



# Синтез гетерометаллических $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ соединений с анионами пивалиновой кислоты и их модификация N,O-донорными лигандами



Работу выполнила: Зарецкая У.И.

ГБОУ Школа «Покровский квартал», 11 класс

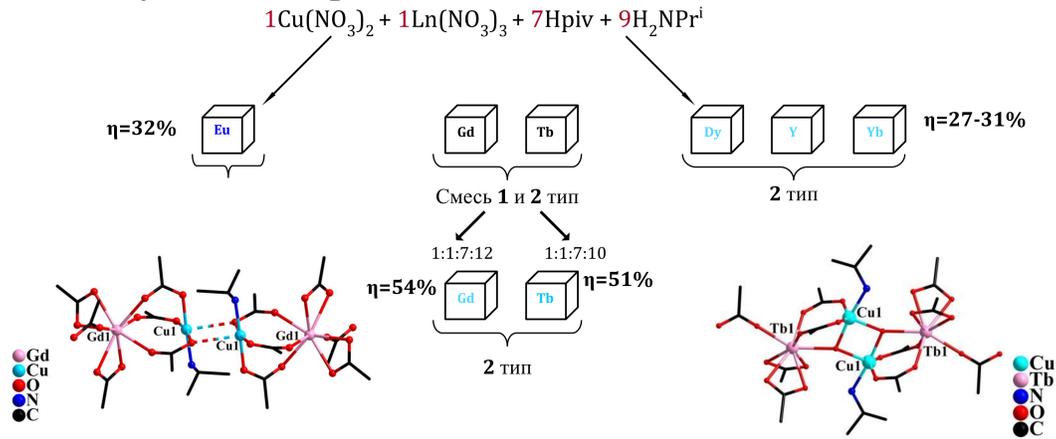
Научные руководители: к.х.н., с.н.с. Бажина Е.С., м.н.с. Бовкунова А.А.

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

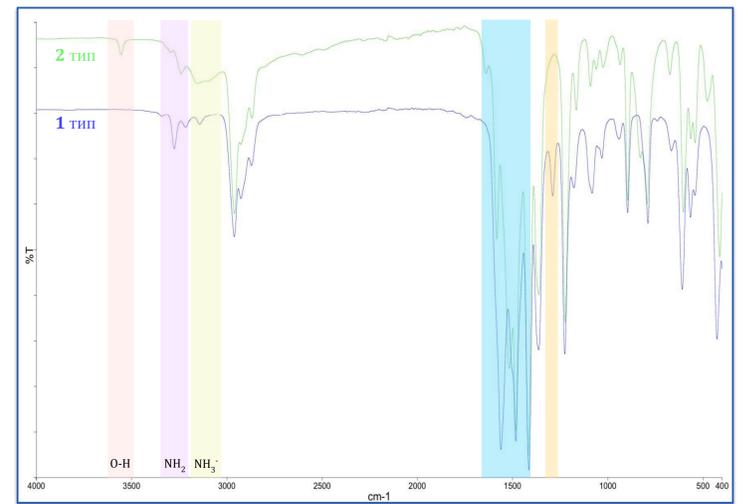
По мере развития технологий возникла необходимость хранения всё больших объёмов данных, что закономерно привело к проблеме уменьшения размера магнитных элементов памяти. Исследование гетерометаллических комплексов 3d- и 4f-металлов стало как никогда перспективно: данные соединения могут проявлять свойства отдельного магнита в масштабе одной молекулы. Такие соединения, называемые мономолекулярными магнитами, могут использоваться для создания устройств хранения информации и элементов квантовых компьютеров.

**Целью** настоящей работы является синтез новых медь(II)-лантанидных(III) координационных соединений с анионами пивалиновой кислоты и изучение возможности использования их в качестве исходных комплексов для модификации N,O-донорными лигандами.

