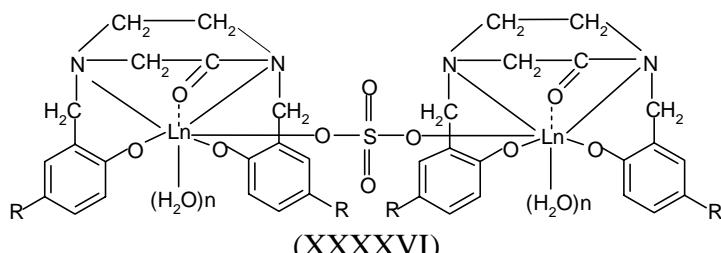
метил-N-2'-гидроксиэтиламином(H_2L^{41}), содержащие в своем составе три потенциально комплексообразующие группы. С помощью различных физико-химических методов предложено следующее строение полученных комплексов (XXXXV).



В работе [112] были описаны способы синтеза и изучены свойства N,N' -ди-(2-гидрокси-5-R-бензил)пиперазинонов (H_2L^{42i}), (где $R=H, Br, NO_2$) и комплексов лантанидов (XXXXVI) с ними.

Синтезированные производные пиперазина ведут себя как двухзарядные пятидентатные лиганды. В ИК спектрах интенсивные полосы поглощения при 1616 cm^{-1} у лигандов N,N' -ди-(2-гидроксибензил)- и N,N' -ди-(2-гидрокси-5-Br-бензил)- и 1624 cm^{-1} у лиганда N,N' -ди-(2-гидрокси-5- NO_2 -бензил)пиперазинонов при комплексообразовании сильно уменьшаются в интенсив-

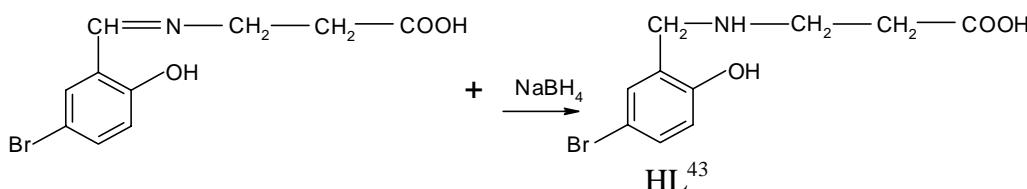
ности и перекрываются полосой при 1600 cm^{-1} , что указывает на участие $>C=O$ группы в координации с лантанидами. В электронных спектрах Br-производного наблюдаются 2 полосы поглощения: одна интенсивная при $\lambda_1=213\text{ nm}$ и вторая средней интенсивности при 275 nm . Это полосы сохраняются и у NO_2 - производного. При комплексообразовании положения обеих полос смещаются в сторону меньших энергий ($\lambda_1=217\text{ nm}$ и $\lambda_2=278\text{ nm}$), что указывает на заметное влияние координации на ароматическое поглощение.



Получены новые лантанидные комплексы с потенциально тридентатными ШО-производными β -аланина и бром- и нитропроизводными салицилового альдегида и изучены их свойства. Синтезированы также новые комплексы трехвалентных лантанидов (Y, La, Ce, Nd, Sm, Er, Yb, Lu) с N -5-нитросалицилиден- N - β -этанолимином и с

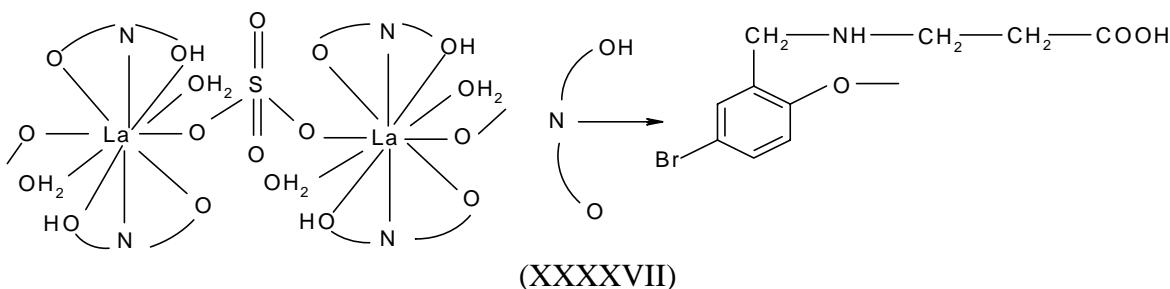
помощью физико-химических методов исследованы их свойства [113].

