## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

# ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Cefe

На правах рукописи

#### Силантьева Любовь Ивановна

# Синтез и фотофизические свойства перфторированных меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов

1.4.8 – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Бочкарев Михаил Николаевич

Нижний Новгород

2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9
1.1. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов лантаноидов с бензотиазолилсодержащими лигандами
1.2. Люминесцентные комплексы лантаноидов с перфторированными лигандами 42
1.3. Механизм сенсибилизации люминесценции комплексов лантаноидов с органическими лигандами
1.4. Механизм тушения возбужденных состояний лантаноидов 49
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 52
2.1. Комплексы лантаноидов с mbt <sup>F</sup> и ТГФ лигандами 52
2.2. Комплексы лантаноидов с mbt <sup>F</sup> и 1,10-фенантролиновыми лигандами 57
2.3. Ат-комплексы лантаноидов на основе mbt <sup>F</sup> лиганда
2.4. Комплексы ИК-люминесцирующих лантаноидов с mbt <sup>F</sup> и фосфиноксидными лигандами
2.5. Комплексы двухвалентных европия и иттербия с mbt <sup>F</sup> лигандами
2.6. Люминесцентный термохромизм комплекса [Eu(DME)4] <sup>2+</sup> [Cu <sub>2</sub> I4] <sup>2-</sup>
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
ВЫВОДЫ 109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### введение

Актуальность темы исследования. Ионы лантаноидов являются уникальными люминесцентными центрами, излучающими в широком диапазоне - от УФ и до ИК. Люминесценция ионов лантаноидов достаточно хорошо изучена и описана в литературе. Ионы трехвалентных лантаноидов (кроме  $Ce^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ ) характеризуются *f-f* люминесценцией, двухвалентные ионы лантаноидов  $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$  и  $Tm^{2+}$ , а также  $Ce^{3+}$ проявляют f-d люминесценцию. f-f Люминесценция характеризуется узкими полосами, положение которых мало завит от окружающих лигандов, связанных с металлом. Полосы f-d люминесценции значительно более широкие и на их положение большое влияние оказывает химическое окружение иона лантаноида. Люминесцентные материалы на основе лантаноидных комплексов находят широкое применение в различных современных высоких технологиях и медицине. Такие функциональные материалы используются при изготовлении лазеров, ап-конверсионных материалов, сцинтилляторов и люминофоров для органических светоизлучающих диодов, меток биоимиджинга, люминесцентных термометров, как катализаторы фотореакций и других. Причиной уникальных оптических свойств лантаноидов является их электронное строение. Вследствие того, что 4*f*-электроны лантаноидов экранированы  $5s^2$  и  $5p^6$  электронами, и *f-f* запрещены по четности правилами отбора, эмиссия *f-f* переходов переходы характеризуется набором узких спектральных полос, низкими коэффициентами экстинкции и слабой интенсивностью металл-центрированной люминесценции. Повысить уровень эмиссии можно введением в систему органического лиганда. В результате влияния на ион Ln<sup>3+</sup> кристаллического поля лиганда достигается частичное снятие запрета по четности. Кроме того, некоторые органические лиганды обладают высоким коэффициентом экстинкции и способны передавать энергию возбуждения на резонансные уровни лантаноида. Таким образом, задача подбора оптимальных лигандов является ключевой при разработке органолантаноидных комплексов, обладающих эффективной металл-центрированной люминесценцией. Большое значение при этом имеет положение синглетного и триплетного уровней лиганда относительно резонансных f\* уровней лантаноида. Экспериментально установленная оптимальная величина энергетической щели для большинства лантаноидов находится в диапазоне 2500 – 4000 см<sup>-1</sup>.

На интенсивность люминесценции также большое влияние оказывают С-Н, О-Н и N-Н группировки, находящиеся в лиганде, поскольку такие связи являются эффективными тушителями люминесценции за счет механизма мультифононного тушения. Таким образом, круг лигандов, подходящих для создания эффективных люминесцентных органолантаноидных комплексов, сильно ограничен. Перспективными лигандами для синтеза люминесцентных лантаноидных комплексов являются перфторированные органические лиганды, в которых отсутствуют С-Н, О-Н и N-Н группировки.

В представленной работе основным лигандом, обеспечивающим интенсивную люминесценцию лантаноида, был выбран новый органосульфидный перфторированный лиганд - 4,5,6,7-тетрафтор-2(3*H*)-бензотиазолтион (перфторированный 2-меркаптобензотиазол, H(mbt<sup>F</sup>)). Преимуществом этого лиганда является отсутствие С-H, О-H и N-H групп-тушителей. В отличии от хорошо изученной *f-f* люминесценции, *f-d* люминесценция координационных соединений лантаноидов изучена в значительно меньшей степени, поэтому синтез и исследование люминесцентных свойств двухвалентных комплексов лантаноидов с органическими лигандами особенно интересны.

<u>Цель диссертационной работы</u> – синтез координационных соединений лантаноидов, содержащих перфторированный 2-меркаптобензотиазолятный лиганд, и исследование их люминесцентной активности.

**Объектами исследования** в диссертации являлись координационные соединения лантаноидов Ln<sup>3+</sup> (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) и Ln<sup>2+</sup> (Eu, Yb), содержащие в координационной сфере анионные перфторированные 2-меркаптобензотиазолятные лиганды.

#### Конкретные задачи работы

1. Синтез комплексов  $Ln(mbt^F)_3(THF)_2$ , (Ln =Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Yb), изучение их строения и фотофизических свойств, определение триплетного уровня  $mbt^F$  лиганда.

2. Синтез гетеролигандных комплексов лантаноидов  $Ln(mbt^F)_3(phen)$ , (Ln = Tb, Er), содержащих mbt<sup>F</sup> лиганд и 1,10-фенантролин (phen), пригодных для конструирования модельных OLED-устройств методом напыления в вакууме.

3. Синтез гетеробиметаллических ат-комплексов лантаноидов  $[(Ln(mbt^F)_4)]^-[(M(DME)_3)]^+$  (M = Li, Na; Ln = Nd, Sm, Tb, Er, Yb), не содержащих в координационной сфере лантаноида нейтральных органических лигандов с C-H связями, изучение их строения и люминесцентных свойств.

4. Синтез гетеролигандных комплексов лантаноидов  $Ln(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$  (Ln = Nd, Er и Yb), не содержащих органических групп с C-H связями и изучение их люминесцентных свойств.

5. Синтез, исследование строения и фотофизических свойств комплексов двухвалентных лантаноидов  $Ln(mbt^F)_2(DME)_2$  (Ln = Eu, Yb).

6. Синтез европий(II)-медного(I) комплекса [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> и исследование его строения и люминесцентных свойств.

#### Научная новизна

1. Впервые получены координационные соединения лантаноидов, содержащие в качестве анионных лигандов перфторированный 2-меркаптобензотиазолят (mbt<sup>F</sup>); на основе фосфоресцентного спектра комплекса  $Gd^{3+}$  установлено значение триплетного уровня mbt<sup>F</sup> лиганда (21500 см<sup>-1</sup>), показано, что он эффективно сенсибилизирует видимую и ИК *f-f* люминесценцию трехвалентных лантаноидов - Nd, Tb, Dy и Yb.

Синтезированы люминесцентные комплексы лантаноидов, содержащие анионные mbt<sup>F</sup> и нейтральные 1,10-фенантролиновые (phen) лиганды, Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(phen), (Ln = Tb, Er) на их основе сконструированы модельные OLED-ячейки, показавшие электролюминесценцию умеренной интенсивности.

3. На примере лантаноидных ат-комплексов  $[(Ln(mbt^F)_4)]^-[(M(DME)_3)]^+$  (M = Li, Na; Ln = Nd, Sm, Tb, Er, Yb) продемонстрировано, что использование тиолатных группировок в ближайшем окружении лантаноида приводит к значительному увеличению длительности ИК люминесценции иона  $Er^{3+}$ .

4. Показано, что комплексы  $Ln(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$  (Ln = Nd, Er и Yb) свободные от C=O и C-H связей, демонстрируют близкую к рекордной длительность ИК люминесценции Nd<sup>3+</sup> (39.5 мкс) и Er<sup>3+</sup> (53.5 мкс).

5. Показано, что в ходе реакции  $LnI_2(THF)_2$  (Ln=Eu, Yb) с K(mbt<sup>F</sup>) в ДМЭ образуются нелюминесцентные комплексы  $Ln(mbt^F)_2(DME)_2$  (Ln=Eu и Yb). Установлено, что реакция  $LnI_2(THF)_2$  (Ln=Eu, Yb) с  $Li(mbt^F)$  обнаруживает неожиданные особенности формирования комплексов в зависимости от природы растворителя. В растворе толуола из реакционной смеси образуются нелюминесцентные продукты  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$  и LiI,

замена толуола на ДМЭ с его последующим медленным удалением приводит к получению люминесцентного продукта [EuLi<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>4</sub>].

6. Получен новый гетерометаллический комплекс ат-типа, [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup>, содержащий двухвалентный европий и одновалентную медь. Найдено, что комплекс обладает интенсивной и термически зависимой ФЛ в диапазоне пониженных температур (190 – 245 K), что делает его перспективным материалом для создания люминесцентных термометров.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Синтезированы новые комплексы лантаноидов с перфторированным органосульфидным лигандом – 4,5,6,7-тетрафтор-2(3*H*)-бензотиазолтионом. Определен триплетный уровень этого лиганда – 21500 см<sup>-1</sup>. Установлено, что mbt<sup>F</sup> лиганд способен эффективно сенсибилизировать металл-центрированную люминесценцию лантаноидов в видимом и ИК диапазонах.

2. Путем введения в молекулу нейтральных фенантролиновых лигандов, получены гетеролигандные люминесцентные комплексы лантаноидов Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(phen), возгоняющиеся в высоком вакууме при повышенных температурах, что позволяет их использовать для приготовления модельных OLED-устройств.

3. Установлено, что применение  $mbt^F$  лигандов приводит к значительному увеличению времени жизни возбужденных состояний  $Nd^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , что обусловлено отсутствием C-H и C=O группировок в координационной сфере лантаноидов.

4. Впервые получены комплексы двухвалентных европия и иттербия с  $mbt^{F}$  лигандом  $- Ln(mbt^{F})_{2}(DME)_{2}$ .

5. Реакцией  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$  и CuI синтезирован новый комплекс  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$ , продемонстрировавший люминесцентный термохромизм в диапазоне 190 – 245 К.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Впервые предложен перфторированный 2-меркаптобензотиазол в качестве сенсибилизирующего лиганда органолантаноидных комплексов. Установлено значение триплетного уровня этого лиганда, которое может быть использовано в качестве справочных данных. Полученные в

работе комплексы продемонстрировали близкую к рекордной длительность ИКлюминесценции. Получено гетеробиметаллическое соединение двухвалентного европия нового типа -  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$ , проявившее интенсивную и термически зависимую ФЛ. Высокое значение относительной термочувствительности этого комплекса (более 5%×K<sup>-1</sup>) позволяет рекомендовать его в качестве материала при конструировании люминесцентных термометров в диапазоне пониженных температур (190 – 245 K).

Личный Диссертационная работа выполнена в Федеральном вклал автора. государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН). Исследования по синтезу и фотофизическим свойствам выполнялись лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач, анализ экспериментальных данных, обобщение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация ИК спектров выполнена д.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Ворожцовым Д.Л. (ННГУ), MALDI-TOF спектрометрия проведена д.х.н. И.Д. Гришиным (ННГУ), масс-спектрометрия проведена к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), УФ-спектроскопия проведена Лопатиным M.A., была к.х.н. регистрация времяразрешенных ФЛ спектров выполнена к.ф.-м.н. Яблонским А.Н. (ИФМ РАН), сбор и расшифровка рентгеноструктурных данных осуществлялись в группе РДИ ИМХ РАН д.х.н. Фукиным Г.К., к.х.н. Барановым Е.В., к.х.н. Румянцевым Р.В., Черкасовым А.В.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на международной конференции  $2^{nd}$  Euro Chemistry Conference (Валенсия, Испания, 2019 г.), III-V Всероссийских конференциях Российский День Редких Земель (Нижний Новгород, Москва, 2017-2019 гг.), 27-ой Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017 г.), XXII, XXIV Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижегородская область, 2017, 2019 гг.), International Conference on *f* Elements – 10 (Лозанна, Швейцария, 2018 г.), International Fall School on Organic Electronics (Москва, 2018 г.), 5<sup>th</sup> EuChemS Inorganic Chemistry Conference (Москва, 2019 г.), XXI Всероссийская конференция молодых ученых -химиков (с международным участием) (Нижегородская область, 2018 г.).

**Публикации.** Результаты работы представлены в 6 публикациях в реферируемых отечественных и зарубежных журналах первого и второго квартилей и доложены в 14 докладах на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 77 рисунков, 3 таблицы и 38 схем. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 146 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В последние десятилетия во многих современных высоких технологиях используются материалы на основе редкоземельных металлов, поэтому дизайн лантаноидных комплексов с заданными свойствами является актуальной задачей. Особенно быстро развивается химия комплексов лантаноидов с гетероциклическими лигандами, обладающими высокими люминесцентными характеристиками, что обеспечивает их большой потенциал практического применения в современных оптоэлектронных технологиях и биомедицине. К числу таких гетероциклов относится бензотиазолятный лиганд. Олним ИЗ основных направлений разработки высоколюминесцентных органолантаноидных соединений является поиск лигандов с улучшенными характеристиками. Настоящий литературный обзор посвящен синтезу и люминесцентным свойствам комплексов лантаноидов с лигандами, содержащими бензотиазолятный фрагмент. В обзоре также рассмотрены комплексы с перфторированными лигандами. Обсуждаются механизмы сенсибилизации и тушения полученных соединениях, которые люминесценции в позволяют осуществлять целенаправленный синтез эмиттеров с заданными свойствами. Известные на сегодняшний день лиганды, содержащие бензотиазольный фрагмент и применявшиеся для синтеза комплексов лантаноидов, представлены в таблице 1.

Протонированный лиганд	Название	Сокращение	Литература
SH SH	2-меркаптобензотиазол	H(mbt)	[1-7]
ОН	2-гидроксобензотиазол	H(obt)	[8, 9]
	2-(2`-бензотиазолил)фенол	H(SON)	[7, 10-13]
HS S	2-(2`- бензотиазолил)тиофенол	H(SSN)	[11, 14]
HSe S	2-(2`- бензотиазолил)селенофенол	H(SeSN)	[15]

Таблица 1. Бензотиазолсодержащие лиганды в комплексах лантаноидов.

HO S	3-(2`- бензотиазолил)нафталин-2- ол	H(NpSON)	[12, 16-20]
$F \xrightarrow{F} HO \xrightarrow{F} F$	перфтор-2-(2`- бензотиазолил)фенол	H(SON <sup>F</sup> )	[21]
OH N S	2-(бензотиазол-2-ил- гидразонометил)-6- метоксифенолом	-	[22]
S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	(2-бензотиазол)-8- гидроксихинолин	H(btQ)	[23]
Si N Si N Si N Si N Si Si Si Si S	<i>N,N</i> `-бис(2,2`- (бензотиазолил)фенил)-1,1`- диметилсиландиамин	SiMe <sub>2</sub> (H(NPbt)) <sub>2</sub>	[24]

1.1 Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов лантаноидов с бензотиазолилсодержащими лигандами

Первым упоминанием комплексов лантаноидов с лигандами содержащими бензотиазольный фрагмент стали соединения, содержащие 2-меркаптобензотиазол. Комплексы лантаноидов с 2-меркаптобензотиазолятными лигандами были получены в 1975 г. [1]. Гетеролигандные соединения, содержащие помимо mbt, два аниона хлора, были получены по реакции водного раствора хлоридов лантаноидов с раствором H(mbt) в ацетоне (схема 1.1)



Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Tm

Схема 1.1. Синтез 2-меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов.

Изучение связывания N=C-SH (NH-C=S) группы с ионом металла проводилось методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Авторы считали, что образование связи происходит за счет замены одного водорода ионом металла, а образование хелатной структуры маловероятно. Сильная полоса в ИК-спектрах при 1500 см<sup>-1</sup> была отнесена к связям -NH-C=S в свободном лиганде. Однако в комплексах такой полосы не наблюдалось, что было, по мнению авторов, обусловлено изменением природы и формы лиганда с тионной (C=S) на тиольную (C-S-H). Предполагается, что изменения обусловлены усилением связи C-N и ослаблением связи C=S при образовании комплекса. В свободном лиганде полосы при 1460, 1420 и 1310 см<sup>-1</sup>, отнесенные к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связей C-N и N-H. В комплексах эти полосы были смещены на 20 см<sup>-1</sup> в сторону более высоких частот. Кроме того, полоса при 746 см<sup>-1</sup>, отнесенная к делокализованным связям C=S в лиганде, в комплексах не наблюдалась. Полученные результаты авторы связывали с тем, что в комплексах лантаноидов в образовании связи металл-лиганд принимает участие только атом тиольной серы.

В более поздних исследованиях природа связывания mbt лиганда с ионом лантаноида изучалась с использованием метода PCA [2]. Реакцией Cp<sub>3</sub>Ln с эквимолярным количеством H(mbt) в THF при комнатной температуре были получены и структурно охарактеризованы комплексы состава Cp<sub>2</sub>Ln(mbt)(THF), где Ln = Yb, Dy, Sm, Y. Выход продуктов превышал 75 % (схема 1.2). Комплексы хорошо растворимы в THF и нерастворимы в гексане. В твердом состоянии выдерживают без изменений кратковременное пребывание на воздухе.



Ln = Yb, Dy, Sm, Y

#### Схема 1.2. Синтез комплексов Cp<sub>2</sub>Ln(mbt)(THF).

Как показал PCA полученных комплексов, в этом случае mbt лиганд связан с ионом  $Ln^{3+}$  хелатно (рис. 1.1). Молекула имеет вид искаженной тригональной бипирамиды, где  $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> группы находятся в аксиальном положении относительно катиона металла.