## Получение гетерометаллических исходных соединений



## ИК-спектры



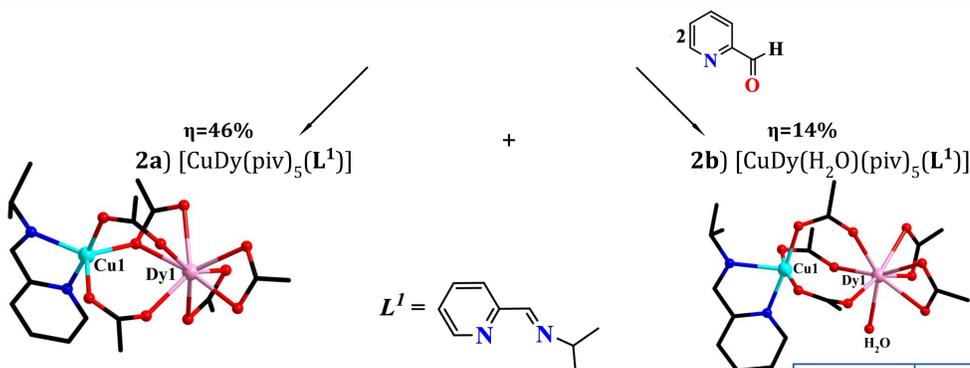
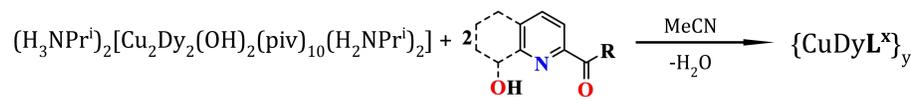
Сравнение ИК-спектров соединений 1 и 2 типов

Длины связей 2 тип (Ln = Tb<sup>III</sup>)

Длины связей 1 тип (Ln = Gd <sup>III</sup> )		Длины связей 2 тип (Ln = Tb <sup>III</sup> )	
Cu-N (H <sub>2</sub> NPr <sup>i</sup> )	1.994(126) Å	Cu-N (H <sub>2</sub> NPr <sup>i</sup> )	1.970(216) Å
Cu-N (H <sub>2</sub> NPr <sup>i</sup> )	1.994(126) Å	Cu-O (OH)	1.929(51), 2.196(48) Å
Cu-O (piv)	1.943(38)–2.007(27) Å	Tb-O (OH)	2.364(52) Å
Cu-O (piv)	1.943(38)–2.007(27) Å	Tb-O (piv)	2.282(5)–2.496(67) Å
Gd-O (piv)	2.297(38)–2.488(32) Å	Cu...O	1.949(58), 2.067(58) Å
Cu...O	2.65 Å		

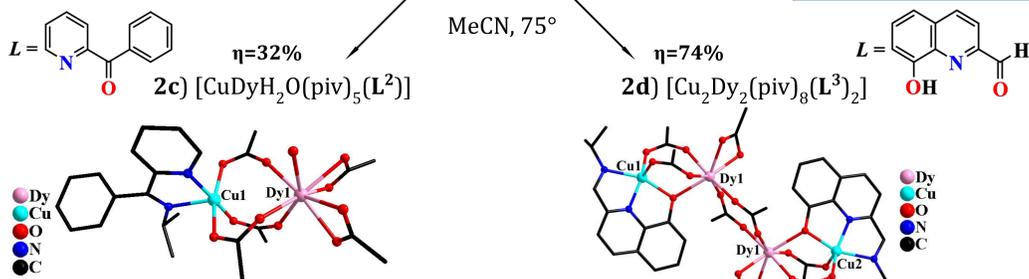
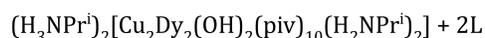
## Модификация N,O-донорными лигандами: *in situ* образование оснований Шиффа

### Схема синтеза



Cu-N (imine)	2.096(3) Å
Cu-N (py)	1.974(3) Å
Cu-O (piv)	1.927(2)–2.159(2) Å
Dy-O (piv)	2.270(2)–2.439(2) Å

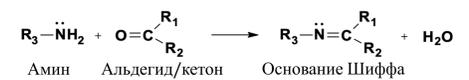
Cu-N (imine)	2.257(6) Å
Cu-N (py)	2.024(6) Å
Cu-O (piv)	1.954(5)–1.973(5) Å
Dy-O (piv)	2.285(5)–2.442(5) Å
Dy-O (H <sub>2</sub> O)	2.407(5) Å