В комплексах лантанидов с N -5-бром-салицил- N - β -аланинамином (HL^{43}) методом ИК спектрометрии показано участие в координации всех трех функциональных групп лигандов - карбоксильной, гидроксильной и аминогрупп.



Анализ термогравиметрических данных указывает на относительно прочную связь координированных молекул воды с центральными атомами лантанидов. Предполагается, что высокая прочность

координированной воды в комплексах $Ln(III)$ с лигандом (HL^{43}) вызвана наличием дополнительных водородных связей между молекулами воды и карбоксильными группами аминокислот.



ЛИТЕРАТУРА

- Katnova M.A., Borisov A.V., Fukin G.K. et al. Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: Molecular structure of Ln(mbt)₃ (Ln= Eu, Er). // Inorg. Chim. Acta., 2006. 359. № 13. p. 4289-4296.
- Buet O.J., Hee K.J., Kook N.M. et al. Inert and Erbium(III)-cored complexes based on metalloporphyrins bearing aryl-ether dendron for optical amplification: synthesis and emission enhancement. // J. Luminescence. 2005. № 4. p. 225-264.
- Clandio P., Fabio M., Riccardo R. et al. Synthesis spectroscopic characterisation and x-ray structural studies of lanthanide complex with adamantyl substituted 4-acetylpyrrole-7-one // Inorg. chim. Acta 2006. 359. №12. p.4063-4070.
- Kirillov E., Asvini D.K., Rodrigues A.S. et al. Ansa-metallocene and halfsandwich complexes of group-3 metals and lanthanides incorporating fluonenyl-based ligands: from synthesis to catalytic applications. // Chim. Acad. Sci., Paris, 2006.9. № 9. p. 1151-1157.
- Романов Д.В., Васильев Н.В., Ляшин А.И. и др. Синтез фторсодержащих тетракетонов и дикетонов и люминесцентно-спектральные свойства их комплексов с ионами лантанидов. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2006. № 2. С. 269-273.
- Tang X., Tang K.Z., Zhang J. et al. Кристаллическая структура и люминесцентные свойства супрамолекулярных комплексов нитрата тербия с триподальными лигандами
- амидного типа. // Acta chim. Sin 2006. Vol. 64. № 5. p. 444-448.
- Zhang Y., Yan J., Pei Juan. Synthesis, characterization and fluorescence of terbium (III) complexes with phenylglyoxylic acid and 2,2-dipyridine, 1,10-phenanthroline, triphenyl phosphine oxide. // J. Rare Earths. 2006. Vol. 24. № 2. p.146-148.
- Shitoo F., Cuijiand Z., Xunjin Z. Synthesis of new monoporphyrinato lanthanide complexes for potential use in optical limiting. // Chem. Lett. 2006. Vol. 35. № 7. p. 802-803.
- Zianqiang Q., Liufang W., Yinqqil H. et al. Syntheses characterization and anhydromous actives of rare earth metal complexes with 2-((4,6-dimethyl)-2-pyrimidinyl)thio)-acetic acid. // J. Rare Earths., 2006. Vol. 24. № 1. p.15-19.
- Wang Y., Yang Z.Y., Wang Q. et al. Crystall structure, antimicrobial activities and DNA-binding properties of the La(3+) complex with Phthalazin-1(2H)-one prepared by a novel route. // J. Organomet. Chem. 2005. 690. № 21-22. p.4557-4563.
- Балашев К.П., Черезова Е.А., Иванов М.А. и др. Спектроскопические и электрохимические свойства смешанно-лигандных циклопалладированных комплексов депротонированных форм 2-(2-тиенил)пиридин и 2-фенилпиридина с 1,10-фенантролином и его 1,4-диазиновыми производными. // ЖОХ. 2006. 76. № 7. С. 1193-1204.
- Zing X.H., Zhang L.Z., Chen Z.N. et al. Synthesis, characterization and luminescence of Pt-M (M=Re,Ru,Cd)