Установлено, что координационное число иттербия в комплексе Cp<sub>2</sub>Yb(mbt) равно девяти, что является нехарактерным для лантаноидов, для которых предпочтительно координационное число восемь. Длина связи Yb<sup>3+</sup>-N составляет 2.390 Å, такое значение является средним между ковалентным Yb<sup>3+</sup>-N и Yb<sup>3+</sup> $\leftarrow$ :N донорно-акцепторным типом связывания. Авторы предположили, что довольно длинная Ln-S и достаточно короткая Ln-N связи обусловлены тем, что H(mbt) лиганд имеет резонансные структуры, в которых отрицательный заряд тиольной серы частично делокализован и на атоме азота тиазольного гетероцикла (схема 1.3).



Рис. 1.1. Структура комплексов  $Cp_2Ln(mbt)$  (Ln = Dy, Yb) [2].



Схема 1.3. Резонансные структуры в меркаптобензотиазолятном лиганде.

Комплексы лантаноидов с тремя координированными на металл 2- mbt лигандами были впервые получены в 2006 г. [3]. Эти соединения были синтезированы реакциями силиламидов лантаноидов Ln[N(SiMe3)2]3 с тремя эквивалентами H(mbt) в среде ТГФ (схема 1.4).



Ln = Y, La, Sm, Tb, Gd, Er, Tm

Схема 1.4. Синтез трис-2-меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов.

Реакции протекали при комнатной температуре с образованием целевого продукта с выходом 85–97%. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии этих соединений хорошо согласовывались с формулой Ln(mbt)3. Все комплексы были выделены в виде окрашенных микрокристаллов. Комплекс Eu обнаружил темно-вишневую окраску, которая ранее наблюдалась для пиридинтиолатов и объяснялась переносом заряда S на Eu [25]. Синтезированные комплексы La(mbt)3 и Gd(mbt)3 хорошо растворялись в органических полярных растворителях таких как ДМФА, ТГФ и ДМЭ. В работе впервые было продемонстрировано, что комплексы Eu и Tb (рис. 1.2) обладают интенсивной металл-центрированной ФЛ ( ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$  (591 нм),  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$  (615 нм),  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{3}$  (620 нм) для Eu и ( ${}^{5}D_{4}\rightarrow{}^{7}F_{6}$  (490 нм),  ${}^{5}D_{4}\rightarrow{}^{7}F_{5}$  (544 нм),  ${}^{5}D_{4}\rightarrow{}^{7}F_{4}$  (585 нм),  ${}^{5}D_{4}\rightarrow{}^{7}F_{3}$  (620 нм) для Tb), что свидетельствует об эффективных сенсибилизирующих свойствах mbt лигандов по отношению к указанным лантаноидам. Как полагают авторы, отсутствие фотолюминесценции комплексов других лантаноидов может быть связано с мультифононным тушением.



Рис.1.2. Спектры возбуждения ФЛ и ФЛ комплексов Eu(mbt)<sub>3</sub> и Tb(mbt)<sub>3</sub> в ДМФА ( $\lambda_{ex} = 337$  нм).

Альтернативный способ получения меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов был описан в работе [4]. Реакция трех мольных эквивалентов калийной соли K(mbt) с боргидридными комплексами лантаноидов - [Ln(BH4)3(THF)3] в ТГФ приводила к образованию продуктов состава Ln(mbt)3(THF) с выходами, близкими к количественным (схема 1.5).



Схема 1.5. Синтез 2-меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов

Полученные продукты Ln(mbt)<sub>3</sub>(THF) нерастворимы в ТГФ, что, как предполагают авторы, связано с их возможным полимерным и/или полиядерным строением. Для того, чтобы получить растворимые в ТГФ продукты, полученные соединения были обработаны в пиридине и, в результате удаления растворителя, приводило к получению окрашенных, хорошо растворимых в ТГФ, порошкообразных продуктов состава Ln(mbt)<sub>3</sub>(Py)<sub>4</sub>. Путем медленной диффузии пентана в свежеприготовленный раствор [Ln(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub>] в ТГФ были получены кристаллы [Ln(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>]. Структура производных церия и неодима была установлена методом PCA (рис. 1.3, 1.4). Комплексы Се и Nd оказались изоструктурны. Металлоцентр связан с двумя mbt лигандами через атомы серы и азота, и с двумя молекулами ТГФ.



Рис.1.3. Молекулярное строение [Ce(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>]

В той же работе были впервые синтезированы ат-комплексы лантаноидов состава [Ln(mbt)4K(THF)], [Ln(mbt)4K(Py)4] (Ln = Ce, Nd) и [Nd(mbt)4][K(15-crown-5)2] реакцией калиевых солей меркаптобензотиазола с соответствующими гидроборидами лантаноидов с выходами 95-99% (схема 1.6).



Ln = Ce, Nd

Схема 1.6. Синтез ат-комплексов [Ln(mbt)<sub>4</sub> K(Py)<sub>4</sub>] (Ln = Ce, Nd) и

 $[Nd(mbt)_4][K(15-crown-5)_2]$ 



Рис.1.4. Молекулярное строение одного из двух независимых анионов [Nd(mbt)4]<sup>-</sup>.

Ат-комплексы подобного строения могут быть получены при взаимодействии четырёх эквивалентов H(mbt) с литиевыми производными силиламидов лантаноидов. В частности, при взаимодействии  $[(Me_3Si)_2N]_3Tb(\mu-Cl)Li(THF)_3$  с выходом 53% были выделены кристаллические бесцветные ионные ат-комплексы композиции  $[Tb(mbt)_4]^-$  [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, которые оказались хорошо растворимы в полярных растворителях (схема 1.7). [5]

$$[(Me_{3}Si)_{2}N]_{3}Tb(\mu-Cl)Li(THF)_{3} + 4HS \xrightarrow{S}_{N} \xrightarrow{DME} [Tb(mbt)_{4}]^{-}[Li(DME)_{3}]^{+}$$

$$H(mbt)$$

Схема 1.7. Синтез ионного комплекса [Tb(mbt)4]-[Li(DME)3]+.

Ионный комплекс тербия был структурно охарактеризован (рис 1.5). Его анионная часть состоит из иона лантаноида, на который хелатно координированы четыре mbt лиганда. Строение лантаноидсодержащих анионов [Ln(mbt)4]<sup>-</sup>, описанных в работах [3] и [4] сходно.



Рис. 1.5. Молекулярное строение анионного фрагмента комплекса [Tb(mbt)4]<sup>-</sup> [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

В той же работе [5] впервые было показано, что комплексы лантаноидов с mbt лигандами обладают не только фото-, но и электролюминесцентными свойствами. Авторами были сконструированы модельные OLED-ячейки с конфигурацией ITO/TPD/Ln-complex/Yb, в которых ITO (окись индия-олова) выполняла роль анода, TPD (N,N`-бис(3-метилфенил)-N,N`-дифенилбензидин) – дырочно-проводящий слой, комплекс лантаноида являлся эмиссионным слоем, а иттербий выполнял роль катода (рис.1.6).



Рис. 1.6. Структура модельных OLED-ячеек.

Было обнаружено, что комплексы Y(mbt)<sub>3</sub> и Gd(mbt)<sub>3</sub> при напряжении 8-12 В демонстрируют широкополосную лиганд-центрированную эмиссию с максимумом около 600 нм, в то время как Dy(mbt)<sub>3</sub>, Tb(mbt)<sub>3</sub> и Tm(mbt)<sub>3</sub> комплексы генерирую узкополосную эмиссию, спектр которой соответствует *f-f* переходам соответствующих ионов – Tb<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>D<sub>4</sub>

 $\rightarrow$  <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (492 нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>7</sup>F<sub>5</sub> (547 нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (589 нм), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (624 нм); Dy<sup>3+</sup> : <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (575 нм) и Tm<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>H<sub>6</sub> (795 нм) (рис.1.7).



Рис. 1.7. Спектры ЭЛ OLED устройств на основе Y(mbt)<sub>3</sub>, Gd(mbt)<sub>3</sub> (a); Dy(mbt)<sub>3</sub>, Tm(mbt)<sub>3</sub>(b); Tb(mbt)<sub>3</sub> (1), Tb(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (2), [Tb(mbt)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (3) (с) при 12 В.

Трис-(2-меркаптобензотиазолятные) комплексы лантаноидов, содержащие в координационной сфере диэтиловый эфир, были синтезированы в работе [6] (схема 1.8).

$$Ln[N(SiMe_3)_2]_3 + 3 H(mbt) \xrightarrow{Et_2O} Ln(mbt)_3(Et_2O)$$

$$Ln = Nd, Sm, Eu, Yb$$

Схема 1.8. Синтез комплексов Ln(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) с нейтральным Et<sub>2</sub>O лигандом.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексе Yb(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) на атом иттербия координирована одна молекула диэтилового эфира и три плоских хелатных лиганда mbt, координированных на металлоцентр через атомы серы и азота (рис.1.8). Основным структурным отличием комплекса Yb(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) от сходных комплексов Ln(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (Ln = Eu, Tb, Er), в которых на ион лантаноида помимо лигандов координированы две молекулы  $T\Gamma\Phi$ , является уменьшение координационного числа лантаноида до семи.



Рис. 1.8. Структура комплекса Yb(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O)

В той же работе [6] на основании низкотемпературного спектра фосфоресценции комплекса Gd(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) было установлено, что триплетный уровень mbt лиганда составляет 20400 см<sup>-1</sup>. Кроме того в комплексах Eu и Yb были обнаружены полосы переходов в состояние с переносом заряда с лиганда на металл – LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) (рис. 1.9).



Рис.1.9. Спектры поглощения комплексов Ln(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) (Ln = Sm, Eu, Yb) в растворе  $T\Gamma \Phi$ 

Меркаптобензотиазолятные комплексы лантаноидов Ln(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) и Ln(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (Ln = Gd, Nd, Sm, Yb) в твердом состоянии проявили интенсивную характеристичную люминесценцию в видимом и ближнем ИК-диапазонах, за исключением комплекса Sm(mbt)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O) (рис 1.10).





c

d

20



e

Рис. 1.10. Спектры ФЛ твердых комплексов Gd(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (a); Nd(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, Nd(mbt)<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O (b); Sm(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (c, d); Yb(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, Yb(mbt)<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O (e) ( $\lambda_{ex}$  = 405 нм)

Приняв во внимание относительное положение LMCT полос в комплексах Eu и Yb, а также положение триплетного уровня mbt лиганда (рис. 1.10), авторы пришли к выводу, что сенсибилизация f-f люминесценции лантаноидов в комплексах Yb и остальных лантаноидов осуществляется по-разному. Для большинства лантаноидов происходит резонансный перенос энергии с триплетного состояния лиганда, тогда как в случае иттербия происходит нерезонансная передача энергии с лиганда на металл по механизму, сходному с окислительно-восстановительным механизмом Хоррокса [26], отличающимся тем, что в нем задействованы анионные лиганды-восстановители.

Меркаптобензотиазолятные комплексы иттербия синтезированы реакцией [Cp<sub>2</sub>Yb(*o*-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)]<sub>2</sub>·2THF с фенилизоционатом (Схема 1.9) [8]. Реакция легко протекает при комнатной температуре и целевой продукт с выходом 53%. Взаимодействие комплекса [Cp<sub>2</sub>Yb(*o*-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)]<sub>2</sub>·2THF с одним эквивалентом PhNCO сопровождается внедрением PhNCO по связи Yb-S и внутримолекулярным гидроаминированием с отщеплением PhNH<sub>2</sub>.



Схема 1.9. Схема образования комплекса [Cp<sub>2</sub>Yb(obt)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> по реакции PhNCO с [Cp<sub>2</sub>Yb(*o*-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)]<sub>2</sub>·2THF. [8]

Аналогичный продукт получен теми же авторами при обработке пиразолонатного комплекса иттербия (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb[OC(PzMe<sub>2</sub>)NPh(THF) *о*-аминотиофенолом (Схема 1.10.) [9]



Схема 1.10. Механизм образования комплекса [Cp<sub>2</sub>Yb(obt)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> при взаимодействии (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb[OC(PzMe<sub>2</sub>)NPh с *о*-аминотиофенолом. [9]

Гетеролигандные комплексы лантаноидов с фталоцианиновыми лигандами, содержащими mbt или другой бензотиазолятный лиганд – 2-(2`гидроксифенил)бензотиазол (SON) - были получены реакцией силиламидов лантаноидов с фталоцианином и соответствующим бензотиазолятом (схема 1.11) [7]. Синтез протекает 22 при температуре 60 °C в течение 48 часов и дает продукты с выходом целевых комплексов SmPc(mbt)(DME)(THF) – 60% и TbPc(mbt)(THF) – 82% в виде окрашенных порошков.



Схема 1.11. Синтез фталоцианиновых комплексов лантаноидов, содержащих mbt или SON лиганды.

Комплекс самария SmPc(mbt)(DME), выделенный в виде устойчивых на воздухе сине-фиолетовых кристаллов, был структурно охарактеризован (рис. 1.11). РСА выявил, что бензотиазолятный фрагмент значительно удален от фталоцианинового лиганда и внутримолекулярное  $\pi$ ... $\pi$  взаимодействие в комплексе не реализуется, в то время как межмолекулярное  $\pi$ ... $\pi$  взаимодействие между фталоцианиновыми фрагментами молекул присутствует, о чем свидетельствует короткое расстояние между фрагментами [27].



Рис.1.11. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса SmPc(mbt)(DME).

Комплексы SmPc(mbt)(DME) И TbPc(mbt)(THF) не проявили металлцентрированную ФЛ, что, по мнению авторов, обусловлено неоптимальной величиной энергетической щели между триплетным уровнем фталоцианинового лиганда и резонансным уровнем лантаноида. Вместе с тем, соединения демонстрировали фото- и электролюминесценцию, характерную для фталоцианинового фрагмента [28]. TbPc(mbt)(THF) Установлено, что соединение обладает достаточно высокой электропроводностью, что позволило использовать его в качестве донорного материала в фотовольтаической ячейке конфигурации ITO/TbPc(mbt)(THF)/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al. Это устройство показало максимальный ток короткого замыкания (Isc) 0.3 мкА/см<sup>2</sup> и ток открытой цепи (V<sub>OC</sub>) 0.24 В (рис.1.12), что сопоставимо с характеристиками родственных неоптимизированных ячеек на основе фталоцианиновых комплексов цинка [29], меди [30] и олова [31].



Рис. 1.12. Вольт-амперные характеристики OPV-ячейки ITO/TbPc(mbt)(THF)/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al

Оксифенилбензотиазолятные лиганды H(SON) сходны с меркаптобензотиазольными лигандами по способности хелатно координироваться на ионы лантаноидов. SON лиганды с лантаноидами образуют биядерные комплексы, в которых два иона лантаноидов связаны посредством атомов кислорода двух мостиковых SON лигандов (рис.1.13) [10]. Соединения Ln<sub>2</sub>(SON)<sub>6</sub> были получены взаимодействием силиламидов лантаноидов Ln[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с протонированным лигандом H(SON) (схема 1.12). Реакции быстро протекали в ДМЭ при комнатной температуре с высокими выходами 81-95%.



Ln = Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy

Схема 1.12. Синтез комплексов Ln<sub>2</sub>(SON)<sub>6</sub>.



Рис. 1.13. Молекулярное строение комплекса  $Sm_2(SON)_6$  (X = S).

Комплексы Sm<sub>2</sub>(SON)<sub>6</sub> и Tb<sub>2</sub>(SON)<sub>6</sub> продемонстрировали фото- и электролюминесценцию. При этом самариевый комплекс показал металл-центрированную эмиссию, в то время как тербиевый – лиганд-центрированную (рис. 1.14). Такое различие, по мнению авторов, обусловлено энергией триплетного уровня SON лиганда, которая позволяет возбуждать ион Sm<sup>3+</sup>, но недостаточна для возбуждения Tb<sup>3+</sup>. Действительно, при замене в гетероцикле лиганда атома серы на кислород, в комплексе появлялась люминесценция Tb<sup>3+</sup>.



Рис. 1.14.Спектры электролюминесценции комплексов Ln<sub>2</sub>(SON)6

Родственный SON лиганду бензотиазолятный лиганд на основе замещенного тиофенола H(SSN) был использован в работах [11, 14]. Соединения Ln(SSN)<sub>3</sub> (Ln = Ce, Gd, Yb) были получены реакцией соответствующих амидных комплексов лантаноидов со свободным бензотиазолил замещенным тиофенолом в среде ДМЭ (схема 1.13). Соединения, неустойчивые к влаге и кислороду воздуха, были получены с выходами 45 - 92 %.



Схема 1.13. Синтез Ln(SSN)3.

В отличие от SON, который является лигандом фенолятного типа, координация тиофенолятного аналога SSN на ион лантаноида приводит к образованию моноядерных комплексов, в которых координационное число лантаноида равно шести для комплексов Gd и Yb и восьми для комплекса Ce(SSN)<sub>3</sub>(DME) (рис.1.15).



Рис. 1.15. Молекулярное строение комплексов Yb(SSN)<sub>3</sub>(a) и Ce(SSN)<sub>3</sub>(DME)(б)

Комплекс Ce(SSN)<sub>3</sub>(DME) показал металл-центрированную *f-d* люминесценцию (уширенная полоса с макисимумом при 620 нм), в то время как комплекс гадолиния Gd(SSN)<sub>3</sub> обнаружил только фосфоресценцию лиганда уже при комнатной температуре, что позволило создать на его основе фосфоресцентный OLED конфигурации ITO/CuPc/2-TNATA/NPD/Gd(SSN)<sub>3</sub>(10%):CBP/3TPYMB/LiF/Al, где CBP – 4,4`-бис(N-карбазолил)-1,1`-бифенил, CuPc – фталоцианин меди, NPD – N,N`-бис(нафталин-1-ил)-N,N`-бис(фенил)бензидин, 2-TNATA – 4,4`,4``-трис[2-нафтил(фенил)амино]трифениламин и 3TPYMB – трис(2,4,6-триметил-3-(пиридин-3-ил)фенил)боран. Это модельное OLED-устройство продемонстрировало желтое свечение с максимальной яркостью 640 кд/м<sup>2</sup> при 9 В, а его эффективность по току при 100 кд/м<sup>2</sup> составила 0.4 кд/А.

