**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ-Na**

*Болтков Е.Д.1, Глазунова Т.Ю.1, Белоусов Ю.А.1, Лермонтова Э.Х.2, Кискин М.А.2*

1 – МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический ф-т, г. Москва, mr.boltkov@icloud.com

2 – ИОНХ имени Н.С.Курнакова, г. Москва

Ранее нами был изучен широкий ряд фторотрифторацетатометаллатов 3d-металлов общей формулы M[M’3(µ3-X)(CF3COO)6L3], где M = Li – Cs, NH4+, M’ = Mn – Zn, L = CF3COOH, H2O, X = F (O) [Морозов, 2016]. Содержащийся в структуре всех этих соединений фрагмент M’3(µ3-X) имеет форму правильного треугольника. Работая над расширением ряда этих соединений на лантаниды, мы получили новые фторотрифторацетаты РЗЭ общей формулы M2[Ln6(µ3-F)8(η2-CF3COO)12L6], M = Li – Cs, Ln = Pr (**I**), Nd (**II**), Sm (**III**), Eu (**IV**), Tb (**V**), Dy (**VI**), Er (**VII**), Tm (**VIII**), Yb (**IX**), Lu (**X**), L = H2O, CF3COOH.

Синтез проводили по общей для всех металлов методике. Карбонат РЗЭ растворяли в 95% трифторуксусной кислоте. К полученному раствору добавляли 0,25 М водный раствор NaF и 0,75 М водный раствор HF при интенсивном перемешивании. По мере удаления растворителя при концентрировании над P2O5 удается выделить соединения I-X в виде изометричных кристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА, соединения кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа *P*-1, с параметрами элементарной ячейки *a*=12.5618(7) Å, *b*=16.9643(13) Å, *c*=15.7292(10) Å, *α*=90.00°, *β*=103.1°, *γ*=90.00°, V=3264.65(15) Å3, Z=2 для **V**. Структура имеет слоисто-полимерное строение. Каждый слой образован фрагментами Ln6F8 с почти правильной ромбододекаэдрической структурой. Данные структуры – первые примеры ромбододекаэдров Ln6F8, ранее были описаны только две структуры M6F8, содержащие натрий и кальций. Внутри этого фрагмента каждый ион F- выступает в качестве μ3-мостикового лиганда (рис. 1). Каждый ион РЗЭ связан с соседними в ромбододекаэдре ионами РЗЭ бидентатным трифторацетат-анионом (рис. 2). В экваториальном положении находится четыре молекулы воды, а в аксиальном положении с вероятностью 50% – молекула воды или трифторуксусной кислоты, связанные с катионом Na+ (рис. 3).

 Данный структурный тип родственен известным производным циркония и гафния [M12O8(OH)8(CH3COO)24], M = Zr, Hf, которые содержат фрагмент [M6(μ3-O)4(μ3-OH)4]12+ аналогичный Ln6F8 [Bezrukov, 2018]. Основное отличие состоит в замене кислорода и гидроксогрупп на фтор, а четырёхзарядного катиона трёхзарядным.

Благодаря уникальным особенностям внутренней 4f-оболочки, последовательно заполняемой в ионах лантанидов, комплексные соединения последних проявляют уникальные люминесцентные и магнитные свойства. Наиболее эффективными люминофорами в видимой области оказываются соединения тербия и европия, в то время как ионы празеодима, неодима, эрбия, иттербия и некоторых других элементов излучают в ближней ИК области.

Соединения Eu и Tb проявляют яркую фотолюминесценцию при возбуждении УФ-излучением. Полученные комплексы не содержат связей ОН, NH, CH, вызывающих обычно сильное тушение люминесценции РЗЭ вследствие колебательного тушения. Для соединений **I**, **II**, **IV** и **V** были изучены люминесцентные свойства. Красный цвет люминесценции комплекса европия связан с электронными переходами 5D0🡪7Fi, i=1-4, причем наиболее интенсивный пик (i=2) имеет длину волны 612 нм. Для комплекса тербия, люминесцирующего зелёным цветом, в спектрах проявляются 4 интенсивных полосы, соответствующие переходам 5D4🡪7Fj (j=6,5,4,3), причем наиболее интенсивный (j=5) лежит при 545 нм. Для комплекса неодима в спектре люминесценции проявляются две полосы в ближней ИК области, причем наиболее интенсивная (1061 нм) относится к переходу 4F3/2🡪4I11/2. Люминесценцию комплекса празеодима зарегистрировать не удалось.

Особый интерес к трифторацетатам во многом связан с возможностью получения простых и сложных фторидов при их термическом разложении [Mishra, 2015], в том числе в виде наночастиц, а также фторидных твердых растворов с ценными функциями [Глазунова, 2006] и фторидных стекол различного состава [Сорокин, 1999]. Разложение полученных нами комплексов приводит к образованию смеси сложного фторида щелочного металла и лантанида MLnF4 и простого фторида лантанида. Стехиометрическая смесь комплексного соединения и фторида натрия приводит к образованию однофазного сложного фторида.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-01059 A.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Глазунова Т.Ю. и др. // Жур. неорган. химии. 2006. 51. № 7. С. 1.*
2. *Морозов И.В. и др. // Координационная химия. 2016. 42. № 10. С. 609.*
3. *Сорокин Н.И. и др. // Неорган. материалы. 1999. 35. № 1. С. 88.*
4. *Bezrukov A.A. et al. // Chem. Commun. 2018. 54. №22. P. 2735.*
5. *Mishra S. et al. // Chem. Rev. 2015. 115. №16. P. 8379.*

Рис. 1. Структурный фрагмент Eu6F8.

 Рис. 2. Структурный фрагмент Eu6F8(CF3COO)12.

Рис. 3. Кристаллическая структура Na2[Eu6F8(TFA)12(H2O)5(HTFA)].