- heteronuclear complexes with 5-ethyl-2,2'-lipyridine // Inorg chim. Acta. 2007. Vol. 360. № 1. p.163-169.
14. Couda A.P., Reddy B., Nagaraja J. et al. Syntheses, spectral characterization, biological and fluorescence studies of Lanthanum (III) complexes with 3-substituted-4-amino-5-hydrazino-1,2,4-triazole Schiff bases. // Transit Metal Chem., 2006. Vol. 31. № 7. p. 842-848.
15. Ruixia M., Ruifen W., Shuping W. et al. Синтез и свойства тройных комплексов европия с ароматической карбоновой кислотой и гетероциклическим лигандом, содержащим азот. // J. Chin. Rare Earth Soc., 2006. Vol. 24. № 4. p.274-278.
16. Jochen C., Edelmann F.T. Lanthanides and anhnides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2005. // Coord.Chem. Rev., 2007. Vol. 251. № 1-2. p. 142-202.
17. Yang J., He Q., Yu H. et al. Синтез, исследование и противоопухолевые свойства комплексов РЗЭ с L-фенилаланином и о-фенантролином // J. Chin. Rare Earth. Soc., 2006. Vol. 24. № 1. p.103-104.
18. Qu J., Wang L., Lui X. et al. Синтез, исследование и противоопухоловые активности комплексов редкоземельных металлов с 2-(((4,6-диметил)-2-пиrimидинил)тио)-уксусной кислотой. // J. Chin. Rare Earth. Soc., 2006. Vol 24. № 1. p. 98-102.
19. Ya F.L., and etc. Preparation, characterization and luminescent properties of lanthanide complexes with a new aryl amide bridging ligand. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2008.V. 71. p. 1153-1157.
20. Jun M., and etc. Preparation and luminescence properties of lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes and their hectoritebased composites. //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2010. V. 75. p.855-858.
21. Tarun K.P., and etc. Syntheses and structures of lanthanide complexes containing a bis(imidazolin-2-imino) pyridine pincer ligand. //Inorganica Chimica Acta 2008.V. 361. p. 2236-42.
22. Lennar T., Larser S.R., Verhoff C.W. et al. Lutetium Speciation and Toxicity in Microbial Bioassay: Testing the Free-Ion Model for Lanthanides. //Environ. Sci. Technol. 2004. 38. p.6597-6604.
23. Ernesto B., Olga J. and Juan Rodriguez C.U. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological. //Current Chemcial Biology. 2007. V.1. p.11-39.
24. Rijulal G., Indrasenan P. Synthesis and characterization of some lanthanide(III) complexes with 4-[N-(2-methoxybenzylimine)formyl]-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazoline-5-on] //Journal of Rare Earths. 2007.Vol. 25. № 3. p.670-73.
25. Zdenek Spichal, Marek Necas, Jiri Pinkas, Zbynek Zdrahal. Binuclear complexes of lanthanides with 1,4-bis(diphenylphosphino)butane dioxide. //Polyhedron. 2006. V25. p. 809-814.
26. Yao K., Liin., Shen L. Synthesis and catalytic activity of Ln (III) complexes with an unsymmetrical Schiff base including multi C=N groups. // Science In Chine. 2003. Vol. 46. No.1. p. 124-128.
27. Lu G., Yao K., M., Zhang Z.Y. et al. Изучение синтеза магнитного резонанса и биологической активности комплексов лантанидов с нециклическим полуэфиргистидиновым шиффовым основанием. // Chin. J. Appl. Chem., 2001. 18. № 1. p. 1-4.
28. Zhang H., Pen J., Song Z.G. et al. Синтез и биологическая активность тройного комплекса (La^{3+}) с (3-индоил)уксусной кислотой и 1,10-фенонтролином. // J. Northw. Norm. Univ. Natur. Sci., 2001. Vol. 37. № 1. p. 63-66.