Иттербиевый комплекс Yb(SSN)<sub>3</sub> проявил интенсивную ИК металлцентрированную ФЛ в твердом состоянии и ЭЛ в устройстве конфигурации ITO/TPD/Yb(SSN)<sub>3</sub>/BATH/Yb (рис. 1.16). Максимальная интенсивность ИК ЭЛ с максимумом при 990 нм составила 415 мкВт/см<sup>2</sup>, а эффективность по току при 100 мкВт/см<sup>2</sup> – 0.6 мВт/Вт.[6]



Рис. 1.16. Электролюминесценция комплекса Yb(SSN)<sub>3</sub>(20 B)

Сходный по строению SSN лиганду селенофенолятный лиганд SeSN был использован для получения люминесцентных комплексов иттербия Yb(SeSN)<sub>3</sub> [15]. Интересно отметить, что в этом случае для синтеза целевого комплекса использовалась реакция восстановительного гомолитического расщепления Se-Se связи раствором иттербия в жидком аммикаке (схема 1.14). Выход целевого комплекса составил 60 %.



Схема 1.14. Синтез комплекса Yb(SeSN)3.

Комплекс был выделен в кристаллическом виде путем перекристаллизации продукта из смеси толуол/ТГФ 1:1 (рис. 1.17). Рентгеноструктурный анализ кристаллов показал, что комплекс представляет собой мономер, в котором атом иттербия окружен тремя бидентатными SeSN лигандами. Таким образом, координационное число иттербия равно шести, а координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр. В кристалле молекулы комплекса формируют квазибесконечные цепочки за счёт реализации слабых межмолекулярных  $\pi...\pi$  взаимодействий.



a

Рис. 1.17. Молекулярное строение комплекса Yb(SeSN)<sub>3</sub> (a) и фрагмент кристалличекой упаковки комплекса Yb(SeSN)<sub>3</sub> (b).

Был установлен триплетный уровень бензотиазолил-замещенного селенофенолятного лиганда SeSN, который составил 19200 см<sup>-1</sup>. Соединение Yb(SeSN)<sub>3</sub> продемонстрировало интенсивную металл-центрированную ФЛ в ближнем ИК диапазоне (рис.1.18), которая, может быть возбуждена как мягким УФ, так и видимым светом, вплоть до красного. Эта специфика обусловлена восстановительным характером селенофенолятного лиганда и нерезонансным механизмом передачи энергии от него к иону иттербия.



Рис.1.18. Спектр ФЛ и возбуждения ФЛ кристаллов Yb(SeSN)<sub>3</sub> в ИК-диапазоне.

Комплексы лантаноидов с лигандами, содержащими расширенную π-электронную систему были получены в работе [17]. Реакция бензотиазолил-замещенного нафтола H(NpSON) с силиламидами лантаноидов Ln[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = Sc, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) приводит к образованию целевых комплексов состава Ln(NpSON)<sub>3</sub> в виде желтых и

29

оранжевых мелко-кристаллических продуктов, ограниченно растворимых в диэтиловом эфире, диметоксиэтане и ацетонитриле (схема 1.17).



Схема 1.17. Синтез комплексов лантаноидов с NpSON лигандом.

На основании фосфоресцентного спектра комплекса Gd(NpSON)3 при 77 К был см<sup>-1</sup>. установлен триплетный уровень NpSON лиганда, составивший 16700 Синтезированные комплексы Sc(NpSON)3 и Sm(NpSON)3 проявили яркую желто-зеленую лигандную ЭЛ 1.19). Максимальная яркость устройств конфигурации (рис. ITO/TPD/Ln(NpSON)<sub>3</sub>/BATH/Yb составила для Sc(NpSON)<sub>3</sub> - 830, Sm(NpSON)<sub>3</sub> - 102, Tb(NpSON)<sub>3</sub> – 10 и Dy(NpSON)<sub>3</sub> – 65 кд/м<sup>2</sup> при 20 В.



Рис. 1.19. Спектры ЭЛ комплексов Sc(NpSON)3 и Sm(NpSON)3.

В работе тех же авторов [18] были получены также комплексы ИК-излучающих лантаноидов (Nd, Tm, Er, Yb) с NpSON лигандами с использованием аналогичного синтетического подхода (схема 1.17). Однако, было установлено, что комплексы в этом случае имеют димерное строение. Энергия триплетного уровня NpSON лиганда относительно излучательных уровней лантаноидов позволила использовать их для

сенсибилизации ИК ФЛ Nd, Er и Yb. Кроме того, было установлено, что в OLED устройствах конфигурации ITO/TPD/[Ln(NpSON)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>/BATH/Yb соединения неодима и итттербия проявляют ЭЛ в ИК диапазоне, с максимальной интенсивностью 80 и 889 мкВт/см<sup>2</sup> для комплексов [Nd(NpSON)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и [Yb(NpSON)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> соответственно. Рекордно высокая интенсивность ЭЛ комплекса иттербия объяснена необычным окислительновосстановительным механизмом возбуждения иона иттербия в этом соединении (рис 1.20).



Рис.1.20. Механизм электролюминесценции комплекса [Yb(NpSON)3]2.

Суть механизма заключается в том, что на первом этапе (*a*) происходит электрондырочная рекомбинация с образованием возбужденного анионного лиганда; далее (*b*) происходит перенос электрона от возбужденного лиганда к Yb<sup>3+</sup> с образованием свободнорадикального лиганда L<sup>-</sup>, связанного с катионом Yb<sup>2+</sup>; затем (*c*) обратный перенос электрона от Yb<sup>2+</sup> к радикалу L<sup>-</sup> с образованием анионного лиганда L<sup>-</sup> и возбужденного катона (Yb<sup>3+</sup>)\*; далее (*d*) релаксация (Yb<sup>3+</sup>)\* в основное состояние  ${}^{2}F_{7/2}$  с генерацией излучения. На завершающем этапе (*e*) возможен обратный перенос электрона от Yb<sup>2+</sup> к радикалу L<sup>-</sup> без образования (Yb<sup>3+</sup>)\*. Ранее подобный окислительновосстановительный механизм сенсибилизации металл-центрированной ФЛ в комплексах иттербия с нейтральными лигандами был предложен Хорроксом с соавторами. [26]

Авторами [24] были синтезированы комплексы лантаноидов с N,N'-бис(2,2'-(бензотиазолил)фенил)-1,1'-диметилсиландиамидными (SiMe<sub>2</sub>(NPbt)<sub>2</sub> лигандами. В зависимости от способа синтеза и иона РЗМ были получены ионные мономерные комплексы и координационные полимеры с выходами 49-84 % (Схема 1.18). Комплексы представляли собой окрашенные кристаллические вещества, умеренно устойчивые к влаге и кислороду воздуха.



Схема 1.18. Синтез комплексов с SiMe<sub>2</sub>(NPbt)<sub>2</sub> лигандами

В той же работе [24] был установлен триплетный уровень лиганда SiMe<sub>2</sub>(NPbt)<sub>2</sub>, составляющий 16900 см<sup>-1</sup>, который не является оптимальным для сенсибилизации люминесценции лантаноидов, излучающих в видимой области (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>). Однако позволяет сенсибилизировать ИК-люминесцирующие Ho<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup>. Несмотря на это, комплекс Nd<sup>3+</sup> проявил только лигандную люминесценцию, а в эмиссионном спектре Ho<sup>3+</sup> наблюдалась только одна полоса *f-f* эмиссии в видимом диапазоне, соответствующая <sup>5</sup>F<sub>5</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub> переходу.

Химия бензотиазолятных комплексов лантаноидов не ограничивается только гомолигандными монометаллическими соединениями. Так, авторами [12] были получены гетеробиметаллические комплексы лантаноидов и лития с фенолятными и нафтолятными бензотиазолятными лигандами (схема 1.19).

Схема 1.19. Синтез гетеробиметаллических комплексов лантаноидов и лития с бензотиазолилзамещенными арилоксидными лигандами.

Комплексы были синтезированы по модифицированной методике, ранее описанной в работе [17]. Отличие заключалось в том, что к смеси амидов лантаноидов и лития добавляли четыре эквивалента фенола (нафтола). Реакции легко протекали в растворе ДМЭ при температуре окружающей среды и давали ожидаемые продукты с выходом 67-83%. Все соединения были выделены в виде устойчивых на воздухе светло-желтых мелкокристаллических порошков, умеренно растворимых в ТГФ и ДМЭ. Следует отметить, что, как и нейтральные соединения, не содержащие катиона щелочного металла, полученные продукты возгонялись в высоком вакууме без разложения. На основании синтезированных соединений были изготовлены модельные OLED-устройства конфигурации ITO/TPD/complex/Bath/Yb, в которых комплексы Y(NpSON)<sub>4</sub>Li(DME)<sub>2</sub> и Tb(SON)<sub>4</sub>Li(DME)<sub>2</sub> продемонстрировали лиганд-центрированную ЭЛ с максимальной яркостью 490 кд/м<sup>2</sup>, и 16 кд/м<sup>2</sup> соответственно. В то время как Yb(NpSON)<sub>4</sub>Li(DME)<sub>2</sub> демонстрировал металл-центрированную ИК ЭЛ с максимальной интенсивностью 220 мкВт/см<sup>2</sup>

Гетеролигандные комплексы с NpSON и phen лигандами были синтезированы авторами [19]. Целевой продукт Yb(NpSON)<sub>3</sub>(phen) был получен путем взаимодействия ДМЭ растворов H(NpSON) и 1,10-фенантролина с силиламидом иттербия Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> при комнатной температуре в течение 30 минут с выходом 74 % (схема 1.20).



Схема 1.20. Синтез Yb(NpSON)<sub>3</sub>(phen).

В той же работе [19] было сообщено о синтезе ряда других гетеролигандных комплексов иттербия, содержащих NpSON и другие анионные лиганды: циклопентадиенил (Ср), 8-оксихинолин (Q) и пентафторфенолят (ОС<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) (схема 1.21).



Схема 1.21. Синтез гетеролигандных комплексов иттербия, содержащих NpSON, Q и OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> лиганды.

На ФЛ спектрах комплексов наблюдались полосы эмиссии лигандов в области 350-600 нм, а также характерные полосы металл-центрированной люминесценции Yb<sup>3+</sup> в области 978 нм и 1000-1100 нм, соответствующие  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  переходу со штарковским расщеплением (рис.1.21).



Рис. 1.21. ФЛ спектры комплексов иттербия.

Синтезированные гетеролигандные комплексы были использованы в качестве эмиссионных слоев в OLED устройствах конфигурации ITO/TPD/complex/BATH/Yb, где complex = Yb(NpSON)3phen, Yb2(NpSON)4Q2 и Yb2(NpSON)2Q4, максимальная интенсивность ИК эмиссии которых при 30 В составила 149, 251 и 314 мкВт/см<sup>2</sup> соответственно.

Гетеролигандные люминесцентные комплексы лантаноидов с 3-(2-бензотиазол-2ил)-2-нафтолом, 8-гидроксихинолином и пентафторфенолом синтезированы в работе [16]. В качестве исходных соединений, в отличие от предыдущего исследования, были выбраны силиламидные и метилциклопентадиенильные комплексы лантаноидов. Так как гетеролигандные комплексы лантаноидов склонны к диспропорционированию, что сильно затрудняет их синтез и выделение в чистом виде, авторы работы наибольшее внимание уделяли подбору оптимального соотношения исходных реагентов и условий для выделения продуктов. Так взаимодействие Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с 3-(2-бензотиазол-2-ил)-2нафтолом и 8-гидроксихинолином в мольном соотношении 1:2:1 в ДМЭ при комнатной биядерные температуре дает смесь, содержащую гомолигандные комплексы Yb2(NpSON)6, Yb2(Q)6 и целевой продукт Yb2(NpSON)4(Q)2 с выходом 67%. Соединение устойчиво на воздухе, растворимо в толуоле, ДМЭ и ТГФ. (Схема 1.22)



Схема 1.22. Синтез комплекса Yb2(SON)4Q2.

пентафторфенола Аналогичная методика с использованием вместо гидроксихинолина не привела к получению целевого гетеролигандного биядерного иттербиевого комплекса, поэтому его получали двухстадийным методом. Первоначально Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> обрабатывали нафтолом H(NpSON). К полученной реакционной смеси, содержащей ожидаемый продукт неполного замешения амидных групп  $Yb(NpSON)_{2}[N(SiMe_{3})_{2}]$ , добавляли один эквивалент C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OH. (Схема 1.23).

$$Yb[N(SiMe_3)_2]_3 \xrightarrow{+ 2 \text{ HNpSON}} \{Yb(NpSON)_2[N(SiMe_3)_2]\}_x \xrightarrow{+ C_6F_5OH} Yb_2(NpSON)_4(OC_6F_5)_2 Cxema 1.23. Синтез комплекса Yb_2(NpSON)_4(OC_6F_5)_2.$$

Использование в качестве исходных соединений метилциклопентадиенильных комплексов лантаноидов приводит к образованию гетеролигандных производных, содержащих 3-(2-бензотиазол-2-ил)-2-нафтолные и метилциклопентадиенильные лиганды в различных соотношениях. Так, при соотношении LnCp<sup>R</sup><sub>3</sub>/3-(2-бензотиазол-2-ил)-2-нафтол 1:1 образуется моноядерный комплекс иттербия с одним NpSON и двумя Cp<sup>R</sup> лигандами, использование двух эквивалентов NpSON приводит к получению гомобиядерного гетеролигандного комплекса, содержащего четыре NpSON и два Cp<sup>R</sup> лиганда. Металлы между собой в биядерном комплексе соединены посредством кислородного мостика (схема 1.24).



Схема 1.24. Синтез комплексов Ln(NpSON)(Cp<sup>R</sup>)<sub>2</sub> и Ln<sub>2</sub>(NpSON)<sub>4</sub>(Cp<sup>R</sup>)<sub>2</sub>

Авторами [23] были получены биядерные гетеролигандные комплексы трехвалентных лантаноидов состава Ln<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(btQ)<sub>2</sub> (Ln=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) с гексафторацетилацетонатными (hfac) и 2-(2`-бензотиазол)-8-оксихинолиновыми (btQ) лигандами с выходами 49-56% (схема 1.25).


Схема 1.25. Схема синтеза комплексов Ln<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(btQ)<sub>2</sub>

Методом РСА авторы установили, что полученные комплексы являются изоструктурными. В молекулах ион Ln<sup>3+</sup>, имеющий координационное число восемь, координирован четырьмя атомами кислорода двух hfac лигандов, двумя кислородами и двумя азотами btQ лигандов (рис. 1.22).



Рис.1.22. Молекулярное строение комплекса Eu<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(btQ)<sub>2</sub> и координационный полиэдр атомов европия.

Соединения продемонстрировали лигандную металл-центрированную И люминесценцию. Спектр люминесценции комплекса европия имел четыре характеристичные узкие полосы с максимумами при 589, 617, 653 и 694 нм, соответствующими электронным переходам  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 1, 2, 3, 4) иона Eu<sup>3+</sup>. Спектр эмиссии комплекса тербия состоял из четырех узких полос металл-центрированного излучения с максимумами при 491, 545, 585 и 626 нм, соответствующими  ${}^{4}D \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 6, 5, 4, 3) *f-f* переходам на ионе  $Tb^{3+}$ (рис. 1.23). Остальные комплексы продемонстрировали только лигандную флуоресценцию.



Рис.1.23. Спектры люминесценции Eu<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(btQ)<sub>2</sub> и Tb<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(btQ)<sub>2</sub> в метаноле при комнатной температуре (λ<sub>ex</sub> = 294 нм).

Магнитное исследования комплексов Ln<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(btQ)<sub>2</sub> показали, что производное гадолиния проявило магнитокалорический эффект, в то время как производное диспрозия проявило медленную магнитную релаксацию в отсутствие приложенного постоянного поля, что является одной из основных характеристик мономолекулярных магнетиков (SMMs).

В работе [13] приведен синтез четырехъядерного иттербиевого кластерного комплекса, содержащего SON лиганды, Yb4(SON)8(µ4-O)(OH)2. Была использована реакция силиламида иттербия с 2-(2-гидроксифенил)бензотиазолом (HSON) в растворе ДМЭ, содержащим следовые количества влаги (схема 1.26). Соединение было получено с выходом 82%, структура представлена на рис.1.24.

Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> + HSON Схема 1.26. Синтез комплекса Yb₄(SON)<sub>8</sub>(µ₄-O)(OH)<sub>2</sub> Схема 1.26. Синтез комплекса Yb₄(SON)<sub>8</sub>(µ₄-O)(OH)<sub>2</sub>



Рис.1.24. Молекулярное строение комплекса Yb4(SON)8(µ4-O)(OH)2

Соединение Yb<sub>4</sub>(SON)<sub>8</sub>(µ<sub>4</sub>-O)(OH)<sub>2</sub> в твердом состоянии продемонстрировало интенсивную металл-центрированную люминесценцию иона Yb<sup>3+</sup>, с максимумом эмиссии в диапазоне 950-1100 нм (рис.1.25).



Рис. 1.25. спектр ФЛ Yb4(SON) $_8(\mu_4-O)(OH)_2$  в твердом состоянии ( $\lambda_{ex} = 405$  нм).

Четырехъядерный комплекс диспрозия с 2-(бензотиазол-2-ил-гидразонометил)-6метоксифенолом (HL) был получен в работе [22]. Синтез был проведен по реакции нитрата диспрозия с HL в присутствии дипиридилкетона, азида натрия и триэтиламина в среде метанола (Схема 1.27). Целевой продукт был выделен в виде желтых кристаллов с выходом 17% и структурно охарактеризован как четырехъядерный кластер диспрозия состава [Dy4(µ4-O)(µ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(µ-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)4](OH)<sub>2</sub>·3.5CH<sub>3</sub>OH (рис 1.26).



