



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

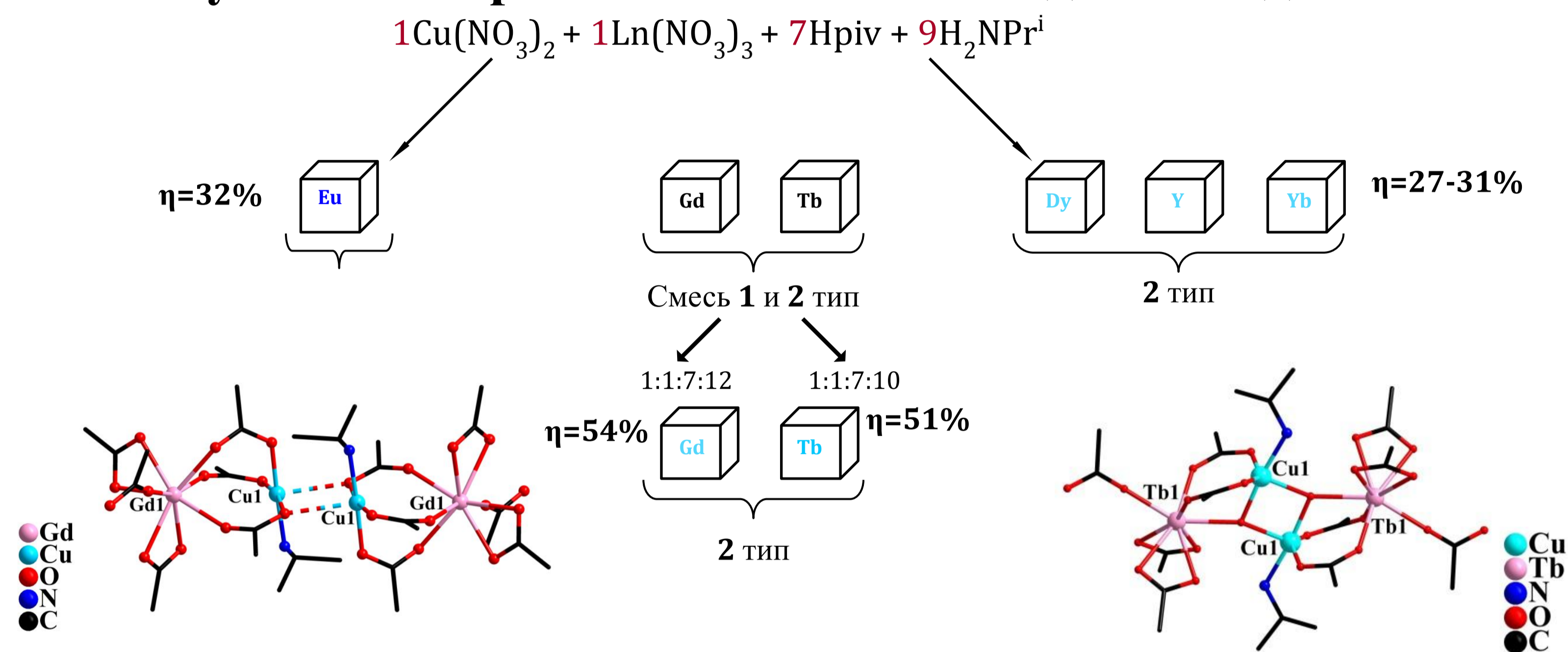
Научные руководители: к.х.н., с.н.с. Бажина Е.С., м.н.с. Бовкунова А.А.