29. Wang. G., Zhao F.Z. Синтез и биологическая активность полиядерных комплексов РЗЭ с диметантиоатом никеля. // J. Luoyang. List. Technol., 2001. Vol. 21. № 3. p. 70-73.
30. Zhou Y., Yang Z., Yu H. et al. Синтез, идентификация и бактериостатическая активность 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5-тиосемикарбазона и его комплексов с РЗЭ. // Chin. J. Appl. Chem., 1999. Vol. 29. № 16. p. 37-41.
31. Zhang Y., Tang N., Cu Z. Synthesis, characterization and antilumor activity of complexes of lanthanites nitrates with bis(2-pyridyl-N-oxide) diculfide. // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org-Chem., 2000. Vol. 30. № 10. p.1995-2008.
32. Ельшевич М.А. Спектры редких земель. М.: Гос. изд. технико-теоретической литературы. 1953г. 456 с.
33. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М.: "Академия". 2007. 352 с.
34. Джоулли У.Л. Синтез неорганических соединений. Том 3. Москва: Изд-во Мир. 1970. С. 273.
35. Костромина Н.А. Химия координационных соединений. Москва: Высшая школа. 1990. С. 431.
36. Якимов М.А. Основы неорганического синтеза. Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1978. С. 136.
37. Минкин В.И. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Изд-во Ростовского Университета. 1980. С. 295.
38. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Щека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Науково Думка. 1966. С. 493.
39. Храмов В.Г. Комплексонаты редкоземельных элементов. Изд-во Саратовского ун-та. 1974. С.185.
40. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия РЗЭ. Москва: Изд-во МГУ. 1974. С.181.
41. Garry B.C. "A dissertation presented to the Departament of Chemistry and the graduate School of the University of Florida in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy". USA. 2005. p.162.
42. Carmen E.L. "A dissertation presented to the Departament of Chemistry and the graduate School of the University of Oregon in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy". USA. 2010. p.192.
43. Казаков В.П., Остахов С.С., Рубцова О.В. О влиянии возбуждения 4f-оболочки $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ на комплексообразование с сульфоксидами в растворах бензола. // Тезисы докладов XII Симпозиума "Современная химическая физика". Туапсе. 18-20 сент., 2000. М. 2000. С.185-186.
44. Казаков В.П., Остахов С.С., Волошин А.И. и др. Влияние возбуждения 4f-оболочки Eu (FOD-гертафтодиметилюктандион) на кинетику и термодинамику комплексообразования в растворах. Участие f-электронов в координационных связях. // Координационная химия. 2001. Т. 27. № 2. С.151-158.
45. Edder C., Piguet C., Bernardinelli G. et al. Unusual electronic effects of electron with drawing sulfonamide groups in optically and magbefically active self-assembled noncovalent heterodimetallic d-f podates. // Inorg. Chem., 2003. Vol. 39. № 22. p. 5059-5073.
46. Ferens W., Walnow D. Complexes of light lanthanides with 3,4-dimethoxybensoic acid //Chem. Commun., 2000. Vol. 65. № 2. p.179-191.
47. Панюшкин В. Редкоземельные элементы: Химические зонды. 2000. Т. 6. № 9. С. 49-53.
48. Свешникова Е., Дударь С.С., Ермолов В.А. Закономерности переноса энергии между ионами $\text{Ln}(\text{III})$ в водных растворах в условиях образования лабильных биядерных фторидных и нитратных комплексов