Схема 1.27. Синтез комплекса [Dy4(µ4-O)(µ-N3)2(µ-OCH3)2(L)4](OH)2·3.5CH3OH



Рис. 1.26. Молекулярное строение кластера [Dy4(µ4-O)(µ-N3)2(µ-OCH3)2(L)4](OH)2·3.5CH3OH

Было установлено, что продукт [Dy4(µ4-O)(µ-N3)2(µ-OCH3)2(L)4](OH)2·3.5CH3OH не обладает люминесценцией, но обнаруживает интересные магнитные свойства: двухступенчатая термическая магнитная релаксация с энергетическими барьерами при 15.0 и 2.7 К.

Первым и единственным примером перфторированного бензотиазолятного лиганда является перфтор-2-(2`-бензотиазолил)фенол (SON<sup>F</sup>), комплексы лантаноидов с которым описаны в работе [21]. Продукты состава  $Ln(SON^F)_3(DME)$ , где Ln = Nd, Sm, Eu, Ho, Gd, Er и Yb, были синтезированы реакциями силиламидов соответствующих лантаноидов с тремя эквивалентами  $H(SON^F)$  лиганда при комнатной температуре в среде ДМЭ (схема 1.28). Целевые комплексы были выделены в виде окрашенных порошков с выходами 65-78 %.

$$Ln[N(SiMe_3)_2]_3 + 3 \xrightarrow{F}_{F} \xrightarrow{F}_{N} \xrightarrow{F}_{HO} \xrightarrow{F}_{F} \xrightarrow{DME}_{Ln(SON^F)_3(DME)}$$

Ln = Sc, Gd, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb

#### Схема 1.28. Синтез комплексов $Ln(SON^F)_3(DME)$

Для комплекса  $Er(SON^F)_3(DME)$  выполнен рентгеноструктурный анализ, который показал, что в молекулах соединений на ион металла координировано три молекулы  $SON^F$  лиганда и одна нейтральная молекула ДМЭ. Интересно отметить, что, в отличие от нефторированного аналога [10], только один из  $SON^F$  лигандов связан с ионом металла хелатно, в то время как два других координированы на лантаноид монодентатно через атомы кислорода фенольного фрагмента (рис 1.27).



Рис. 1.27. Молекулярное строение комплекса Er(SON<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(DME)<sub>2</sub>.

Все полученные комплексы в твердом состоянии и в растворе ТГФ при возбуждении 395 или 405 нм проявили интенсивную лигандную ФЛ с длиной волны 440-470 нм. Комплекс европия также проявил слабую металл-центрированную эмиссию в видимом диапазоне, в то время как для комплекса самария наблюдалась металлцентрированная люминесценция как в видимом, так и в ИК-диапазонах. Комплексы неодима, эрбия и иттербия проявили интенсивную характеристичную эмиссию соответствующих ионов в ближнем ИК диапазоне (рис. 1.28.).



Рис. 1.28. Спектры ФЛ твердых комплексов  $Ln(SON^F)_3(DME)$  ( $\lambda ex = 405$  нм).

### 1.2 Люминесцентные комплексы лантаноидов с полифторированными лигандами

Как известно, использование перфторированных органических лигандов в комплексах лантаноидов позволяет существенно увеличить фото-И электролюминесценцию. [32, 33] В настоящее время известны примеры сенсибилизации люминесценции лантаноидов в комплексах с гептафторацетилацетоном [34, 35], [38], пентафторфенолом [36, 37], пентафторбензойной кислотой тетрафтор-2нитрофенолом (рис. 1.29). [39]



Рис. 1.29. Некоторые перфторированные лиганды для ИК-излучающих комплексов лантаноидов: гептафторацетилацетон (а), пентафторфенол (b), пентафторбензойная кислота (c), тетрафтор-2-нитрофенол (d).

Ранее было установлено, что перфторированные соединения обнаруживают более длительное время жизни возбужденных состояний в отличие от их частично

фторированных аналогов. Также авторами работ [40, 41] было показано, что органические основе полиметилметакрилата, лазерные усилители на допированным тиенилтрифторацетонатным комплексом [Nd(tta)3phen] и 6FDA/эпоксидной матрицей демонстрируют длительное время жизни возбужденных состояний (до 130 мкс). Также следует отметить, что полностью фторированные комплексы демонстрируют лучшие оптические характеристики, чем их частично фторированные аналоги. Этот эффект, повидимому, объясняется не просто уменьшением, но и отдалением от координационной сферы тушителей. Изучены многие перфторированные металла водородных карбоксилатные лиганды, связанные в моно-, би- и триядерные комплексы с Er<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup>. [42, 43] Авторами [44] отмечено, что в сравнении с водородными аналогами карбоксилатных лигандов время жизни фотолюминесценции Er<sup>3+</sup> для фторированных систем увеличивается более чем на 100 мкс. Бензоатный и пентафторбензоатный лиганды, хелатно координированные на Er<sup>3+</sup> в комплексе, также демонстрируют усиление люминесценции эрбиевого иона [45]. Представляет интерес также перфтортетракисфенил-имидодифосфонат (F-tpip) как лиганд для ионов лантаноидов, излучающих в ИК-области, поскольку он полностью занимает координационную сферу лантаноида благодаря наличию 12 фенильных колец (в трех лигандах). Это обеспечивает защиту от С-Н тушителей, находящихся в растворе, тем самым позволяя значительно увеличить время жизни возбужденных состояний [46]. На рис. 1.30 представлен комплекс эрбия с F-tpip лигандом.



Рис. 1.30. Строение перфторированного имидодифосфоната эрбия.

Известно, что перфторированные комплексы, в которых ион лантаноида связан с органическим лигандом через Р=О или SO<sub>n</sub> фрагмент показывают более длительные времена жизни возбужденного состояния, чем ионы лантаноида, связанные с органической частью молекулы через C=O или C=N фрагменты.

Так как металлоорганические комплексы лантаноидов возбуждаются, как правило, излучением УФ-диапазона (300-350 нм) [47], что ограничивает круг возможных источников возбуждения, появилась необходимость расширять набор перфторированных лигандов, способных поглощать энергию возбуждения в мягком УФ- и видимом диапазонах. На данный момент известно только несколько перфторированных лигандов способных к сенсибилизации при облучении светом видимого диапазона. Так, например, ИК-излучающие ат-комплексы иттербия и неодима с бидентатными тетрафтор 2-нитрофеноксидными лигандами (CF4NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> и двумя противоионами Cs<sup>+</sup> способны слабо поглощать энергию в видимом диапазоне 400-570 нм [39]. Такие комплексы демонстрируют длительные времена жизни возбужденных состояний - порядка 20 мкс.

Перфторированный нитрозопиразолон (рис. 1.31a) [48] способен сенсибилизировать люминесценцию ионов Er<sup>3+</sup>. Группы N-O и C=O хелатно связаны с ионом лантаноида, а остальная часть лиганда образует расширенную сопряженную структуру, обеспечивающую поглощение при 560 нм. Хорошая растворимость гетеролигандные комплексов с ЭТИМИ лигандами, включая производные с трис(пентафторфенил)фосфин оксидом (ТРРО<sup>F</sup>), позволяют применять растворные технологии для конструирования ИК-излучающих (1.5 мкм) устройств на основе данных соединений. Время жизни возбужденных состояний в этих системах достигает 5-16 мкс, что значительно больше, чем у их нефторированных аналогов.

Комплексы с бидентатными 2-ацилфеноксидными лигандами имеют структуру сходную с β-дикетонатами. Гомолигандные ат-комплексы Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> на основе этих лигандов и с противоионами Cs<sup>+</sup> слабо поглощают в видимом диапазоне от 475 нм до 540 нм [49]. Трициклические 2-гидрокси-перфторантрахиноновые лиганды (рис. 1.31b-d) показывают усиленную сенсибилизацию в более длинноволновом диапазоне от 550 нм до 650 нм с временем жизни возбужденных состояний 7-16 мкс. [50]



Рис. 1.31. Некоторые перфторированные лиганды с расширенной сопряженной системой для ИК-излучающих комплексов лантаноидов.

Аналогичные перфторированные комплексы, содержащие в своей структуре молекулы растворителя, имеют значительно более короткие времена жизни возбужденных состояний. Таким образом, для получения эффективной ИК-люминесценции следует избегать внедрения молекул растворителей, содержащих С-Н, N-Н и О-Н тушители, в координационную сферу ИК-излучающего лантаноидного центра.

Недавнее исследование люминесцентных комплексов эрбия, который имеет одну из наименьших энергетических щелей между резонансным (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) и основным (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 4f уровнями, показало, что С=О связи также вовлечены в процесс мультифононного тушения [51]. Следовательно, ИЗ числа перспективных лигандов для создания высоколюминесцентных комплексов эрбия следует исключить β-дикетонатные и карбоксилатные производные. В этой связи перспективным представляется использование перфторированных органохалькогенидных лигандов (рис. 1.32). На сегодняшний день известно только два подобных лиганда – пентафтортиофенол [36], пентафторселенофенол [52].



Рис. 1.32. Некоторые перфторированные органохалькогенидные лиганды для ИКизлучающих комплексов лантаноидов: пентафтортиофенол (а), пентафторселенофенол (b), перфторированный 2-меркаптобензотиазол (c).

высокой электроотрицательности фтора, как правило, наблюдаются Из-за значительные изменения физико-химических свойств комплексов с перфторированными Фторирование вызывает значительное повышение растворимости в лигандами. большинстве органических растворителей и, чаще всего, также повышает устойчивость к внешним воздействиям. Было установлено, что если взаимодействия C-F...Ln, C-H...F и F...F достаточно сильны, то нагревание таких комплексов, приводит к их разрушению изза взаимодействия атома фтора с ионом лантаноида. Изменения в ВЗМО и НСМО в результате фторирования могут также приводить к изменениям зарядотранспортных свойств и, следовательно, электрических свойств материалов для OLED-устройств [53-56]. Также, снижение энергии граничных орбиталей, в результате фторирования, может оказывать благоприятное влияние на стабильность органических компонентов за счет усиления потенциалов фотовосстановления. Кроме того, фторирование способно изменять особенности излучения ионов лантаноидов [32]. Фторирование органических лигандов может влиять на геометрию комплексов за счет нековалентных взаимодействий и стерических затруднений. Изменения геометрии окружения лантаноида может влиять на гиперчувствительные переходы. Данные эффекты хорошо рассчитываются с помощью теории Джадда-Офельта, которая используются для описания излучательных процессов [57]. Необходимо отметить, что использование перфторированных лигандов, также может оказывать влияние на процесс интеркомбинационной конверсии, изменяя характеристики флуоресценции, фосфоресценции и сенсибилизации лантаноидов [47].

## 1.3 Механизм сенсибилизации люминесценции комплексов лантаноидов с органическими лигандами

Так как в диссертации большое внимание уделяется фотофизическим свойствам лантаноидов, в этой главе подробно рассмотрен механизм сенсибилизации их люминесценции.

Так, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, имеющие самые низкоэнергетические среди лантаноидов излучательные уровни, дают люминесценцию в ближней ИК-области (рис. 1.33). Ионы  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dv^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  тоже генерируют излучение в ближней ИК-области, но поскольку они, кроме низколежащих, имеют и другие излучательные уровни, спектр этих ионов содержит полосы также и в видимой области. В результате, свечение ионов Sm<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup> воспринимается как оранжевое, Dy<sup>3+</sup> – как белое. Интенсивность этой люминесценции (особенно Pr<sup>3+</sup> Dy<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup>) очень низка. Самыми яркими эмиттерами среди лантаноидов являются Eu<sup>3+</sup> (красный) и Tb<sup>3+</sup> (зеленый). Ион Gd<sup>3+</sup>, имеющий самый излучательный уровень, высокий дает редко регистрируемую эмиссию В ультрафиолетовой области.



Рис. 1.33. Диаграмма энергетических уровней Ln<sup>3+</sup> с указанием наиболее люминесцентных состояний (за исключением La, Ce, Pm, Lu).

Узкая ширина линий люминесценции Ln<sup>3+</sup> позволяет получать чистые цвета и открывает возможности применения ионов лантаноидов в материалах эмиссионных слоев при создании органических светоизлучающих диодов (OLED). Ион La<sup>3+</sup>, из-за отсутствия

4f электронов, и Lu<sup>3+</sup>, из-за полностью заполненной 4f оболочки, не проявляют f-f переходов и не обладают люминесцентными свойствами [58].

Как отмечалось выше, для повышения эффективности металл-центрированной люминесценции, ионы лантаноидов связывают в комплексы с органическими лигандами, которые улавливают энергию возбуждения и переносят ее на металлоцентр, увеличивая заселенность резонансных уровней. Процесс поглощения энергии возбуждения и люминесценции ионов лантаноидов в органических комплексах хорошо иллюстрирует схема Яблонского-Кросби (рис. 1.34) [59]. При возбуждении системы фотонами (фотолюминесценция) заселенным оказывается синглетный уровень, который может претерпевать безызлучательную релаксацию, генерировать излучение или передавать энергию по механизму интеркомбинационной конверсии на триплетный уровень органического лиганда, с которого энергия передается на резонансные 4f уровни лантаноида. Возвращение возбужденных f электронов в основное состояние, так же как с S и T уровней, может осуществляться безызлучательно или с генерацией излучения (рис. 1.34).



Рис. 1.34. Энергетическая схема возбуждения и люминесценции органолантаноидных комплексов: S<sub>0</sub> – основное состояние, S<sub>1</sub> – синглетный уровень, <sup>3</sup>T – триплетный уровень,

f\*, f $^{1*}$  – уровни возбужденных f-электронов иона Ln $^{3+}$ , 1 – возбуждение, 2 –

безызлучательная релаксация, 3 – флуоресценция, 4 – фосфоресценция, 5 – люминесценция иона Ln<sup>3+</sup>, 6 –внутрисистемный перенос энергии, 7 – обратный перенос энергии, 8 – безызлучательная релаксация.

Для того чтобы объяснить механизм сенсибилизации люминесценции лантаноидов органическими лигандами в комплексах необходимо понимать каким образом энергия

передается от органического лиганда к иону. Безызлучательная передача энергии с лиганда на ион лантаноида может происходить по нескольким механизмам.

Первая удовлетворительная теория переноса энергии для молекул с широкими спектрами была предложена Фёрстером в 1948 году [60]. В ней предполагается, что перенос энергии происходит благодаря слабому диполь-дипольному взаимодействию между молекулами. Взаимодействие предполагается настолько слабым, что оно не изменяет первоначальные оптические спектры молекул. Фёрстеру удалось показать, что при этих условиях вероятность переноса энергии действительно может быть выражена через интеграл перекрывания спектров люминесценции и поглощения взаимодействующих фрагментов люминофора. По механизму Фёрстера перенос энергии реализуется на расстоянии 30-100 нм, допускающим кулоновское взаимодействие.

Несколько позднее, в 1953 году, Декстером была предложена альтернативная теория передачи энергии [61], которая заключается в электроно-обменном взаимодействии между донором и акцептором [62]. Согласно механизму Декстера, возбужденный электрон в триплетном состоянии переносится на резонансный 4*f* уровень лантаноида. Одновременно с этим происходит перенос электрона с основного 4*f* состояния лантаноида в основное синглетное состояние лиганда. Перенос возбуждения по механизму Декстера реализуется на расстояниях 0.5-1 нм и с увеличением межмолекулярных расстояний эффективность передачи резко уменьшается [63].

Люминесценция большинства лантаноидов в комплексах с органическими лигандами иллюстрируется схемой Яблонского-Кросби, в которой передача энергии на ион лантаноида происходит с триплетного уровня лиганда по резонансным механизмам в соответствии с правилом Латва [64]. Однако в случае иттербия, единственный резонансный уровень которого находится очень низко (10 400 см<sup>-1</sup>) передача энергии осуществляется по окислительно-восстановительному механизму Хоррокса [26].

#### 1.4 Механизм тушения возбужденных состояний лантаноидов

Как отмечалось выше, интенсивность люминесценции лантаноидных комплексов определяется не только эффективностью принятия энергии возбуждения, но и подавлением безызлучательной релаксации, реализующейся за счет мультифононного тушения. В данной главе мы подробнее рассматриваем процессы приводящие к тушению люминесценции лантаноидов.

На рис. 1.35 показаны энергии соответствующих колебаний О–Н, N–H, и С–H связей, а также их сравнение с резонансными уровнями Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>. Таким образом, чем больше водородсодержащих групп присутствует в лиганде, тем выше вероятность тушения люминесценции лантаноида.

Степень эффективности тушения, как правило, определяет квантовый выход лантаноидов или эффективность их эмиссии ( $\eta_{Ln}$ ), и представляет число излученных фотонов к числу поглощённых лантаноидом фотонов. Эта величина может быть выражена также, временем жизни излучательного процесса, как:

$$\eta_{\scriptscriptstyle Ln} = au \, / \, au_{\scriptscriptstyle rad}$$

где **т** - фактическое (измеренное) время затухания люминесценции; **т**<sub>rad</sub> - теоретическое (рассчитанное на основе теории Джадда-Офельта) [57] время затухания люминесценции.



Рис. 1.35. Диаграмма резонансных уровней ИК-излучающих лантаноидов и О–Н, N–H, C– H, O–D, C–D, и C–F связей.

Для того, чтобы получать высоколюминесцентные комплексы ИК-излучающих лантаноидов с органическим лигандами, необходимо разрабатывать такие лиганды, которые бы исключали возможность тушения люминесценции по мультифононному механизму.

Ранее были установлены закономерности, приводящие к уменьшению вероятности тушения *f-f* люминесценции органическими фрагментами комплексов: [32, 33]

(i) Заполнение первой координационной сферы лантаноида полидентатными лигандами – это позволяет исключить из нее водородсодержащие молекулы растворителя. Заполнение

координационной сферы может происходить путем добавок нейтральных или заряженных лигандов.

(ii) Исключение О–Н групп непосредственно из комплексов. О–Н группы наиболее эффективные тушители среди водородсодержащих групп, поэтому, исключение О–Н содержащих растворителей или лигандов будет способствовать уменьшению безызлучательной релаксации.