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

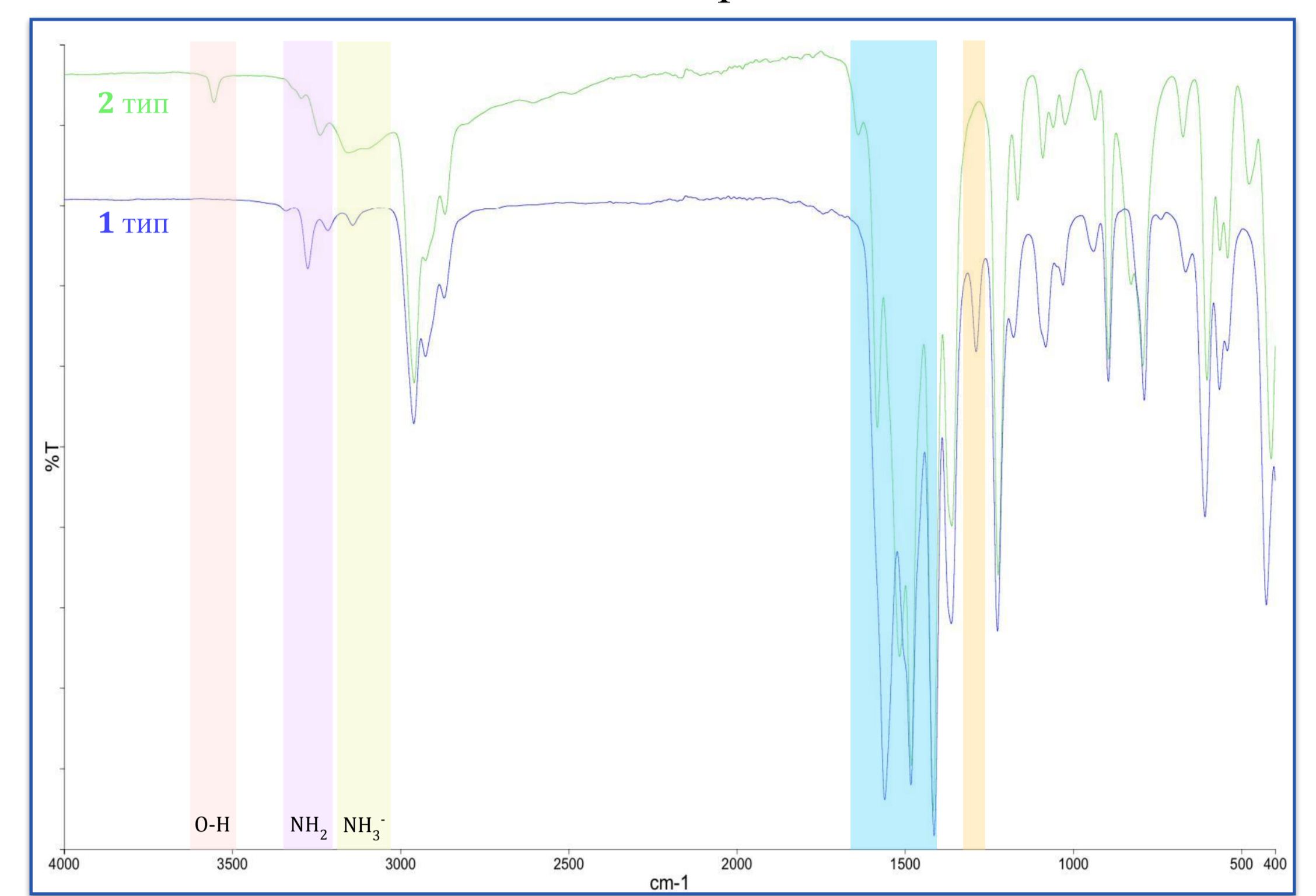
По мере развития технологий возникла необходимость хранения всё больших объёмов данных, что закономерно привело к проблеме уменьшения размера магнитных элементов памяти. Исследование гетерометаллических комплексов 3d- и 4f-металлов стало как никогда перспективно: данные соединения могут проявлять свойства 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