- этих ионов. // Оптика и спектроскопия. 2000. Т.88. № 6. С.961-969.
49. Казаков В.П., Остахов С.С., Альябев А.С. Влияние возбуждения 4f оболочки лантанидов как доказательство участия f-электронов в координационных связях. // Цвет в науке, искусстве и технологии: Труды первого Российского научного семинара по цветоведению и электронной спектроскопии сложных систем. Информация-Цвет-Свойства. Уфа. 19 ноября 1998. Уфа. 1999. Изво Уфим. Техн. Инст., 1999. С. 52-53.
50. Patel P.R., Thaner B.T., Zele S. Получение и свойства комплексов некоторых Ln, включающих гетероциклический β -дикетон. // Indian J. Chem., A. 1999. Vol. 38. № 6. p. 563-567.
51. Zhou Y. et al. Photoluminescence properties of dinuclear lanthanide complexes in visible and near-infrared region. // Journal of Rare Earths. 2010.Vol.28. № 5. p. 660-64.
52. Li X, Sun H., Wu X., Qiu X, Du M. Unique (3,12)-connected porous lanthanide-organic frameworks based on Ln(4)O(4) clusters: synthesis, crystal structures, luminescence, and magnetism. // Inorg Chem., 2010.V 49. p.1865-71.
53. Кислицын И.А. Комплексные соединения и экстракция редкоземельных элементов антибиотиком. Строение антибиотика и химизм его взаимодействия. // Химия, технол. Пром. Экол. Неогр. Соед., 2001. № 4. С. 46-55.
54. Чиркст Д.Е., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С. и др. Экстракция церия (III) и иттрия(III) нафтеновой кислотой из хлоридных сред. // Зап. Горн. Инс. 2006. № 169. С. 204-208.
55. Чиркст Д.Е., Литвинова Т.Е., Старшинова В.С. и др. Экстракция церия(III) и иттрия(III) карбоновыми кислотами из хлоридных сред. // Зап. Горн. Инс., 2006. № 169. С.196-203.
56. Калягин С.Н., Кузмин В.И., Мулагаллева М.А. Бинарная экстракция хлоридов лантана и церия(III) ди(2- этилгексил)fosфатом и тетраоктиламмонием. // Хим. Технология. 2001. № 1. С.23-27.
57. Michael G.B., Hudson M.J., Iveson P.B. et al. A study of lanthanides complexes formed with the terdentate nitrogen ligands 4-amino-bis(2,6-(2-pyridyl))-1,3,5-triazine. Relevance to the separation of actinides and lanthanides by solvent extraction. // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000. № 16. p.2711-2710.
58. Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов и актинидов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1998. С.187.
59. Zanello P., Corsini M. Homoleptic, mononuclear transition metal complexes of 1,2-dioxolenes: Updating their tktrrochemical-to-structural (X-ray) properties. // Coordination Chemistry Reviews. 2006. Vol. 250. p.2000-2022.
60. Tsukube H., Sinoda S., Tamiaki H. Recognition and sensing chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry. // Coordination Chemistry Reviews. 2002. Vol. 2226. p. 227-234.
61. Yu J., Zhang H., Fu L. et al. Synthesis and luminescent properties of a new praseodumium(III) complexes with β -diketone. //Inorganic Chemistry Communication. 2003. Vol. 6. p. 852-854.
62. Rijulal G., Indrasenan P. Synthesis and characterization of some lanthanide(III) complexes with 4-[N-(2-methoxybenzyl-imine)formyl]-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyra-zoline-5-on]. //Journal of Rare Earths. 2007. Vol. 25. № 3. p.670-73.
63. Rijulal G., Indrasenan P. Studies on some lanthanide(III) complexes with 4-hydroxyantipyrine. //Journal of Rare Earths. 2008.Vol. 26. № 3. p.315-19.
64. Paryzek W.R., Patroniak V., Lisowski L. Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles. // Coordination Chemistry Reviews. 2002. Vol. 2226. p. 227-234.

65. Nawrocka J., Patroniak V. The template synthesis and characterization of new mono- and dinuclear Schiff base complexes of lanthanide (III) ions. // Journal of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 380. p. 259-162.
66. Atria A.M., Moreno Y., Spodine E. et al. A discrete dinuclear Cu(II)-Gd(III) complex derived from a Schiff base ligand, [CuGd(emso)(NO₃)₃H₂O]Cu(emso), (emso:N,N-ethylenebis-5-methoxy salicyl-aldiimine). // Inorganica Chimica Acta. 2002. Vol. 335. p. 1-6.
67. Ilhan, Hamdi Temel, Ismail Yilmaz, Memet Şekerci. "Synthesis and characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 2,6-diaminopyridine and 1,7-bis(2-formylphenyl)-1,4,7-trioxaheptane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes" // Polyhedron. Volume 26. Issue 12. 23 July 2007. p. 2795-2802.
68. Kuan Z.T. and etc. Preparation, crystal structure and luminescent properties of the 3-D netlike supramolecular lanthanide picrate complexes with 2,20-[1,2-phenylenebis(oxy)]bis(N-benzyl-acetamide). // Inorganica Chimica Acta 2006. Vol. 359. p.1207-14.
69. Бочкирев М.Н. Ареновые комплексы редкоземельных металлов. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С.856-868.
70. Gao Q. and etc. "Synthesis, structures, thermal and magnetic properties of a series of lanthanide [Ln=Sm, Gd, Er, Yb] complexes with 4-quinolinecarboxylate". //Journal of Rare Earths. 2009. Vol. 27. No.1. p.12-18.
71. Dominique T. T., Ignacio F. and Peter W. R. New amino acid ligated yttrium hydroxy clusters. // Dalton Trans., 2010. V.39. p. 6661-66.
72. Hassan Aly M.A., Kalifa M.A. Synthesis and spectral studies of dioxygen-uranium(VI), Lanthanum(III), Manganese(II) and Lead(II) complexes with 8-hydroxy-quinoline-7-carboxaldene aminoacids. // Indian J. Chem., A. 1996. Vol. 35. № 12. p.1114-1115.
73. Wang R.Y., In T.Z., Zhend Z.P. Новые примеры координационной химии лантанидов. Ассоциирующиеся лантаноид-гидроксокомплексы в физиологических условиях или при высоких pH. //Acta chim. Sin., 2000. Vol. 58. № 12. C.1481-1482.
74. Кузнецова И.В., Сиванова О.В., Хмелев С.С., Шмаков С.Л. Спектрофотометрические исследования процесса комплексообразования редкоземельных элементов с аминоэтановой кислотой. // Химические науки. С. Научных трудов. Вып. 1. Саратов гос. Ун-т. 1999. С.73-76.
75. Torres J., Brusoni M., Peluffo F. et al. Phosphodiesterolytic activity of lanthanide (III) complexes with α -amino acids. // Inorganic Chimica Acta. 2005. Vol. 358. p. 3320-3328.
76. Peluffo F., Kremer C., Brusoni M. Phosphodiesterolytic activity of lanthanide (III) complexes with α -amino acids. // Inorganic Chimica Acta. 2006. Vol. 359. p.2107-2114.
77. Kremer C., Torres J., Domingues S. et al. Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptides. // Coordination Chemistry Reviews. 2005. Vol. 249. p.567-590.
78. Ramachandra B., Nazayana B. Synthesis and characterization of Yttrium and lanthanide perchlorate complexes of 4-salicylideneamino-3-mercaptop-6-methyl-1,2,4-triazin(4H)-5-on // Indian J. Chem., A. 1999. Vol. 38. № 12. p.1297-1299.
79. Yao K.M., We J., Zhu L.Q., Zhu L.M., Shen L.F. Синтез и спектры магнитного резонанса полиядерных комплексов редких земель с алифатическими шиффовыми основаниями. // Acta chim. Sin, 2001. Vol.59. № 3. p. 417-420.
80. Radeka P., Kastmarek M.T., Luks E. Metal-ion-directed synthesis of home and heteronuclear dimetallic Schiff base podaates. // Pol. J. Chem. 2001. Vol. 75. № 1. p. 35-40.