(iii) Удаление С–Н групп из внешней координационной сферы лантаноида. Несмотря на то, что вклад С–Н осцилляторов в процесс тушения в целом меньше, чем О–Н осцилляторов, тем не менее, они также могут тушить люминесценцию, в особенности, ИК-излучающих комплексов лантаноидов. Чем ближе к иону лантаноида расположены С– Н группы, тем быстрее и эффективнее происходит процесс мультифононного тушения.

Рис. 1.35 хорошо иллюстрирует возможность мультифононного тушения ИКизлучающих ионов лантаноидов в зависимости от природы связи в органическом фрагменте органолантаноидных комплексов. Даже незначительное присутствие водородсодержащих связей во много раз повышает вероятность безызлучательной релаксации, в то время как С-F связи практически не влияют на нее. Исходя из механизма мультифононного тушения, в котором С-H, N-H и O-H связи являются самыми эффективными тушителями люминесценции можно сделать вывод о том, что не содержащие этих связей лиганды являются особо перспективными «антеннами» для сенсибилизации люминесценции лантаноидов, излучающих в ИК-области. К таким лигандам относятся полигалогенированные органические соединения.

Таким образом, подавление безызлучательных процессов релаксации осуществляется в комплексах лантаноидов, содержащих перфторированные органические лиганды, что является необходимым условием для создания эффективных ИК люминофоров. Областью применения подобных соединений являются, в частности, технологии биовизуализации, В телекоммуникационные И лазерные системы. настояшее время химия полифторированных органолантаноидных комплексов интенсивно развивается И привлекает внимание российских и зарубежных исследователей.

51

#### Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось в литературном обзоре, на люминесценцию ионов лантаноидов в органических комплексах оказывают влияние несколько факторов, среди которых одним из наиболее существенных является присутствие в лигандах фрагментов, тушащих излучение. В случае бензотиазолятных комплексов лантаноидов таким свойством обладают группы С-Н. Их влияние особенно заметно в случае ИК-люминесцирующих ионов – Ег, Nd, Yb и Sm. Этот фактор обуславливает использование перфторированных лигандов. Принимая во внимание отмеченные особенности сенсибилизирующих свойств органических лигандов, для создания эффективных лантаноидных люминофоров, был применен перфторированный 2-меркаптобензотиазол H(mbt<sup>F</sup>) в качестве объекта исследования. К началу наших исследований комплексы с этим лигандом не были известны не только для лантаноидов, но и для остальных металлов.

## 2.1. Комплексы лантаноидов с mbt<sup>F</sup> и ТГФ лигандами

Целевые комплексы были синтезированы с высокими выходами реакцией тиазола  $H(mbt^F)$  с силиламидами лантаноидов в растворе  $T\Gamma\Phi$  (схема 2.1). Продукты были выделены в виде окрашенных кристаллических веществ неустойчивых на воздухе, хорошо растворимых в  $T\Gamma\Phi$ , ДМЭ и нерастворимых в гексане.

$$Ln[N(SiMe_3)_2]_3 + F \xrightarrow{F}_{F} S \xrightarrow{H}_{F} S \xrightarrow{THF, 20 \text{ °C}}_{-3 \text{ H}(N(SiMe_3)_2)} Ln(mbt^F)_3(THF)_2$$
$$Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Yb$$

Схема 2.1. Синтез комплексов  $Ln(mbt^F)_3(THF)_2$ .

РСА комплекса гадолиния показал, что ион лантаноида окружен тремя анионными хелатными mbt<sup>F</sup> лигандами и двумя нейтральными молекулами ТГФ (рис 2.1).



Рис. 2.1. Молекулярное строение комплекса  $Gd(mbt^F)_3(THF)_2$ .

Атом гадолиния в комплексе имеет координационное число 8. Структура комплекса может быть представлена как искаженная одношапочная пентагональная бипирамида. Интересно отметить, что взаимное расположение трех mbt<sup>F</sup> лигандов в координационной сфере гадолиния в комплексе значительно отличается от подобных восьмикоординационных комплексов Eu. Er Nd c нефторированными 2-И меркаптобензотиазолятными лигандами. [3, 4] Лиганды N(2)S(3,4)F(5-8)C(8-14) и N(3)S(5,6)F(9-12)C(15-21) лежат практически в одной плоскости (двугранный угол между ними 11.1°), в то время как двугранные углы между N(2)S(3,4)F(5-8)C(8-14) и N(3)S(5,6)F(9-12)C(15-21) и третьим лигандом составляют 77.0° и 78.4° соответственно. В ранее полученных комплексах Eu, Er и Nd с аналогичными нефторированными лигандами двугранные углы между лигандами варьируются в пределах от 36.0° до 86.0° [3, 4]. Такое строение комплекса гадолиния подобно строению восьмикоординационного комплекса нефторированными 2-меркаптобензотиазолятными церия с лигандами И иттербия 2семикоординационных комплексов [6], в которых один меркаптобензотиазольный mbt лиганд расположен почти ортогонально к другим (двугранные углы составляют 61.0 и 67.5°, 82.0 и 85.6°, 88.7 и 89.2°, соответственно). Все mbt<sup>F</sup> лиганды плоские и имеют среднее отклонение атомов от плоскости в 0.016-0.034 Å. В отличие от этого четырехчленные Gd-S-C-N металлоциклы неплоские: двугранные углы

между плоскостями mbt<sup>F</sup> лигандов и Gd-S-N в этих циклах находятся в пределах 9.04 – 20.57°. Длина связи Gd(1)-S(1) равна 3.0393(13) Å и значительно превышает длину других связей Gd-S в комплексе Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (2.7993(12), 2.8394(14) Å). Подобная зависимость наблюдалась в синтезированных ранее комплексах Eu, Er, Ce [3, 4, 6]. Однако, такая особенность менее выражена в комплексах Nd и Yb. [4, 6] В кристалле молекулы комплекса Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> образуют димеры (рис. 2.2). Расстояние между центрами ароматических систем соседних молекул в mbt<sup>F</sup> кристалле составляет 3.946 Å, что лишь незначительно превышает геометрический критерий для реализации межмолекулярного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия [27]. Кроме того, в кристаллической упаковке наблюдается межмолекулярные F…F (2.685 – 2.712 Å) и S…S (3.638 Å) взаимодействия (R(F) vdw = 1.40 Å, R(S)vdw = 1.85 Å) [65].



Рис. 2.2. Фрагмент кристаллической упаковки  $Gd(mbt^F)_3(THF)_2$ .

Идентичность ИК-спектров и данные элементного анализа комплексов Nd, Gd, Tb, Dy, Er и Yb указывают на то, что все соединения изоструктурны.

Спектры поглощения комплекса Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> и свободного H(mbtF) лиганда содержат интенсивные полосы при 250 и 330 нм (рис.2.3 а). В растворе ацетонитрила оба соединения обнаруживают слабую люминесценцию (рис.2.3 b), квантовый выход которой на превышает 1 %. Однако лиганд способен выступать в качестве эффективного сенсибилизатора фотолюминесценции ряда лантаноидов (рис.2.4).



Рис. 2.3. Спектры поглощения комплекса Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> и H(mbt<sup>F</sup>) лиганда (a); ФЛ спектры комплекса Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> и H(mbt<sup>F</sup>) лиганда в растворе ацетонитрила ( $\lambda_{ex} = 240$  нм) (b).



Рис. 2.4. Спектры ФЛ твердых комплексов Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (a), Dy(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (c) при 77 К; Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (b), Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (d) при 298 К.

Низкотемпературный спектр комплекса Gd содержит широкую полосу с пиком 525 нм (рис. 2.4 а). Длительная эмиссия этого комплекса ( $\tau = 28$  мс) указывает на фосфоресцентную природу эмиссии. На основании низкотемпературного спектра фосфореценции комплекса Gd был установлен триплетный уровень лиганда, составляющий 21500 см<sup>-1</sup>. Такое положение триплетного уровня позволяет передать энергию возбуждения с лиганда на 4f резонансные уровни лантаноидов, излучающих в видимой области. В подтверждение этого найдено, что комплекс Tb(mbt<sup>F</sup>)3(THF)2 обнаруживает интенсивную металлцентрированную ФЛ в твердом состоянии, соответствующую переходам  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 3, 4, 5, 6). Квантовый выход ФЛ комплекса в растворе диэтилового эфира составил 22 %. Резонансный уровень диспрозия <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (21800 см<sup>-1</sup>) лежит выше триплетного уровня лиганда. Как следствие, у комплекса Dy(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> люминесценция наблюдается только при низкой температуре и ее интенсивность значительно ниже, чем у аналогичных комплексов тербия и европия. На  $\Phi$ Л спектре комплекса Dy(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> наблюдаютсяся полосы *f-f* переходов <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>  $\rightarrow$  ${}^{6}\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^{4}\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^{6}\text{H}_{13/2}$  характерные для ионов Dy<sup>3+</sup> (рис. 2.4 с). Низкая интенсивность люминесценции указывает на то, что возможен обратный перенос энергии с резонансных уровней металла на триплетный уровень лиганда.

Комплексы Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> при возбуждении лазером 405 нм обнаружили эмиссию в ближнем ИК диапазоне (рис. 2.4 d). Комплекс Nd показал наиболее интенсивную эмиссию при 1066 нм, что соответствует переходу  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{6}I_{11/2}$ . В спектре комплекса Yb наиболее интенсивная полоса при 985 нм соответствует переходу  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ . Следует отметить, что наблюдаемая ИК люминесценция комплекса Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> осуществляется по традиционной схеме, т.е. в результате передачи энергии возбуждения с триплетного уровня mbt<sup>F</sup> лиганда на нижележащие резонансные уровни иона Nd<sup>3+</sup>. При этом разница энергетических уровней лиганда и металла не превышает 1500 – 3000 см<sup>-1</sup>, что соответствует оптимальной величине. В отличие от этого, в комплексе Yb резонансный перенос энергии с лиганда на металл невозможен, так как между триплетным уровнем лиганда и единственным возбужденным 4f уровнем иттербия слишком большая энергетическая щель (11000 см<sup>-1</sup>). Перенос энергии с лиганда на металл в этом случае реализуется по альтернативному механизму, предложенному ранее для нефторированных комплексов иттербия с 2-меркаптобензотиазолятными лигандами [6]. В случае комплекса Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, несмотря на оптимальную величину энергетической щели лиганд-металл, люминесценция не наблюдается ни в видимом, ни в ИК диапазонах

даже при 77 К. Можно предположить, что энергия с триплетного уровня лиганда переходит на резонансные 4f уровни эрбия, а затем полностью тушится С-Н связями присутствующих в комплексе двух молекул ТГФ [66] (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Предполагаемая схема сенсибилизации ФЛ комплексов лантаноидов с mbt<sup>F</sup> лигандом.

## 2.2. Комплексы лантаноидов с mbt<sup>F</sup> и 1,10-фенантролиновыми лигандами

С целью проверки выдвинутого предположения и получения люминесцирующего соединения эрбия нейтральные ТГФ лиганды в комплексе заменены на 1,10-фенантролин, содержащий вдвое меньшее, чем ТГФ количество С-Н групп-тушителей. Кроме того, ожидалось, что введение 1,10-фенантролина в молекулу будет способствовать повышению термической стабильности и летучести комплексов, что является ключевыми свойствами при конструировании модельных OLED-устройств методом напыления в высоком вакууме [36].

Синтез соединений проводили по реакции 1,10-фенантролина с перфторированными меркаптобензотиазолятными комплексами лантаноидов Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> в среде 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) (схема 2.2). Продукты с высокими выходами выделяли в виде мелких игольчатых кристаллов, чувствительных к влаге и кислороду воздуха, растворимых в ТГФ, ДМЭ и нерастворимых в гексане.



Схема 2.2. Синтез комплексов состава  $Ln(mbt^F)_3(phen)$ 

Рентгеноструктурные исследования показали, что комплекс  $Er(mbt^F)$ зрhen имеет мономерное строение (рис. 2.6) и в независимой области ячейки находятся две молекулы. Катионы  $Er^{3+}$  обеих независимых молекул комплекса  $Er(mbt^F)$ зрhen связаны с тремя бидентантно координированными перфторированными меркаптобензотиазолятными лигандами и одной нейтрально координированной молекулой фенантролина. Таким образом, координационное число эрбия в комплексе равно восьми, а окружение представляет собой искаженную квадратную антипризму. Строение двух независимых молекул отличается незначительно, а главное отличие состоит во взаимном расположении лигандов. Двугранный угол между фенантролиновым лигандом и противолежащим ему mbt<sup>F</sup> (N(2)-S(3)) лигандом в молекуле A составляет 17.91°, что существенно меньше аналогичной характеристики в соседней молекуле B (30.58°). В свою очередь, углы между лигандами H(mbt<sup>F</sup>) (N(1)-S(1)) и mbt<sup>F</sup> (N(3)-S(5)) в A и B составляют 19.39 и 24.98°, соответственно. Такое искажение определяется, по-видимому, эффектами упаковки.



Рис. 2.6. Молекулярное строение комплекса Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen (a). Наложение молекул A и B
(b). Атомы водорода не представлены для наглядности.

Связи Er-S и Er-N в комплексе  $Er(mbt^F)_{3}$ phen лежат в диапазонах 2.743 - 2.8030 Å и 2.458 - 2.534 Å, соответственно. Такие значения расстояний хорошо согласуются с опубликованными ранее родственными эрбиевыми комплексами. [3, 67] В кристалле Er(mbt<sup>F</sup>)3phen можно выделить бесконечные цепочки независимых молекул A и B (рис. 2.7). Молекулы комплекса располагаются таким образом, плоскость что фенантролинового лиганда одной молекулы практически параллельна и незначительно смещена относительно плоскости mbt<sup>F</sup> (N(2)-S(3)) лиганда соседней молекулы. Двугранные углы между плоскостями лигандов составляют 4.98° для пары молекул А-А и 9.51° для пары молекул В-В. Такое расположение свидетельствует о наличии π-π взаимодействия между молекулами. [27] Кроме того, расстояния между центрами шестичленного кольца mbt<sup>F</sup> (N(2)-S(3)) лиганда и среднего кольца фенантролинового лиганда составляет 3.824 Å, что лишь незначительно превышает геометрический критерий наличия π-π взаимодействия [27].



Рис. 2.7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса  $Er(mbt^F)_{3}$  phen. Представлена цепочка для молекул А. Атомы водорода не представлены на рисунке для наглядности.

Структура комплекса  $Tb(mbt^F)_{3}$ рhen не была определена с помощью PCA. Однако идентичность ИК-спектров  $Tb(mbt^F)_{3}$ рhen и  $Er(mbt^F)_{3}$ рhen, а также результаты элементного анализа позволяют предположить, что эти соединения имеют аналогичное строение. Необходимо отметить, что взаимодействие моногидратного фенантролина с меркаптобензотиазолятным комплексом тербия  $Tb(mbt^F)_{3}(THF)_{2}$  приводит к образованию биядерного комплекса  $Tb_{2}(mbt^F)_{4}(phen)_{2}(OH)_{2}$ , в котором, помимо  $mbt^F$  и phen лигандов, содержатся гидроксильные группы, образованные в результате гидролиза связей Tb-S гидратной водой (схема 2.3).

$$2 \text{ Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_{3}(\text{THF})_{2} + 2 \text{ 1,10-Phen * } \text{H}_{2}\text{O} \xrightarrow[-4]{\text{DME}} \text{Tb}_{2}(\text{mbt}^{\text{F}})_{4}(\text{Phen})_{2}(\text{OH})_{2}$$

Схема 2.3. Синтез биядерного комплекса Tb<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

В отличие от  $Er(mbt^F)_{3phen}$ , молекула комплекса  $Tb_2(mbt^F)_4(phen)_2(OH)_2$ представляет собой центросимметричный димер. Два катиона  $Tb^{3+}$  соединены посредством двух мостиковых  $\mu_2$ -OH групп. Кроме того, каждый катион  $Tb^{3+}$ координирован двумя терминальными mbt<sup>F</sup> и нейтральным фенантролиновым лигандами. (рис. 2.8). Таким образом, также как в  $Er(mbt^F)_3$ phen, координационное число лантаноида равно восьми, а координационное окружение представляет собой искаженную квадратную антипризму.



Рис. 2.8. Молекулярное строение комплекса Tb<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Молекулы TГФ и атомы водорода не представлены для наглядности.

Интересно что расстояние между катионами тербия отметить, в Tb<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> составляет 3.6712(2) Å. Короткие внутримолекулярные расстояния Tb<sup>3+</sup>...Tb<sup>3+</sup> характерны для димерных комплексов тербия, соединенных двумя мостиковыми µ2-OH группами (3.707 – 3.764 Å) [68, 69]. В полученном комплексе Tb<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> это расстояние является самым коротким среди известных аналогов. Связи Тb-S и Tb-N в  $Tb_2(mbt^F)_4(phen)_2(OH)_2$  несколько длиннее соответствующих значений для эрбиевого комплекса Er(mbt<sup>F</sup>)3phen, что обусловлено большим радиусом Tb<sup>3+</sup> (R(CN=8) = 1.040 Å) по сравнению с  $Er^{3+}$  (R(CN=8) = 1.004 Å) [65]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле комплекса Tb<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> фенантролиновый лиганд, координирующий один атом тербия располагается практически параллельно  $mbt^{F}$  (N(2)-S(3)) лиганду, координирующему второй атом Тb. Соответствующий двугранный угол составляет 11.15°. Расстояние между центрами тиазольного цикла mbt<sup>F</sup> (N(2)- S(3)) лиганда и шестичленного цикла фенантролинового лиганда составляет 3.710 Å, а между центрами шестичленного кольца mbt<sup>F</sup> (N(2)-S(3)) лиганда и среднего кольца фенантролинового лиганда составляет 3.566 Å. Таким образом, между этими лигандами реализуются внутримолекулярные  $\pi$ - $\pi$ взаимодействия [27]. Анализ кристаллической упаковки Tb<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> показал наличие многочисленных слабых межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в структуре между тиазольными циклами mbt<sup>F</sup> (N(1)-S(1)) лигандов соседних молекул (3.790 Å) и между шестичленными кольцами mbt<sup>F</sup> (N(2)-S(3)) лигандов и средними кольцами фенантролиновых лигандов соседних молекул (3.818 Å), в результате чего формируется слоистая структура в направлении осей [010] и [001]. В кристалле Tb<sub>2</sub>(mbt<sub>F</sub>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> присутствуют молекулы ТГФ, ориентированные таким образом, что атом кислорода растворителя находится на расстоянии 2.259 Å от атома водорода гидроксильной группы комплекса. Такое значение соответствует нормальному ван-дер-ваальсовому контакту между этими атомами [70].