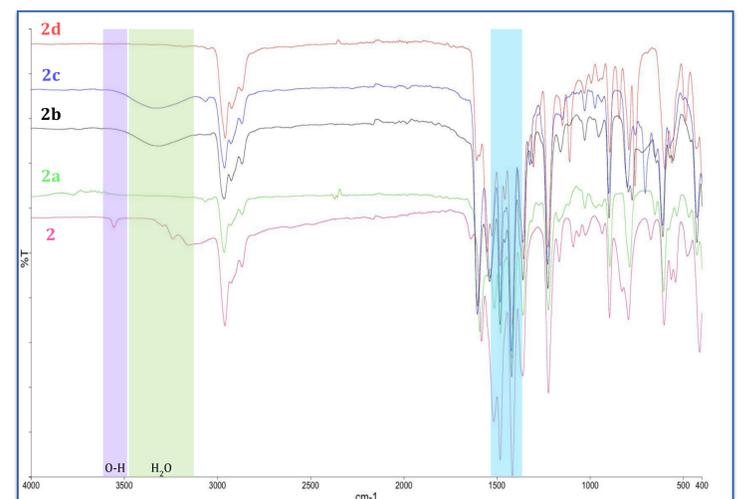
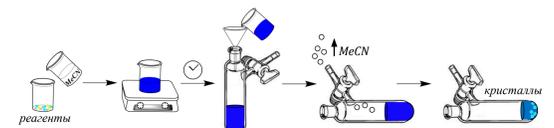
Cu-N (imine)	2.224(8) Å
Cu-N (py)	2.000(8) Å
Cu-O (piv)	1.947(7)–1.992(8) Å
Dy-O (piv)	2.286(6)–2.445(7) Å
Dy-O (H <sub>2</sub> O)	2.426(6) Å

Cu-N (imine)	2.16(2) Å
Cu-N (HQ)	1.95(2) Å
Cu-O (HQ)	2.097(16) Å
Cu-O (piv)	1.923(17), 2.131(19) Å
Dy-O (piv)	2.20(3)–2.36(3) Å
Dy-O (HQ)	2.376(15) Å

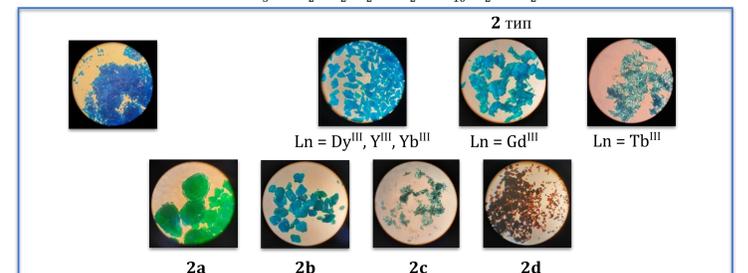
## Механизм образования оснований Шиффа



## Методика синтеза



Сравнение ИК-спектров  $(\text{H}_3\text{NPr}^i)_2[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{NPr}^i)_2]$  (2) с **2a**, **2b**, **2c**, **2d**.



## Выводы:

- В реакции  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H piv}$  и  $\text{H}_2\text{NPr}^i$  в зависимости от радиуса иона редкоземельного металла формируются комплексы двух структурных типов (1) и (2), причём на строение гетерометаллического соединения также влияет соотношение исходных веществ.
- На примере соединения  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$  показана возможность модификации полученных карбоксилатных комплексов органическими лигандами пиридин-2-карбоксальдегидом, фенил-2-пиридил кетоном, 8-оксихинолин-2-карбоксальдегидом с образованием новых соединений  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ , содержащих лиганды - оснований Шиффа ( $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^3$ )

## Литература

- [1] A. Dey, P. Bag, P. Kalita, V. Chandrasekhar // Coord. Chem. Rev., 2021, 432, 213707;
- [2] J.-L. Liu, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, S. Gómez-Coca, D. Aravena, E. Ruiz, M.-L. Tong // Chemistry - A European Journal, 2013, 19,