81. Kong D., Zhai Y., Zhuang M., Li Q. et al. First observation of a shelf-assembled two-layer trinuclear Schiff base complex of d-f metal-ions connected with μ -imine nitrogen and μ -formal oxygen atoms. // Synth. and React. Inorganic and Metal-Org-Chem., 2000. Vol. 30. № 6. p.1057-1068.
82. Kahn M., Rajendiran T.M., Yeannin Y. et al. $\text{Ln}^{3+}\text{Cu}^{2+}$ Schiff base compounds ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), structural and magnetic properties. // Acad. Sci. Ser. 2., Fasc 2000. Vol. 3. № 2. p. 131-137.
83. Kuan Z.T. and etc. Preparation, crystal structure and luminescent properties of the 3-D netlike supramolecular lanthanide picrate complexes with 2,20-[1,2-phenylenebis(oxy)]bis(N-benzyl-acetamide) // Inorganica Chimica Acta. 2006. Vol. 359. p.1207-1214.
84. Kuan-Z. T. and etc. Synthesis and luminescent properties of the lanthanide isothiocyanate complexes with an amide-type tripodal ligand. // Spectrochimica Acta Part A. 2007.V. 67. p. 858-863.
85. Wai K. W. and etc. Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrinate complexes. // Coordination Chemistry Reviews. 2007. V. 251. p. 2386-2399.
86. Ka L. W. and etc. Structure and photophysical properties of new trinuclear lanthanide complexes ($\text{Ln}=\text{Eu}$ and Tb) with 1,10-phenanthroline. // Inorganic Chemistry Communications. 2009. V.12. p.52-54.
87. Ando R., Inden H., Sugino M. Spectroscopic characterization of aminoacide ester-Schiff base of oxovanadium and their catalysis in sulfide oxidation. // Inorg.Chim.Acta. 2004. v. 357. p. 1337-44.
88. Li B. and etc. Synthesis and characterization of lanthanide complexes containing a bulky tridentate $[\text{N},\text{N},\text{O}]$ Schiff base ligand. // JOURNAL OF RARE EARTHS. 2008. Vol. 26. No. 4. p. 469-453.
89. Joseph S., Radhakrishnan P.K. Yttrium and lanthanide iodide complexes of $\text{N},\text{N}'\text{-bis}(4\text{-antipyrylmethylidene})$ ethylenediamine. // Polyhedron. 1999. Vol. 18. p. 1881-1884.
90. Schuets S.A., Erdmann M.A., Day V.W., Clark J.L. et al. Anhydrous tetranuclear, dinuclear, and dimeric lanthanide complexes bearing tetradentate Schiff bases. // Inorganic Chimica Acta. 2004. Vol. 357. p. 4045-4056.
91. Tsiori M., Hadjiliadis N., Arslan T. et al. Interactions of trivalent lanthanide cations with tetradentate Schiff bases: New lanthanide(III) complexes from $(1\text{S},2\text{S},\text{N}^1\text{E},\text{N}^2\text{E})\text{-N}'\text{N}$ -bis(pyridine-2-ylmethylene) cyclohexane-1,2-diamine. // Inorganic Chemistry Communications. 2006. Vol. 9. p. 429-423.
92. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г. Спектрально-люминесцентные свойства и полимеризационные превращения разнолигандных комплексов Eu(III) и Tb(III) на основе непредельных кислот. // Ж. Коорд. хим., 2000. т. 26. № 5. С. 396-399.
93. Quluev A.S., Abbasov M.H. Yevropiumun (III) qlütamin və çaxır turşuları ilə müxtə-lifliqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi. // Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin xəbərləri, Təbiət elmləti seriyası. Bakı. 2007. № 6. S. 14-19.
94. Jing W., and etc. Synthesis and photoluminescent properties of series ternary lanthanide ($\text{Eu(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Er(III)}, \text{Yb(III)}$) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and carbazole-functionalized ligand. // Inorganica Chimica Acta 2010.V.363. p. 2394-2400.
95. Hong Y.L. and etc. Synthesis and photoluminescent properties of five homo-dinuclear lanthanide ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) complexes. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2009.V. 208. p. 110-116.
96. Hong Y.L. and etc. Synthesis and photoluminescent properties of five