Комплексы Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen и Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen проявляют интенсивную металлцентрированную фотолюминесценцию ( $\Phi$ Л) в твердом состоянии с характерными для Tb<sup>3+</sup> (рис. 2.9 a) и Er<sup>3+</sup> (рис. 2.9 b) спектрами, что обуславливает интерес к ним, как потенциальным эмиссионным слоям для органических светоизлучающих диодов (OLED) видимого и ближнего ИК диапазонов [71]. Необходимо отметить, что замена в координационной сфере двух ТГФ лигандов на фенантролин в комплексе эрбия привела к появлению металл-центрированной эмиссии в ИК-области. Этот эффект, вероятно, обусловлен факторов: падении эффективности вкладом двух значительном мультифононного тушения за счет уменьшения числа С-Н тушителей в два раза и координационную сферу лантаноида дополнительного ввелении в лиганласенсибилизатора – 1,10-фенантролина.



Рис. 2.9. Спектры ФЛ комплексов Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen (a) и Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen (b) в твердом состоянии ( $\lambda_{ex} = 405$  нм).

Как было установлено ранее, введение фенантролина способствует увеличению термостабильности комплексов лантаноидов с перфторированными органическими лигандами [36]. Мы нашли, что термостабильность комплексов Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen и Er(mbt<sup>F</sup>)3phen достаточна для их возгонки в вакууме. Это свойство позволило использовать оба соединения в качестве эмиссионного материала при конструировании ОLED-устройств методом терморезистивного напыления. Исследуемые в работе модельные OLED-устройсьва обладали следующей конфигурацией слоев: ITO/TPD (45 нм)/complex (40 нм)/Yb, где ITO – оксид индия, допированный оловом; TPD - дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин. Спектр ЭЛ OLED на основе соединения Tb(mbt<sup>F</sup>)3phen, представленный на рис. 2.10, состоит из одной широкой полосы с максимумом около 630 нм и не зависит от напряжения. Максимальная яркость составила OLED 5 кд/м<sup>2</sup> при 30 В. Устройство на основе комплекса Er(mbt<sup>F</sup>)3phen обладало тем же спектром ЭЛ, однако со значительно меньшей яркостью – не более 1 кд/м<sup>2</sup> при 30 В. Наиболее вероятно, что эмиссия обоих образцов обусловлена свечением электроплексов, образующихся на границе между TPD и комплексом (рис. 2.11). Ранее свечение электроплекса было обнаружено в подобных структурах на основе комплексов лантаноидов с перфторированными фенолятными лигандами и 1,10-фенантролином [36]. На основании спектра электроплекса и НОМО ТРД (5.4 эВ) была определена энергия НОМО комплекса, которая составила 7.2 эВ. Таким образом, разница между НОМО ТРО 62

и комплекса  $Tb(mbt^F)_{3}$  phen в данном OLED составляет 1.7 эВ, что, по-видимому, препятствует инжекции дырок в слой комплекса и появлению металл-центрированной эмиссии соединений  $Tb(mbt^F)_{3}$  phen и Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub> phen.



Рис. 2.10. Спектр ЭЛ OLED ITO/TPD/complex/Yb

На рисунке 2.11 представлена предполагаемая схема образования электроплекса.



Рис. 2.11. Предполагаемая схема образования электроплекса в OLED ITO/TPD/complex/Yb

### 3. Ат-комплексы лантаноидов на основе mbt<sup>F</sup> лиганда

Альтернативной стратегией, направленной на повышение ИК эмиссии комплексов лантаноидов, помимо уменьшения в молекуле числа С-Н связей-тушителей, является также удаление таких связей от иона лантаноида на значительное расстояние. В рамках реализации этого подхода, нами были синтезированы ионные комплексы, в которых ион лантаноида экранирован четырьмя перфторированными mbt<sup>F</sup> лигандами от внешних С-Н групп-тушителей.

Синтез целевых соединений осуществляли реакцией комплексов лантаноидов и щелочных металлов с H(mbt<sup>F</sup>) в соотношении 1:1:4 в среде ДМЭ (схема 2.4).

Схема 2.4. Синтез комплексов  $[Ln(mbt^{F})_{4}]^{-}[M(DME)_{3}]^{+}$ .

Реакции легко протекают при комнатной температуре и дают ожидаемые продукты с выходом 85-93%. Ат-комплексы  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ , содержащие катион натрия, представляют собой неокрашенные или слабоокрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в толуоле, эфирах и хлороформе, нерастворимые в гексане, чувствительные к влаге и кислороду воздуха. Комплекс  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  был выделен в виде желтой вязкой жидкости. В кристаллический форме комплекс Yb удалось получить, заменив ион натрия на литий. В этом случае в реакции был использован силиламид лития, и целевой продукт  $[Li(DME)_3]^+[Yb(mbt^F)_4]^-$  выделен в виде желтооранжевых кристаллов с выходом 92 %.

Молекулярное строение комплексов  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^ [Na(DME)_3]^+$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$  были определены методом PCA, который показал, что все соединения представляют собой ат-комплексы, состоящие из анионной  $Ln(mbt^F)_4^-$  (Ln = Nd, Sm, Tb, Yb) и катионной  $M(DME)_3^+$  (M = Na, Li) частей. Атом лантаноида во всех случаях имеет координационное число равное восьми. Координационное окружение атомов Ln в комплексах  $[Nd(mbt^F)4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  представляет собой сильно искаженную квадратную антипризму. Соединения  $[Nd(mbt^F)4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  изоструктурны (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Молекулярное строение комплексов [Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и [Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Катионная часть [M(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> не представлена для наглядности.

Однако строение комплекса  $[Tb(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$  существенно отличается (рис. 2.13). Четырехчленные металлоциклы LnSCN в комплексе  $[Tb(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ практически плоские. Двугранные углы между плоскостями LnSN и SNC варьируются в пределах 2.62  $\div$  13.44°. Плоскости mbt<sup>F</sup> лигандов в комплексе [Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> расположены почти ортогонально. Анионная часть комплекса [Tb(mbt<sup>F</sup>)4]<sup>-</sup>[Na(DME)3]<sup>+</sup> имеет похожую структуру с анионной частью ранее опубликованного комплекса  $[Nd(mbt)_4]^{-}[K(15-crown-5)_2]^+$  [4]. Двугранные углы между mbt<sup>F</sup> лигандами находятся в пределах 78.16 ÷ 80.57°, а в комплексе [Nd(mbt)4] [K(15-crown-5)2]<sup>+</sup>) данные углы равны  $60.00 \div 88.88^{\circ}$ . В свою очередь четырехчленные металлоциклы в комплексах  $[Nd(mbt^{F})_{4}]^{-1}$  $[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$  не плоские, и двугранные углы между плоскостями LnSN и SNC составляют 19.64 ÷ 36.76°. В результате такой mbt<sup>F</sup> лигандов в  $[Nd(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ , координации плоскости  $[Sm(mbt^{F})_{4}]^{-}$  $[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$  более параллельны относительно аналогичного [Tb(mbt<sup>F</sup>)4]<sup>-</sup>[Na(DME)3]<sup>+</sup> комплекса. Двугранные углы между плоскостями этих лигандов равны 13.21 ÷ 22.01°. Расстояния между центрами параллельных CSCCN циклов составляют 3.459 ÷ 3.586, 3.444 ÷ 3.575 и 3.346 ÷ 3.517 Å для  $[Nd(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$ , соответственно. Таким образом в комплексах  $[Nd(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  реализуются внутримолекулярные  $\pi...\pi$  взаимодействия (рис. 2.13) [27].



Рис. 2.13. Молекулярное строение комплекса [Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Катионная часть ([Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) не представлена для наглядности.

Расстояния Ln-S и Ln-N при переходе от неодима к иттербию уменьшаются в комплексах  $[Nd(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  (табл. 2.1). Этот факт хорошо согласуется с изменением катионных радиусов в ряду Nd, Sm, Tb и Yb [72]. Геометрические параметры mbt<sup>F</sup> лигандов в комплексах  $[Na(DME)_3]^{+}[Nd(mbt^F)_4]^{-}$ ,  $[Na(DME)_3]^{+}[Sm(mbt^F)_4]^{-}$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}$  [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> сходны с ранее полученными комплексами Gd и Tb.

Таблица 2.1. Выбранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах  $[Nd(mbt^{F})_{4}]^{-}$  $[Na(DME)_{3}]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$  и  $[Yb(mbt^{F})_{4}]^{-}$ 

 $[Li(DME)_3]^+$ .

Длины связей и углы	$[Nd(mbt^{F})_{4}]^{-}$	[Sm(mbt <sup>F</sup> )4] <sup>-</sup>	$[Tb(mbt^{F})_{4}]^{-}$	[Yb(mbt <sup>F</sup> )4] <sup>-</sup>
	$[Na(DME)_3]^+$	$[Na(DME)_3]^+$	$[Na(DME)_3]^+$	$[Li(DME)_3]^+$
Ln-S, Å	2.8634(10)	2.8346(6) ÷	2.8325(7) ÷	2.770(3) ÷
	÷	2.8671(6)	2.8417(7)	2.795(3)
	2.8961(9)			

Ln-N, Å	2.564(3)÷	2.5343(18) ÷	2.501(2)÷	2.455(10) ÷
	2.612(3)	2.5863(18)	2.543(2)	2.480(10)
	57.64(6)÷	58.16(4) ÷	59.16(5) ÷	59.6(3) ÷
N <sup>-</sup> -Ln-S <sup>-</sup> , <sup>-</sup>	58.42(7)	58.93(5)	59.32(5)	60.6(2)

Атомы Na (Li) в катионной части комплексов  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$  имеют искаженное октаэдрическое окружение. Внутримолекулярное расстояние Ln...F изменяется в пределах 4.138 ÷ 4.249, 4.128 ÷ 4.229, 4.060 ÷ 4.147 и 4.078 ÷ 4.151 Å для комплексов  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_4]^$ 

В кристаллах  $[Nd(mbt^F)4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Tb(mbt^F)4]^{-}$  $[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  комплексные анионы отделены друг от друга объемными катионными группами, поэтому, несмотря на присутствие в анионной части большого числа ароматических систем, межмолекулярных  $\pi...\pi$  взаимодействий не наблюдается. Катионные части комплексов  $[Nd(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^{-}$  $[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  содержат C-H тушители, одеако они отделены от иона лантаноида на значительное расстояние (3.737 ÷ 3.851 Å).

Как и ожидалось, ат-комплексы также проявили интенсивную ФЛ в видимом и ИК диапазонах. Комплексы  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Tb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$ продемонстрировали характеристичную люминесценцию лантаноидных ионов. Полосы эмиссии комплекса  $[Tb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  наблюдаются только в видимом диапазоне, в то время как, люминесценция  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$  комплексов проявилась в ИК диапазоне. Комплекс  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  проявил эмиссию как в видимом, так и в ИК диапазонах (рис. 2.14). При этом эмиссия Sm<sup>3+</sup> происходит из одного <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> состояния до состояний <sup>6</sup>H<sub>J</sub> (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2) 4*f* подоболочки, что соответствует свечению в видимой области и, также до состояний <sup>6</sup>F<sub>J</sub> (J = 5/2, 7/2, 9/2), переход в которые соответствует ближнему ИК диапазону (рис. 2.15).



Рис. 2.14. Нормализованные времяинтегрированные ФЛ спектры твердых образцов ат-комплексов в видимом (а) и ближнем ИК (b) диапазонах (λ<sub>ex</sub> = 405 нм).



Рис. 2.15. Диаграмма энергетических уровней и наблюдаемых *f-f* переходов в ΦЛ спектрах твердых образцов комплексов [Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[M(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Как было показано ранее [74-76], время жизни люминесценции лантаноидов является одной из ключевых характеристик при конструировании ИК излучающих лазерных систем на основе лантаноидных соединений. С целью минимизировать мощность накачки подобных лазеров, необходимо увеличивать время жизни 4f возбужденных состояний, переходы с которых сопровождаются эмиссией. Для того, чтобы определить кинетические параметры фотолюминесценции синтезированных аткомплексов с перфторированными меркаптобензотиазолятными лигандами нами были времяразрешенной ΦЛ проведены исследования методом спектроскопии. Кристаллические образцы комплексов  $[Nd(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Er(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}[Li(DME)_3]^{+}$  были облучены третьей гармоникой импульсного Nd:YAG лазера с длиной волны 355 нм, что попадает в полосу поглощения mbt<sup>F</sup> лигандов в синтезированных комплексах.

Фотолюминесценция иона Er<sup>3+</sup> с длиной волны около 1.5 мкм является особенно востребованной, поскольку именно такое излучение применяется в оптических усилителях, широко используемых в области телекоммуникаций. С применением

времяразрешенной ФЛ спектроскопиии для образца комплекса  $[Er(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ был установлен механизм сенсибилизации люминесценции иона  $Er^{3+}$  mbt<sup>F</sup> лигандом. Как показано на рис. 2.16 времяразрешенный 3D ФЛ спектр комплекса  $[Er(mbt^F)_4]^{-}$  $[Na(DME)_3]^{+}$  содержит четыре полосы при 985, 1130, 1240 и 1540 нм, которые соответствуют электронным переходам  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (рис. 2.15).



Рис. 2.16. Времяразрешенный 3D ФЛ спектр твердого образца комплекса [Er(mbt<sup>F</sup>)4]<sup>-</sup>[Na(DME)3]<sup>+</sup> в наносекундной временной шкале ( $\lambda_{ex} = 355$  нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Временная зависимость нормализованной интенсивности этих полос продемонстрирована на рис. 2.17. Следует отметить, что максимальная интенсивность основной эмиссии иона Er<sup>3+</sup> при 1540 нм достигается только спустя 200 нс после накачки импульсом. Наряду с этой полосой во времяразрешенном спектре ФЛ наблюдается полосы более короткоживущей люминесценции, соответствующие переходам из состояния <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, имеющего промежуточную энергию, и из состояний с более высокой энергией  ${}^{4}F_{9/2}$  и  ${}^{4}S_{3/2}$ . Времена нарастания всех четырех переходов хорошо коррелируются с энергиями их начальных состояний. Более короткие времена нарастания наблюдаются у переходов, обладающих более высокой энергией начальных состояний, что указывает на резонансный переход энергии с триплетного состояния mbt<sup>F</sup> лиганда (21500 см<sup>-1</sup>) на  ${}^{4}S_{3/2}$ 4f подуровень иона  $Er^{3+}$ , имеющего энергию около 18000 см<sup>-1</sup>. Этот вывод находится в

согласии с правилом Латва [64], постулирующим, что величина оптимальной энергетической щели для эффективного переноса энергии должна составлять 3500 см<sup>-1</sup>.



Рис. 2.17. Нормализованные кинетические зависимости ФЛ твердого комплекса  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  при выбранных длинах волн в наносекундной временной шкале. ( $\lambda_{ex} = 355$  нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Триплетное состояние mbt<sup>F</sup> лиганда, значение которого составляет 21500 см<sup>-1</sup>, позволяет сенсибилизировать ФЛ Nd и Sm в комплексах  $[Nd(mbt<sup>F</sup>)_4]^{-}[Na(DME)_3]^+$  и  $[Sm(mbt<sup>F</sup>)_4]^{-}[Na(DME)_3]^+$  резонансным образом. В случае Yb, в соединениях  $[Yb(mbt<sup>F</sup>)_4]^{-}[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt<sup>F</sup>)_4]^{-}[Li(DME)_3]^+$  большая величина энергетический щели между единственным 4*f* подуровнем Yb<sup>3+</sup> и триплетным состоянием лиганда (11000 см<sup>-1</sup>) препятствует передаче энергии по резонансному механизму. Поскольку комплекс, тем не менее, обнаруживает интенсивную металлцентрированную люминесценцию, естественно предположить, что возбуждение иона Yb<sup>3+</sup> реализуется по иному механизму, предложенному ранее для замещенных фенолятов, тиофенолятов и нефторированных бензотиофенолятов [6, 11, 18].

Кинетические кривые затухания ИК излучающих комплексов  $Nd(mbt^F)_4$ ]- $[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^-[Li(DME)_3]^+$ в области эмиссии электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (Nd, 1065 нм),  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$  (Sm, 1180 нм),  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (Er, 1540 нм) и  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Yb, 1025 нм) представлены на рис. 2.18. Нами было установлено, что кривые затухания для всех комплексов кроме производных Yb хорошо аппроксимируются моноэкспоненциальной функцией времени. Время жизни люминесценции ( $\tau$ ) для соединений  $[Nd(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  и 71  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  составляет 4.65, 83.4 и 25.2 мкс, соответственно. Следует отметить, что т ИК ФЛ при 1540 нм в комплексе  $[Er(mbt^F)_4]^-[Na(DME)_3]^+$  приблизительно в два раза больше, чем комплексах с перфторированными органическими лигандами, содержащими C-O-Ln фрагменты (11-17 мкс) [34, 48, 49], однако меньше, чем в комплексах эрбия с перфторированными лигандами фосфонатного типа (в диапазоне 150 – 750 мкс) [46, 77].



Рис. 2.18. Нормализованные кинетические зависимости ФЛ твердых комплексов  $Nd(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Sm(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$ ,  $[Er(mbt^F)_4]^{-}[Na(DME)_3]^{+}$  и  $[Yb(mbt^F)_4]^{-}$  [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> при выбранных длинах волн в микросекундной временной шкале. ( $\lambda_{ex} = 355$  нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Таким образом, модификация фторированных 2-меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов путем перевода в ионную форму, как и ожидалось, позволила существенно повысить их люминесцентную активность за счет исключения из ближайшего окружения ионов Ln<sup>3+</sup> тушащих групп C=O и C-H.