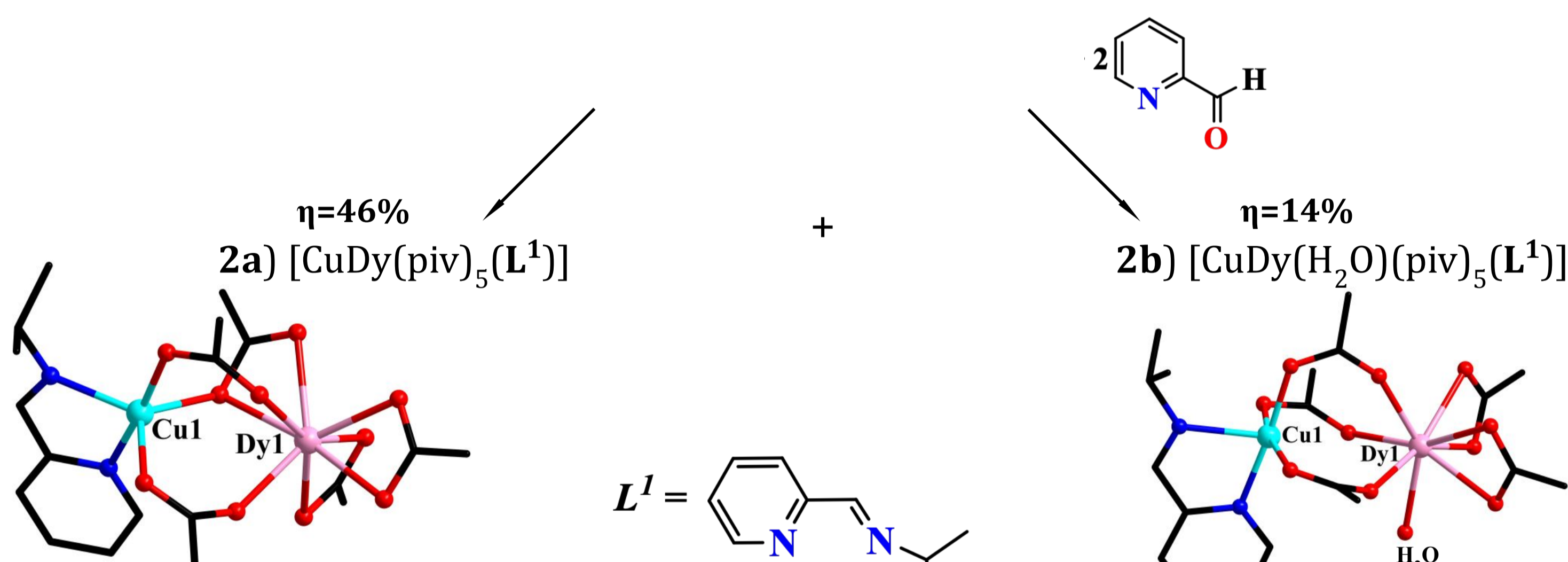
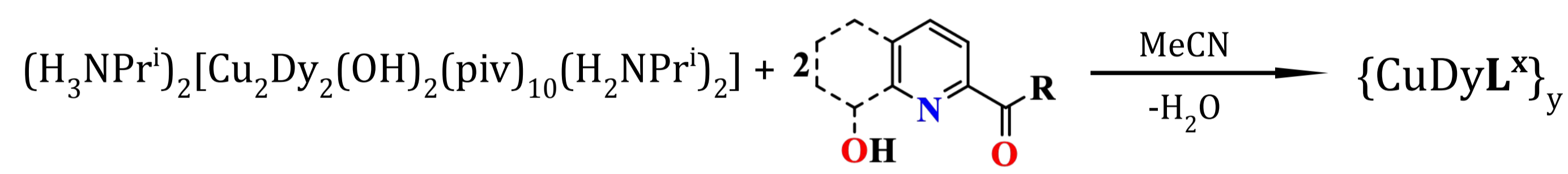


Длины связей 2 тип (Ln = Tb^{III})

Длины связей 1 тип (Ln = Gd ^{III})		Длины связей 2 тип (Ln = Tb ^{III})	
Cu-N (H ₂ NPr ⁱ)	1.994(126) Å	Cu-N (H ₂ NPr ⁱ)	1.970(216) Å
Cu-N (H ₂ NPr ⁱ)	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		