- homo-dinuclear lanthanide (Ln^{3+} = Eu^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+}) complexes. //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2009. V. 208. p.110-116.
97. Kannappan R., Tanase S., Tooke D.M. Separation of actinides and lanthanides: crystal and molecular structure of N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicylidene)-4,5-dimethyl-1,2-phenylenedia-mine and its uranium complex. // Polyhedron. 2004. Vol. 23. p. 2285-2291.
98. Kano S., Nakano H., Kajima M. An effect of the ionic radii of lanthanide(III) ions on the structure and catalytic properties of chiral Schiff base-lanthanide(III) complexes. // Inorganica Chimica Acta. 2002. Vol. 349. p. 6-16.
99. Lisovski J., Starynowicz P. et al. Di- μ -hydroxy macrocyclic ytterbium (III) complex.//Inorganic Chemistry Communications. 2003. Vol. 6. p. 593-597.
100. Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. Syntheses, spectroscopic characterization and X-ray structural studies of lanthanide complexes with adamantly substituted 4-acetylpyrazol-5-one. //Inorganica Chimica Acta. 2006. Vol. 359. p. 4063-4070.
101. Wang Z.G., Sun H.M., Yao H.S. Bis-aryloxofunctionalized NHC complexes of ytterbium (III): Synthesis and structures of $\text{Yb}[\text{O}-4,6-\text{'Bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2-2\text{-CH}_2\{\text{C}(\text{RNCHCHN})\}_2\text{N}(\text{Pr})_2]$ ($\text{R}=\text{iPr}, \text{Me}$). // Journal of Organometallic Chemistry. 2006. Vol. 691. p. 3383-3390.
102. Drew M.G.B., Foreman M.R., Hudson M.J. Structural studies of lanthanide complexes with tetridentate nitrogen ligands. // Inorganica Chimica Acta. 2004. Vol. 357. p. 4102-4112.
103. Shiga T., Ohba M., Okawa H. Structre and magnetism of trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ complex derived from one-pot reaction with 2,6-di(acetoacetyl)pyridine. // Inorganica Chimica Acta. 2003. Vol. 6. p.15-18.
104. Couchet J.M., Azema J., Tisnes P. Sensitization of europium (III) luminescence in bis(bipyridine)DTPA and DTTA-based ligands: effect of the deletion of amide groups. // Inorganica Chimica Acta. 2003. Vol. 6. p.978- 981.
105. Naruke H., Yamase T., Ohno H. Crystal structure of neodymium (III)-diethylene glycol complex. // Journal of Alloys and Compounds. 1997. Vol. 261. p. 140-144.
106. Ernesto B., Olga J., Juan C.R. Supramolecularly organized lanthanides complexes for efficient metal excitation and luminescence as sensors in organic and biological applications. //Current Chemical Biology. 2007. V1. №1. p.11-39.
107. Kishor A., Mukesh Sh., Sharma K.P. Studies of some lanthanides(III) nitrate complexes of Schiff base ligands. //E-Journal of Chemistry. 2009. V.6. p.201-210.
108. Wen-T.C., Xin F.L., Qiu-Xan L. Hydrothermal synthesis, crystal structure and strong photoluminescence of $[\text{Er}(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)$. //Indian Journal of Chemistry. September 2008. Vol.47A. p.1369-1372.
109. Weng D., Zheng X., Yang W., Jin L. Low pH hydrothermal synthesis and properties of lanthanide organic frameworks with 4(10),6(5),(4(9),6(6) topology constructed from Ln-Hbptc building blocks. //Dalton Trans. 2007. V 144. p. 4822-28.
110. Deng ZP, Kang W, Huo L. Rare-earth organic frame-works involving three types of architecture tuned by the lanthanide contraction effect: hydrothermal syntheses, structures and luminescence. //Dalton Trans. 2010. V 39. p. 6276-84.
111. Аббасов М.Г., Меджидов А.А., Сулейманов Г.З. и др. Синтез и изучение свойств комплексов лантанидов с производными ди(2-N,N'-2-гидроксибензил)диаминов. //Аз. Хим. Журнал. 2003. № 4. С.23-28.
112. Аббасов М.Г., Меджидов А.А., Ялчын Б. и др. Синтез и изучение свойств комплексов лантанидов с N-2-гидроксиафтилметил-2'-гидроксиэтилами-