# 2.4. Комплексы ИК-люминесцирующих лантаноидов с mbt<sup>F</sup> и фосфиноксидными лигандами

С целью получения нейтральных ИК люминесцентных комплексов лантаноидов, обладающих интенсивной и длительной эмиссией, нами была предпринята попытка синтеза гетеролигандных бензотиазолятов, не содержащих в координационном лиганде С-Н связей. Комплексы состава  $Ln(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$ , Ln = Nd, Er, Yb синтезированы реакцией гомолигандных тиазолятов  $Ln(mbt^F)_3$  с перфторированным трифенилфосиноксидом в
среде толуола (схема 2.5). Исходный Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>, не содержащий координационных лигандов, получен тоже в среде толуола.



Схема 2.5. Синтез комплексов состава  $Ln(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$ , Ln = Nd, Er, Yb.

Синтезированные несольватированные комплексы состава Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub> обладали умеренной интенсивностью ИК люминесценции, оказались нерастворимыми в толуоле и не возгонялись в высоком вакууме. Такие свойства делают их практически неприменимыми в области фотоники. Растворение этих комплексов в эфире приводило к значительному снижению интенсивности ИК люминесценции Nd и Yb, и практически полному исчезновению люминесценции комплекса Er. Однако, добавление двух эквивалентов ТРРО<sup>F</sup> к толуольной суспензии комплексов приводило к их полному растворению с образованием слобоокрашенных растворов. После удаления растворителя, с высокими выходами были выделены комплексы состава  $Ln(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$ , Ln = Nd, Er, Yb в виде порошков, чувствительных к влаге и кислороду воздуха. Состав комплексов  $Ln(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$  хорошо согласуется с данными элементного анализа, ИК спектроскопии и MALDI MS спектрометрии (рис. 2.20). ИК-спектры поглощения комплексов  $Nd(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$ ,  $Er(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$  и  $Yb(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$  представляют собой суперпозицию спектров mbt<sup>F</sup> и ТРРО<sup>F</sup> за исключением колебания, относящегося к P=O группе, положение которого (1233 см<sup>-1</sup>) сдвинуто на 40 см<sup>-1</sup> в область более низких частот, относительно свободного лиганда. Такой сдвиг обусловлен координацией ТРРО<sup>F</sup> на ион лантаноида через кислородный атом лиганда (рис. 2.19).



Рис. 2.19. ИК – спектры H(mbtF),  $TPPO^{F}$  и  $Nd(mbt^{F})_{3}(TPPO^{F})_{2}$  в вазелиновом масле.



Рис. 2.20. MALDI масс-спектр анионов комплекса Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub>. Вставки с более высоким разрешением были получены при меньшей мощности лазера.

Масс-спектр анионов комплекса неодима  $Nd(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$  содержит серию сигналов анионов с общей формулой  $Nd_x(mbt^F)_y(TPPO^F)_zF^-w$  (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Соответствие анионов, образующихся при фрагментации, наблюдаемым значениям m/z в масс-спектрах

m/z	Фрагмент
237.9	mbt <sup>F-</sup>
657.6	$Nd(mbt^F)_2F_2^-$
878.7	Nd(mbt <sup>F</sup> ) <sub>3</sub> F <sup>-</sup>
1097	Nd(mbt <sup>F</sup> )4 <sup>-</sup>
1298	Nd2(mbt <sup>F</sup> )4F3 <sup>-</sup>
1517	Nd <sub>2</sub> (mbt <sup>F</sup> ) <sub>5</sub> F <sub>2</sub> -
1736	$Nd_2(mbt^F)_6F^-$
1937	Nd2(mbt <sup>F</sup> )2(TPPO <sup>F</sup> )2F4 <sup>-</sup>
2137	Nd2(mbt <sup>F</sup> )3(TPPO <sup>F</sup> )2F2 <sup>-</sup>
2157	Nd2(mbt <sup>F</sup> )3(TPPO <sup>F</sup> )2F3 <sup>-</sup>
2357	Nd <sub>2</sub> (mbt <sup>F</sup> ) <sub>4</sub> (TPPO <sup>F</sup> ) <sub>2</sub> F <sup>-</sup>

2576	Nd <sub>2</sub> (mbt <sup>F</sup> ) <sub>5</sub> (TPPO <sup>F</sup> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
2778	Nd3(mbt <sup>F</sup> )5(TPPO <sup>F</sup> )2F3 <sup>-</sup>
2978	Nd3(mbt <sup>F</sup> )6(TPPO <sup>F</sup> )2F <sup>-</sup>
3197	Nd <sub>3</sub> (mbt <sup>F</sup> )7(TPPO <sup>F</sup> )2 <sup>-</sup>

Приведенные в таблице анионы могут образовываться в результате возбуждения комплекса лазером, а, атомы фтора, входящие в состав анионной части комплекса, образуются в результате фрагментации при ионизации. Следует отметить, что изотопная картина сигналов полностью совпадает с теоретически рассчитанной.

Соединения Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub>, Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> проявили интенсивную ФЛ в ближнем ИК диапазоне при возбуждении УФ диодом с длиной волны 365 нм. На стационарном спектре комплекса Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> присутствуют три узкие полосы с максимумами при 896, 1064 и 1338 нм, которые соответствуют *f-f* электронным переходам из состояния  ${}^{4}F_{13/2}$  до низколежащих  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}F_{11/2}$  и  ${}^{4}F_{13/2}$  состояний. Стационарные спектры ФЛ комплексов Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> состоят только из одной полосы, характеристичной для ионов эрбия 1533 нм ( ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ) и иттербия 981 нм ( ${}^{5}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ ) (рис. 2.21).



Рис. 2.21. Нормализованные спектры ФЛ твердых образцов лантаноидных комплексов в ближнем ИК-диапазоне ( $\lambda_{ex} = 365$  нм) (а) и энергетическая диаграмма наблюдаемых переходов в Ln<sup>3+</sup> для комплексов Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> (b).

Существенным недостатком известных ИК излучающих комплексов лантаноидов Nd, Er и Yb является их относительно малое время жизни возбужденных состояний.

Наибольшее известное на данный момент время жизни люминесценции органических комплексов Er с эмиссией при 1.5 мкм удалось достигнуть, связав ион Er<sup>3+</sup> в комплекс с перфторированными имидодифосфонатными лигандами (tpip<sup>F</sup>) [47]. Длительность люминесценции чистого имидодифосфонатного комплекса эрбия в твердом состоянии превышает триста микросекунд, кроме того, продолжительность люминесценции может быть увеличена посредством допирования этого соединения в перфторированную систему «гость-хозяин» [74]. В случае других перфторированных лигандов, содержащих связь С-О (β-дикетонатных [34], арилоксидных [36, 37] и карбоксилатных [38]), время жизни эмиссии эрбия в комплексах не превышало 20 мкс. Ранее были также исследованы комплексы эрбия с перфторированными органохалькогенидными лигандами, которые не продемонстрировали интенсивной и длительной эмиссии эрбия из-за присутствия большого количества С-Н связей в координационном окружении иона Er<sup>3+</sup> [51, 78]. Таким образом комплекс Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> является первым примером производного эрбия, сочетающего два типа перфторированных лигандов (анионный mbt<sup>F</sup> и вспомогательный нейтральный ТРРО<sup>F</sup>). Согласно данным времяразрешенной ФЛ спектроскопии комплекс Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> продемонстрировал интенсивную ИК-люминесценцию с максимумом при 1533 нм, которая хорошо аппроксимируется в моноэкспоненциальную функцию с временем жизни возбужденного состояния эрбия 53.5 мкс ( $R^2 = 0.974$ ) (рис. 2.22).



Рис. 2.22. Кривые затухания ИК ФЛ комплексов Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub>, Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> при выбранных длинах волн ( $\lambda_{ex} = 355$  нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Также на времяразрешенном ФЛ спектре комплекса  $Er(mbt^F)_3(TPPO^F)_2$ присутствуют малоинтенсивные полосы при 985 ( ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ), 1136 ( ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ ) и 1235 нм ( ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ ), которые не проявляются в стационарном ФЛ спектре из-за очень 77 маленьких времен жизни (в наносекундном диапазоне) (рис. 2.23). Наблюдение этих промежуточных переходных полос возможно благодаря относительно высокому триплетному уровню mbt<sup>F</sup> лиганда (21500 см<sup>-1</sup>), обеспечивающему передачу энергии на высоколежащие  ${}^{4}S_{3/2}$  и  ${}^{2}H_{11/2}$  состояния иона эрбия. По сравнению с ранее синтезированным ионным комплексом эрбия [Er(mbt<sup>F</sup>)4]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, в комплексе, содержащим два перфторированных трифенилфосфиноксидных лиганда, наблюдается более длительное время жизни люминесценции, что, вероятно, связано с полным отсутствием С-Н связей в координационнной сфере  $\mathrm{Er}^{3+}$ . Тем не менее, это время жизни все же значительно короче, чем время, зарегистрированное на некоторых ранее полученных лучших органических комплексах эрбия [47, 79].



Рис. 2.23. Времяразрешенный 3D ФЛ спектр комплекса Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> в ближнем ИК диапазоне (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Комплексы Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> тоже продемонстрировали более длительную ИК ФЛ по сравнению с соответствующими ат-комплексами  $[Nd(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$  и  $[Yb(mbt^{F})_{4}]^{-}[Li(DME)_{3}]^{+}$ . В случае Yb кривая затухания не аппроксимируется моноэкспоненциально по времени и время жизни ФЛ этого комплекса

варьируется в диапазоне 30 - 60 мкс. В то время как кривые затухания Nd комплекса для всех трех полос ИК ФЛ хорошо аппроксимируются моноэкспоненциально, время жизни  $\Phi$ Л Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> составляет 39.5 мкс (R<sup>2</sup> = 0.982) (рис. 2.22). Важно отметить, что ион Yb<sup>3+</sup> имеет только две конфигурации 4*f* подоболочки  $-{}^{2}$ F5/2 и  ${}^{2}$ F7/2, с энергетической шелью около 10000 см<sup>-1</sup> между ними. Время жизни ИК ФЛ соединения Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> является типичным для комплексов Yb с другими перфторированными лигандами [32, 80]. Однако, ион Nd, характеризующийся высокой чувствительностью к мультифононному более близкого расположения энергетических уровней, тушению из-за продемонстрировал близкую к рекордной длительность ИК ФЛ (39.5 мкс) среди известных на сегодняшний день комплексов неодима с органическими лигандами. Более длительной ИК эмиссией (46 мкс) обладает только производное Nd с теми же самыми перфторированными имидодифосфинатными  $(tpip^{F})$ [47]. лигандами которые обеспечивают наибольшую длительность ИК  $\Phi \Pi \ {\rm Er}^{3+}$ .

#### 2.5. Комплексы двухвалентных европия и иттербия с mbt<sup>F</sup> лигандами

В отличие от трехвалентных лантаноидов, обладающих характеристичной 4f эмиссией с узкими полосами в строго определенном диапазоне спектра [63], люминесценция ионов  $Ln^{2+}$  является результатом разрешенных по четности 4f-5d переходов и может наблюдаться в широком диапазоне спектра от УФ до красной границы видимой области включительно, в зависимости от окружения металла [81]. Такая эмиссия может наблюдаться для неорганических, металлоорганических и координационных соединений двухвалентных Eu, Yb и Sm [82, 83]. Среди них наиболее эффективными являются люминофоры, содержащие ионы Eu<sup>2+</sup>, которые являются ключевыми компонентами многих неорганических люминофоров [84, 85]. ФЛ иона Eu<sup>2+</sup> в неорганических системах может проявляться в широком диапазоне от ближнего УФ до красного света в зависимости от анионов и типа матрицы [86]. Типы люминесцентных производных Eu(II) весьма разнообразны. К ним относятся несольватированный Eu $I_2$  [87, 88], сольватированные дигалогениды EuCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> [89], боргидрид Eu(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> [90], соединения, содержащие объемные 4-(*n*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)5-циклопентадиенил [91], аза-222 криптат [92], гидротрис(пиразолил)борат [93], пентафенилциклопентадиенил [82] и силиламидные [94] лиганды, также MOFs на основе имидозолятных лигандов [95] и различные неорганические матрицы, допированные ионами Eu<sup>2+</sup> [96-99]. Полосы эмиссии в спектрах  $\Phi$ Л комплексов Eu(II) обычно обусловлены переходами  $4f^{6}5d^{1} - 4f^{7}$ , однако, в некоторых случаях эмиссия в органических комплексах EuR<sub>2</sub> соответствует энергетическому

переходу с лиганда на металл [100]. Дийодид европия относится к группе хорошо изученных ярких люминесцентных фосфоров, в то время как, люминесцентные свойства комплексов EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> и EuI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub>, широко используемые для получения различных соединений двухвалентного европия, исследованы очень незначительно. С целью поиска новых эффективных люминофоров основе двухвалентного европия были на  $Eu^{2+}$  $Yb^{2+}$ синтезированы комплексы перфторированными 2-И с меркаптобензотиазолятными лигандами, в которых отсутствуют группы-тушители люминесценции. Целевые соединения были получены реакцией метатезиса LnI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (Ln = Eu, Yb) с  $K(mbt^F)$  в среде ДМЭ (схема 2.6). Реакция протекает быстро при комнатной температуре, давая ожидаемые продукты  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$  и  $Yb(mbt^F)_2(DME)_2$  с высокими выходами.



Схема 2.6. Синтез двухвалентных перфторированных меркаптобензотиазолятов европия и иттербия.

Соединения Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> были выделены в виде желтых и красных кристаллов, соответственно. Оба комплекса оказались чувствительными к влаге и кислороду воздуха, хорошо растворимыми в ДМЭ и толуоле, и не проявляющими никакой  $\Phi$ Л. Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> были охарактеризованы элементным анализом, ИК и <sup>19</sup>F ЯМР спектроскопией. Интересно отметить, что оба комплекса имеют одинаковое лигандное окружение mbt<sup>F</sup>, в то время как их <sup>19</sup>F спектры значительно отличаются из-за различия в магнитных свойствах ионов металлов - Eu<sup>2+</sup> парамагнитен, тогда как Yb<sup>2+</sup> диамагнитен (рис. 2.24). Молекулярные структуры соединений Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и становлены методом PCA.



Рис. 2.24. <sup>19</sup>F ЯМР спектры соединений Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (a) и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (b) в ДМЭ.

РСА выявил, что атом европия в соединении Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> координирован двумя анионными mbt<sup>F</sup> лигандами и двумя нейтральными молекулами ДМЭ (рис. 2.25). Координационное окружение катиона европия представляет собой искаженную квадратную антипризму и его координационное число равно восьми. Связи Eu-S и Eu-N в комплексе Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> несколько длиннее, чем в родственных нефторированных трехвалентных комплексах Eu(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> [3]. Вероятно, такое различие обусловлено различием в ионных радиусах Eu<sup>2+</sup> и Eu<sup>3+</sup> [72]. Четырехчленный металлоцикл EuNCS в Eu(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> неплоский. Двугранные углы между плоскостями NEuS и NCS составляют 81

11.27° и 5.90° для N(1)S(1) и N(2)S(3) лигандов соответственно. В комплексе  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2 mbt^F$  лиганды расположены друг напротив друга относительно координационного центра  $Eu^{2+}$  (транс расположение). Интересно отметить, что такое расположение лигандов приводит к сокращению S···F контактов. Внутримолекулярные расстояния S(3)···F(1) равны 3.015 Å, что значительно короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов серы (1.8 Å) и фтора (1.5 Å) [101]. В кристалле молекулы комплекса  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$  образуют квазибесконечные цепочки. Расстояния между центрами ароматических колец лигандов соседних молекул составляет 3.608 Å, что указывает на реализацию  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий [27].



Рис. 2.25. Молекулярное строение комплекса Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>. Атомы водорода не показаны для ясности. Выбранные длины связей (Å) и углы (deg): Eu(1)–S(1) 2.9944(9), Eu(1)–S(3) 3.0439(8), Eu(1)–N(1) 2.739(3), Eu(1)– N(2) 2.679(3), Eu(1)–O(1) 2.61(2), Eu(1)–O(2) 2.678(2), Eu(1)–O(3) 2.705(2), Eu(1)–O(4) 2.537(2); N(1)–Eu(1)–S(1) 56.03(5), N(2)–Eu(1)–S(3) 55.40(6), O(1)–Eu(1)–O(2) 64.6(3), O(4)–Eu(1)–O(3) 62.89(8), N(2)–Eu(1)–N(1) 142.64(7).

Комплекс иттербия Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> имеет такой же лигандный состав, как и комплекс европия Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>, но их молекулярные структуры значительно различаются (рис. 2.26). В комплексе Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> mbt<sup>F</sup> лиганды располагаются по одну сторону относительно металлоцентра Yb<sup>2+</sup> (цис расположение). Расстояния Yb-S и Yb-N в комплекс иттербия несколько короче, чем в комплексе Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>, однако эти расстояния длиннее, чем в подобном ионном комплексе [Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Двугранные углы между плоскостями лигандов составляют 15.11 и 10.26° для комплексов Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> соответственно. Углы N(1)–Ln(1)–N(2) составляют 142.64(7)° для комплекса Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и 73.51(17)° для комплекса Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>.

сравнению с комплексом европия. Двугранные углы между плоскостями NEuS и NCS составляют 39.94 и 22.25° для N(1)S(1) и N(2)S(3) лигандами соответственно. Два mbt<sup>F</sup> лиганда расположены таким образом, что расстояние между центрами пятичленных центров гетероциклов NCSCC составляет 3.400 Å. Двугранный угол между плоскостями mbt<sup>F</sup> лигандов имеет значение 10.26 Å, что указывает на наличие  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий [27]. В кристалле комплекса  $Yb(mbt^F)_2(DME)_2 mbt^F$  лиганды соседних молекул расположены параллельно друг другу, тем не менее, большое расстояние между центрами бензольных Å) колец (4.3 исключает возможность возникновения межмолекулярных π-π взаимодействий.