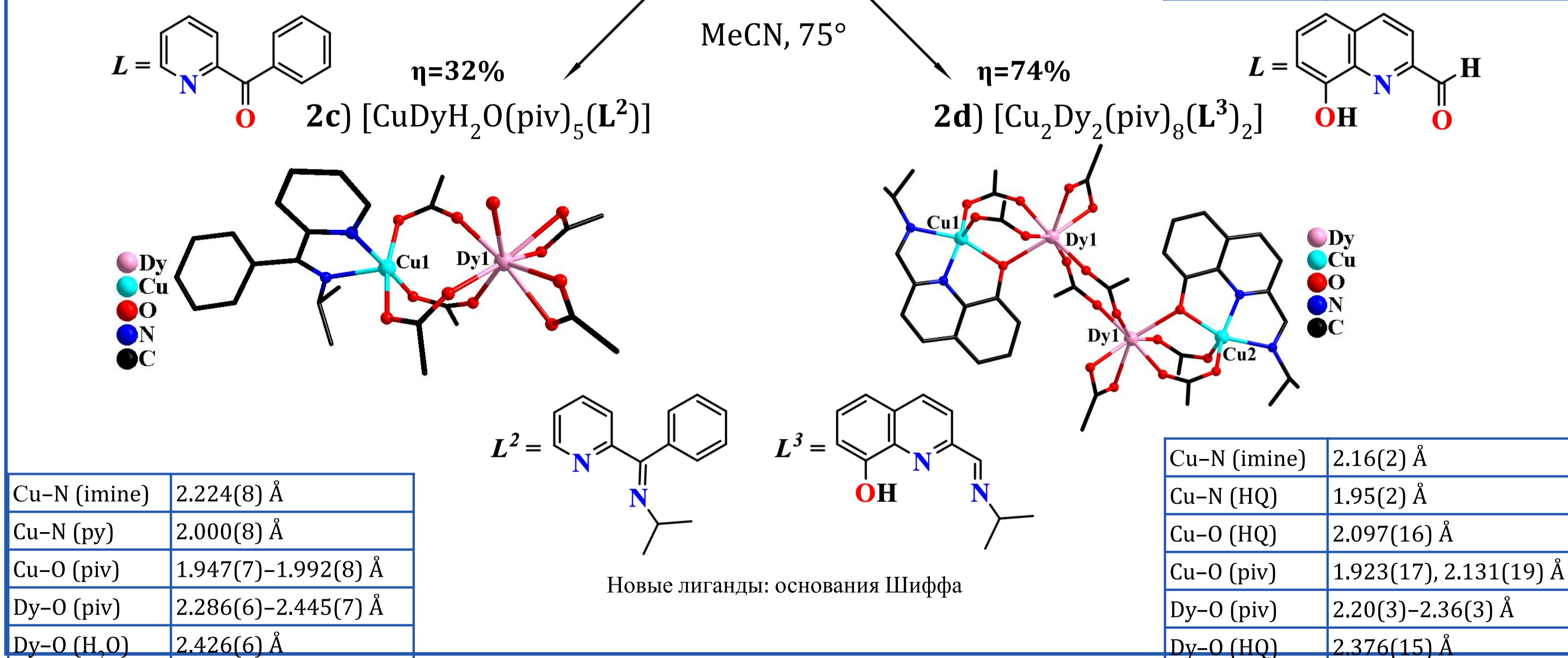
Модификация N,O-донорными лигандами: *in situ* образование оснований Шиффа

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

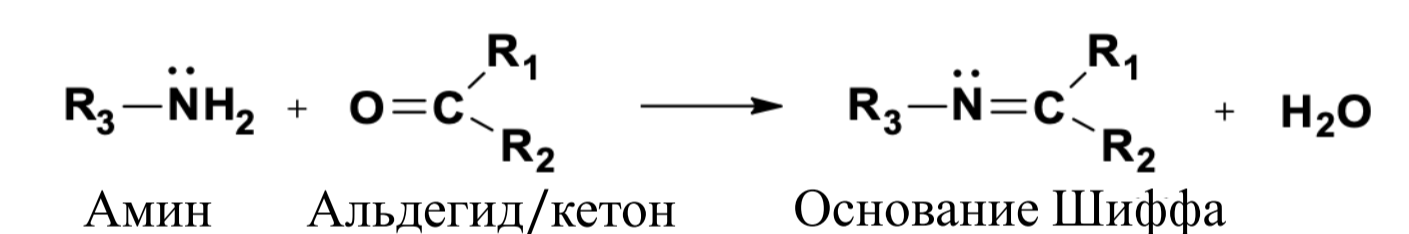
Cu-N (imine)	2.257(6) Å
Cu-N (py)	2.024(6) Å
Cu-O (piv)	1.954(5)–1.973(5) Å
Dy-O (piv)	2.285(5)–2.442(5) Å
Dy-O (H ₂ O)	2.407(5) Å