- ном. // Материалы научной конференции «Физико-химический анализ и материаловедение». Баку. БГУ. 2004. С.201-209.
113. Аббасов М.Г., Меджидов А.А., Мамедова С.И. Получение и изучение некоторых свойств комплексов лантанидов с производными N,N(ди-2-гидроксибензил) пиперазинона. //Azərbaycan MEA-nin müxbir üzvü Z.H.Zülfüqarovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfransın materialları. Bakı. Elm. 2004. S.25-29.
114. Аббасов М.Г., Меджидов А.А., Ялчын Б. и др. Комплексы трехвалентных лантанидов (Y, La, Ce, Nd, Sm, Er, Yb, Lu) с N-5-нитросалицилиден-N-β –этаноламином //Az. Хим. Журнал. 2006. № 2. С. 31-36.
115. Аббасов М.Г., Меджидов А.А., Сулейманов Г.З. Комплексы лантанидов (Y, La, Ce, Nd, Sm, Er, Yb, Lu) с N–5(2-гидрокси-5-бромбензил)-β–аланином, H_2L^4 . //Az. Хим. Журнал. 2007. № 2. С.18-22.

LANTANOİDLƏRİN KOORDİNASİON BİRLƏŞMƏLƏRİ (ALINMASI, QURULUŞU, XASSƏLƏRİ VƏ TƏTBİQİ)

M.H.Abbasov

Üçvalentli lantanoidlərin üzvi liqandlarla kompleks birləşmələrinin icmali verilmişdir. Mono- və ikidentatlı O,O, N,O və N,N xromoforlarla, makrotsikllərlə, arenlərlə, amin turşularla, müxtəlif şiff əsasları və azometin qrupları üzrə hidrogenləşdirilmiş liqandlarla alınmış komplekslərin fiziki və kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.
Açar sözlər: üçvalentli lantanoidlərin kompleksləri, hidrogenləşmiş liqandlar, aren kompleksləri, aminturşular, şiff əsasları.

COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANIDES (PRODUCTION, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATION)

M.G.Abbasov

The review provides literary data on trivalent lanthanide complexes with organic ligands. The structure and properties of complexes with mono-and bidentates O, O, N, O, and N, N chromophores, macrocycles, arenes, amino acids, various schiff bases and hydrogenated on azomethine group schiff bases are discussed.

Keywords: lanthanide complexes, hydrogenated ligands, macrocycles, arene complexes, amino acids, schiff bases.

Поступило в редакцию 26.04.2011