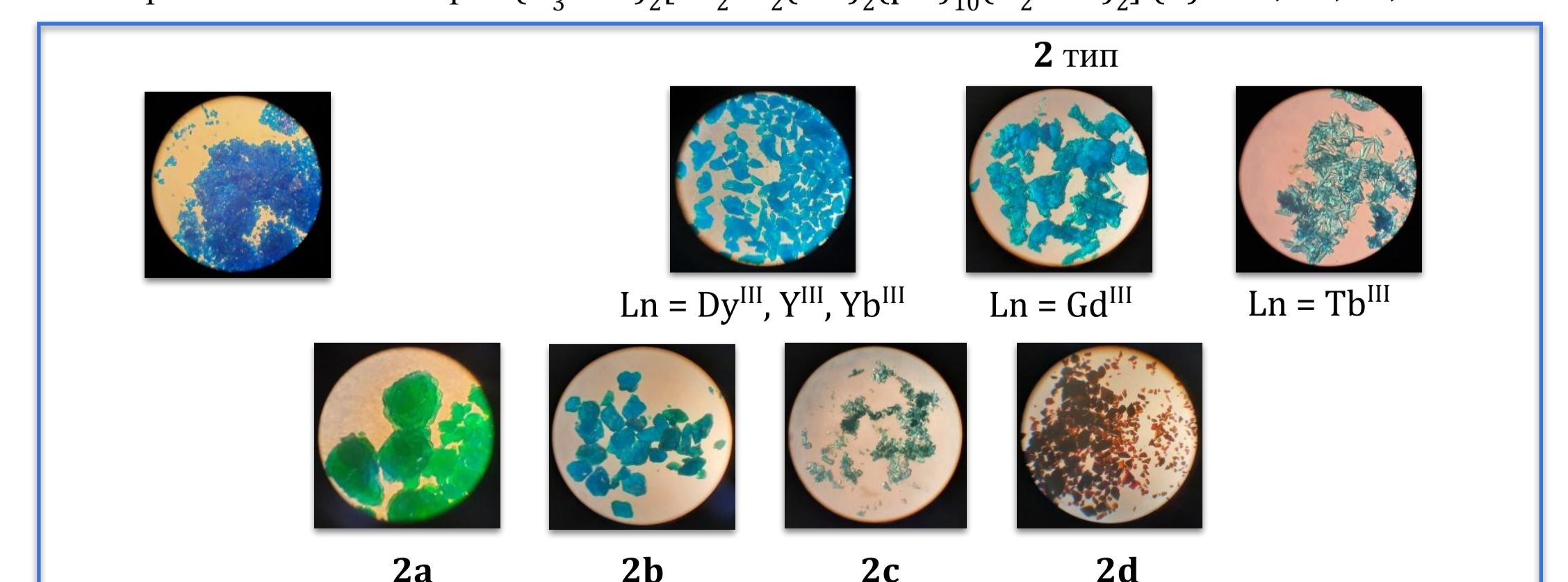
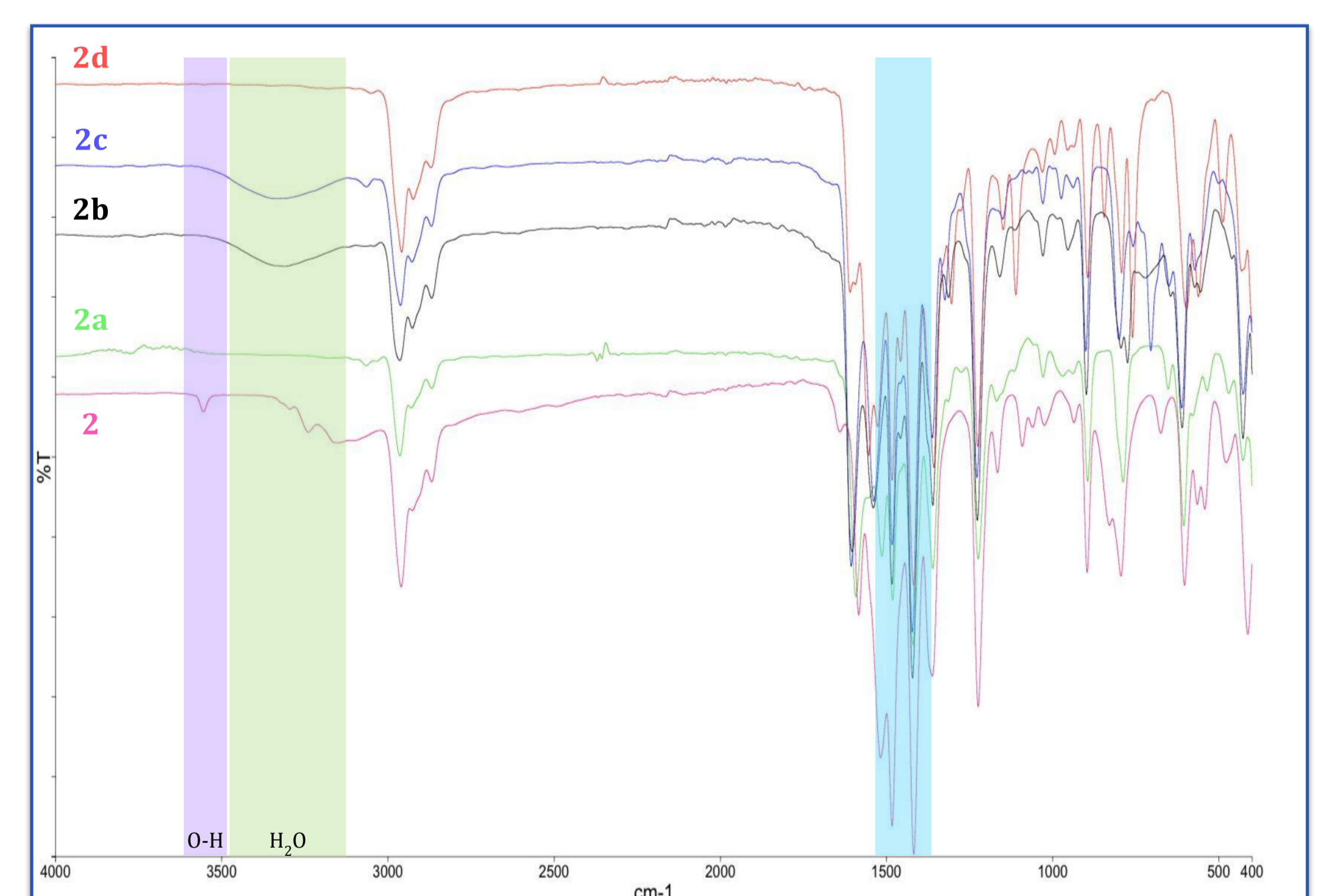
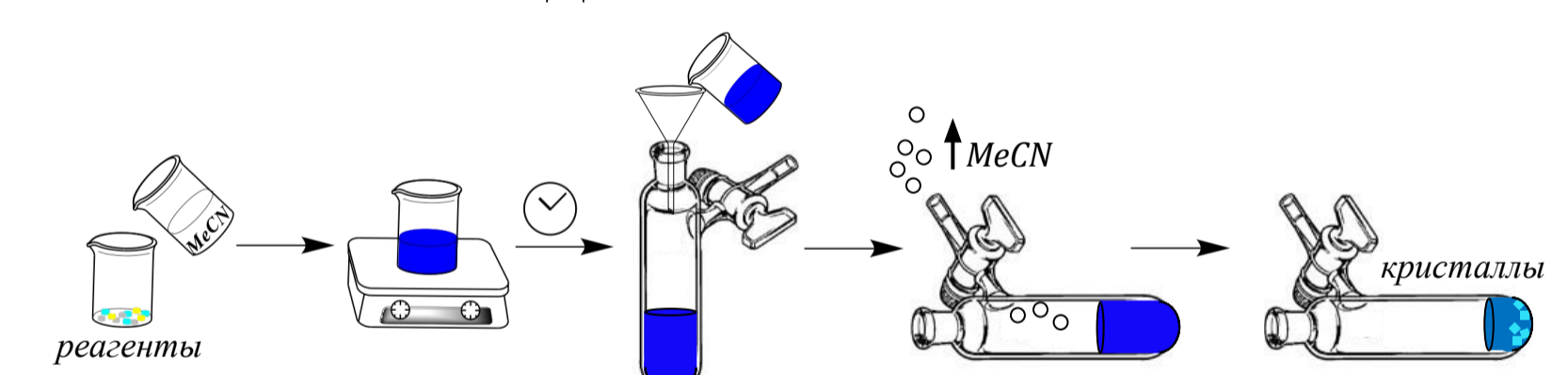
Cu-N (imine)	2.224(8) Å
Cu-N (py)	2.000(8) Å
Cu-O (piv)	1.947(7)–1.992(8) Å
Dy-O (piv)	2.286(6)–2.445(7) Å
Dy-O (H ₂ O)	2.426(6) Å

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



Выводы:

- В реакции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H piv и H_2NPr^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 - основания Шиффа (L^1 , L^2 , 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,