Рис. 2.26. Молекулярное строение комплекса  $Yb(mbt^F)_2(DME)_2$ 

Электронный спектр поглощения соединения  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$  в растворе ДМЭ содержит сильную полосу поглощения лиганда с максимумом при 325 нм. Спектр поглощения комплекса  $Yb(mbt^F)_2(DME)_2$  содержит ту же полосу поглощения лиганда и небольшое плечо в области 500 нм, что, вероятно, связано с поглощением соответствующих *f-d* переходов иона  $Yb^{2+}$  (рис. 2.27).



Рис. 2.27. Спектры поглощения  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$  и Yb(mbt^F)\_2(DME)\_2 в растворе ДМЭ.

Так как двухвалентные комплексы европия и иттербия с перфторированным 2меркаптобензотиазолом не продемонстрировали никаких люминесцентных свойств, мы решили получить ат-комплексы двухвалентных европия и иттербия и изучить их люминесцентную активность. Peakция EuI<sub>2</sub> и YbI<sub>2</sub> с Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> протекает по другому механизму и дает другие продукты относительно реакции с K(mbt<sup>F</sup>). Стартовое соединение меркаптобензотиазолят лития, неизвестное ранее, было синтезировано по реакции H(mbtF) с силиламидом лития LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в среде ДМЭ (схема 2.7). Полученный целевой продукт Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> был полностью охарактеризован различными методами, включая монокристальный рентгеноструктурный анализ.



Схема 2.7. Синтез Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>

Добавление раствора  $Li_2(mbt^F)_2(DME)_2$  в ДМЭ к порошку  $EuI_2(THF)_2$  приводит к растворению последнего и образованию прозрачного желтоватого раствора **A** (схема 2.8).



Схема 2.8. Схема реакции EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> с Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>

Раствор **A** при возбуждении УФ излучением (350 - 400 нм) продемонстрировал яркую сине-зеленую фотолюминесценцию, спектр которой состоит из двух полос: небольшой при 440 нм и интенсивной при 515 нм (рис. 2.28). Спектр ФЛ раствора **A** подобен на спектр ФЛ EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> в ДМЭ, но спектры возбуждения этих веществ значительно отличаются друг от друга, что указывает на различное координационное окружение иона Eu<sup>2+</sup>.



Рис. 2.28. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> в среде ДМЭ и раствора А.

<sup>19</sup>F ЯМР спектр раствора **A** значительно отличается от спектров растворов соединений Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> в ДМЭ. В то время как, химический сдвиг и ширина сигналов F(3) и F(4) атомов практически одинаковы для всех трех соединений, сигнал F(2) значительно уширен и сдвинут относительно чистого Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> в область низких полей. Тем не менее, наибольшие изменения наблюдались для сигнала атома F(1), ближайшего к парамагнитному атому Eu(II): сигнал значительно уширен и сдвинут на 31 м.д. по сравнению с тем же сигналом в комплексе Li. Однако, по сравнению с сигналом F(1) в спектре соединения Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> эта полоса менее расширена и сдвинута. С целью отследить путь трансформаций в системе EuI<sub>2</sub> – Li(mbt<sup>F</sup>), был проведен мониторинг изменений в <sup>19</sup>F ЯМР спектрах смеси этих реагентов в растворе ДМЭ в различных соотношениях (рис. 2.29).



Рис. 2.29. <sup>19</sup>F ЯМР спектры смеси Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> в различных соотношениях (растворитель ДМЭ)

Легко увидеть, что пошаговая добавка  $EuI_2(THF)_2$  к растворенному в ДМЭ комплексу  $Li_2(mbt^F)_2(DME)_2$  не приводит к появлению спектра соединения  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$ , однако, приводит к постепенным изменениям в химическом сдвиге и ширине сигналов атомов F(1) и F(2). Эти данные могут свидетельствовать: (i) об образовании гибкой полиядерной системы Li-Eu или (ii) о существовании в растворе быстрого равновесия в ЯМР временной шкале. Спектр возбуждения ФЛ раствора **A** свидетельствует в пользу первого утверждения.

Необычная особенность раствора А была выявлена при попытке выделить из него составные продукты. Медленное (в течение нескольких часов) удаление растворителя

ДМЭ путем испарения при пониженном давлении при комнатной температуре приводит к образованию смеси кристаллических продуктов: стартовых нелюминесцентных кристаллов комплекса Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и ярко-люминесцирующих кристаллов исходного дийодида европия, в котором молекулы ТГФ заменены на ДМЭ – EuI2(DME)3 [102]. Продукты были установлены методами <sup>19</sup>F ЯМР и РСА. Обратное добавление ДМЭ к твердой смеси этих продуктов дает тот же самый раствор А, что указывает на обратимость реакции EuI<sub>2</sub> с Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>. Обратимый характер этого процесса также был подтвержден реакцией Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> с коммерчески доступным LiI в ДМЭ, которая протекает легко в тех же условиях, что и прямая реакция и дает тот же самый раствор А. Однако, когда растворитель (ДМЭ) удаляли быстро (10 мл приблизительно за 15 мин), то наблюдали образование желтого твердого порошкообразного продукта В. Элементный состав и ИК-спектр этого продукта соответствует смеси EuI<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> в соотношении 1:2. Тем не менее, ФЛ спектр вещества В значительно отличается от ФЛ спектра твердого EuI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> (рис. 2.30), а также спектр возбуждения соединения В сильно отличается от исходного  $EuI_2(THF)_2$  (рис. 2.30).



Рис. 2.30. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ твердых EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> и соединения В.

Методом РФА было выявлено, что соединение **В** является аморфным. В попытке получить вещество **В** в кристаллической форме, пригодной для PCA, был использован толуол в качестве растворителя. Однако, в толуоле вещество **В** разделилось на нелюминесцентный комплекс двухвалентного европия  $Eu(mbt^F)_2(DME)_2$ , растворенный в толуоле, и осадок координационного полимера [LiI(DME)]<sub>n</sub>, который был структурно охарактеризован (рис. 2.31).



Рис. 2.31. Фрагмент молекулярной цепочки (а) и фрагмент кристаллической упаковки вдоль осей кристалла а (b) комплекса [LiI(DME)]<sub>n</sub>.

Интересно отметить, что обратная замена толуола на ДМЭ в этой смеси вновь дает люминесцентный раствор **A**, как и в случае прямой реакции.

Реакция YbI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> с [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub> протекала по тому же пути, что и реакция с дийодидом европия и приводила к образованию чистого раствора **C**, но в этом случае раствор был окрашен в красный цвет и не проявлял люминесцентных свойств. Трансформации этого раствора при быстром и медленном испарении и замене ДМЭ на толуол, а также обратное замещение, были аналогичны процессам происходящим в аналогичных европиевых комплексах. Единственным отличием было отсутствие люминесценции раствора **C** и твердого вещества, образующегося при быстром удалении растворителя.

Приведенные выше данные ясно указывают на обратимость реакций дийодидов европия и иттербия с фторированным меркаптобензотиазолятом лития и протекают, повидимому, за счет образования промежуточного полиядерного комплекса состава  $[LnLi_2I_2(mbt^F)_2(DME)_n]$ , строение которого остается неясным. Для выяснения этого вопроса была исследована времяразрешенная ФЛ комплекса EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> в твердом состоянии и в растворе ТГФ (рис. 2.32). На времяразрешенном спектре наблюдается только одна широкая полоса при 440 (твердый) или 480 нм (раствор) соответственно. Время жизни ФЛ этих полос менее одной мкс, что попадает в типичный интервал времен *f-d* люминесценции Eu(II) [82, 103].



Рис. 2.32. Времяразрешенные ФЛ спектры EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> в растворе ТГФ (а) и в твердом состоянии (b) (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Однако, времяразрешенный спектр EuI<sub>2</sub> в среде ДМЭ содержит полосу короткоживущей эмиссии в области 400-500 нм (рис. 2.33), которая связана с менее интенсивной полосой в спектре ФЛ, полученного при непрерывном возбуждении и регистрации (стационарный спектр (рис. 2.28)) и более длительно живущая полоса с максимумом при 515 нм. Наблюдаемое различие, вероятнее всего, обусловлено

присутствием в растворе ДМЭ ионов Eu<sup>2+</sup> с различным координационным окружением и, как следствие, разными режимами возбуждения при регистрации времяразрешенных спектров.



Рис. 2.33. Времяразрешенный спектр ФЛ EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> в среде ДМЭ (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Времяразрешенный спектр раствора A содержит две хорошо разрешенные полосы (рис. 2.34) сходные с полосами на времяразрешенном спектре комплекса EuI<sub>2</sub> в среде ДМЭ.



Рис. 2.34. Времяразрешенный спектр ФЛ раствора A (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

При исследовании кинетики этой люминесценции в наносекундном масштабе было выявлено, что время жизни эмиссии с более короткой длиной волны намного меньше по сравнению с эмиссией с большей длиной волны. Эти данные подтверждают присутствие в растворе ДМЭ, как минимум, двух различных  $Eu^{2+}$  люминесцентных центров. Следует отметить, что время нарастания люминесценции полосы с максимумом при 510 нм точно соответствует времени затухания полосы с максимумом при 430 нм (рис. 2.35). Если принимать во внимание, тот факт, что обе эти полосы имеют одинаковый спектр возбуждения ФЛ, то таким образом, можно сделать вывод, что в этой системе происходит энергетический переход из возбужденного состояния иона  $Eu^{2+*}$  с коротким временем жизни возбужденного состояния к центру эмиссии с длительным временем затухания люминесценции.



Рис. 2.35. Нормализованный спектр кинетики ФЛ раствора **A** при выбранных длинах волн в наносекундном масштабе (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Возможность присутствия нескольких форм комплексов диойдида европия в среде ДМЭ была подтверждена в недавней работе [104], в которой описан способ образования биядерного комплекса Eu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(DME)<sub>4</sub> посредством диспропорционирования REuI в растворе ДМЭ. Принимая во внимание литературные данные, можно предположить, что при быстром удалении растворителя из раствора **A** образуются аналогичные биядерные фрагменты, имеющие яркую сине-зеленую люминесценцию с  $\lambda_{max}$  510 нм. Это

предположение косвенно подтверждается элементным составом продукта **B**, который соответствует формуле EuLi<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>4</sub>. Времяразрешенный спектр вещества **B** состоит только из одной полосы с длиной волны практически полностью соответствующей длинноволновой полосе на времяразрешенном спектре раствора **A** и EuI<sub>2</sub> в ДМЭ (рис. 2.36). Время жизни этой эмиссии является типичным для *f-d* люминесценции двухвалентного европия [82, 103].



Рис. 2.36. Времяразрешенный спектр ФЛ твердого вещества **В** (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

# 2.6 Люминесцентный термохромизм комплекса [Eu(DME)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

Как было показано в предыдущем разделе, 2-меркаптобензотиазолятный комплекс двухвалентного европия способен вступать в обратимые реакции с LiI с образованием продуктов, обладающих интенсивной люминесценцией. В развитие этого направления и в поиске новых эффективных фосфоров нами исследованы реакции с иодидом одновалентной меди, соединения которой также обладают люминесцентными свойствами [105]. Было установлено, что реакция CuI с Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> в среде ДМЭ приводит к образованию комплекса  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  (схема 2.9). Соединение было выделено с выходом 30% в виде светло-бежевого мелкокристаллического порошка, неустойчивого на воздухе. При попытке перекристаллизации из ДМЭ и ТГФ вещество разлагается на составляющие его монометаллические йодиды. Важно отметить, что для достижения максимального выхода целевого продукта в реакцию необходимо брать двукратный избыток комплекса Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>.

$$4 \operatorname{CuI} + \operatorname{Eu}(\operatorname{mbt}^{\mathrm{F}})_{2}(\operatorname{DME})_{2} \xrightarrow{\operatorname{DME}} [\operatorname{Eu}(\operatorname{DME})_{4}]^{2+} [\operatorname{Cu}_{2}\operatorname{I}_{4}]^{2-1}$$

Схема. 2.9. Синтез комплекса [Eu(DME)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Смешанный европий-медный йодид  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и РСА. Исследование эмиссионных свойств  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  показало, что соединение в кристаллическом состоянии обладает ярко выраженной люминесценцией, при этом спектр эмиссии зависит от температуры. При комнатной температуре комплекс демонстрирует яркую сине-зеленую  $\Phi \Pi$  ( $\lambda_{max} = 500$  нм), тогда как при температуре жидкого азота (T = 77 K) цвет свечения меняется на синий ( $\lambda_{max} = 445$  нм). Стационарные измерения  $\Phi \Pi$  комплекса выявили наличие люминесцентного термохромизма в диапазоне температур 180 – 250 K (рис. 2.37).



Рис. 2.37. Спектры стационарной ΦЛ [Eu(DME)4][Cu<sub>2</sub>I4] при различных температурах. (λ<sub>ex</sub> = 365 нм).

Комплекс [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> является первым примером люминесцентного термохромизма, проявляющегося в соединениях на основе двухвалентного европия. Как 93

известно, *f-d* люминесценция двухвалентного европия сильно зависит от лигандного окружения иона. Для того, чтобы найти возможные структурные изменения, которые могут являться причиной этого феномена, методом РСА нами были определена молекулярное строение комплекса  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  при 100 и 280 К. Смешенный европий-медный йодид  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  является ат-комплексом, состоящим из анионной–  $[Cu_2I_4]^{2-}$  и катионной –  $[Eu(DME)_4]^{2+}$  частей (рис. 2.38).



Рис. 2.38. Молекулярное строение [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> при 100 К.

Ион европия в  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  координирован четырьмя молекулами ДМЭ, что приводит к образованию EuO<sub>8</sub> координационного окружения со скошенной кубической геометрией. По сравнению с многочисленными примерами [105-117], анион в целевом комплексе в значительной степени является неплоским. Такая геометрия аниона наблюдается значительно реже [118-123]. Двугранный угол между плоскостями Cu(1)I(1)I(2)I(3) и Cu(2)I(2)I(3)I(4) составляет 38.07° при 100 К. Геометрические характеристики молекул и кристаллов вещества при изменении температуры со 100 до 280 К изменяются незначительно. Изменения длин связей Eu-O и углов O-Eu-O не превышают 0.04 Å и 2.8°. Двугранный угол между плоскостями Cu(1)I(1)I(2)I(3) и Cu(2)I(2)I (3)I(4) при более высокой температуре составляет 36.71°. Как следствие, расстояние между атомами меди в анионе Cu<sub>2</sub>I4<sup>2-</sup> становится немного больше при 280 К (2.653(4) Å), чем при температуре 100 К (2.617(2) Å). Внутримолекулярные контакты между катионной и анионной частями при 100 и 280 К одинаковы.

Важно отметить, что ранее не было получено соединений на основе двухвалентного европия, содержащих тетрайододикупратный дианион. В Кембриджской структурной базе [124] нами были найдены только соединения Cu<sub>2</sub>I4<sup>2-</sup> с щелочными [125] и щелочно-земельными металлами [118, 122], с комплексами меди [106-109, 119, 126-131], с органическими [110-114, 132] и элементоорганическими [115, 116, 120, 121, 133-136]

противоионами. Более того, на данный момент структурно охарактеризовано только одно соединение, содержащее Eu(II) и Cu(I) [137]. По-видимому, уникальная комбинация люминесцентных ионов европия и меди обуславливает необычные люминесцентные свойства комплекса [Eu(DME)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Так как РСА исследования не выявили значительного изменения в структуре комплекса при различных температурах, нами были проведены времяразрешенные исследования этого комплекса с целью выяснения природы люминесцентного термохромизма смешенного йодида  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$ . Времяразрешенные  $\Phi Л$ спектры, снятые при температурах 77, 213, 233, 253 и 293 К, представлены на рисунке 2.39. Как можно видеть из рисунка, на спектрах присутствуют две хорошо разрешенные демонстрирующие различную кинетику люминесценции полосы, при разных температурах. Так, полосы с максимумом ФЛ при 445 и 500 нм наблюдаются при 213, 233, 253 и 293 К, в то время как при 77 К разрешается только полоса 445 нм, а рядом с этой полосой находится еще одна узкая полоса с максимумом при 415 нм. Подобный низкотемпературный узкополосный спектр наблюдался ранее в монокристаллах Cul [138]. Вероятно, из-за исключительно короткого времени жизни возбужденного состояния эта узкая полоса не наблюдается в стационарном спектре ФЛ при 77 К.



Рис. 2.39. 3D времяразрешенный спектр ФЛ [Eu(DME)4][Cu<sub>2</sub>I4] при 77 (a), 213 (b), 233 (c), 253 (d) и 293 (d) К (λ<sub>ex</sub> = 355 нм, Nd:YAG лазер, длительность импульса ~5 нс).

Важно отметить, что форма спектра возбуждения ФЛ комплекса [Eu(DME)4][Cu2I4] одинакова для обеих полос при различных температурах (рис. 2.40).



Рис. 2.40. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ комплекса [Eu(DME)4][Cu<sub>2</sub>I4] при различных длинах волн эмиссии и температурах.

Таким образом, на основании анализа литературных данных и времяразрешенной  $\Phi Л$  спектроскопии можно заключить, что  $\Phi Л$  термохромизм в соединении  $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$  обусловлен эмиссией двух люминесценцентных центров. При низких температурах более интенсивно проявляется эмиссия с максимумом при 445 нм, вероятно, относящаяся к тетрайододикупратному центру. Тогда как эмиссия при 500 нм возрастающая при повышении температуры, относится к *f-d* люминесценции двухвалентного европия (рис. 2.41).

В растворе ДМЭ комплекс [Eu(DME)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> диссоциирует с выделением EuI<sub>2</sub> и медных кластеров. ФЛ спектр раствора содержит единственную полосу, относящуюся к люминесценции дийодида европия.



Рис. 2.41. Фотографии образца [Eu(DME)<sub>4</sub>][Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] в вакуумированной ампуле (а), под облучением 365 нм при 293 К (b), и 77 К (c); спектр ФЛ при 293 и 77 К.

Несмотря на сложности с отнесением полос ФЛ, значительные изменения в спектрах ФЛ смешенного йодида [Eu(DME)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> делают это соединение перспективным для использования в люминесцентной термометрии. Необходимо отметить, что большинство люминесцентных соединений демонстрируют некоторые изменения в интенсивности люминесценции, времени жизни или спектрах при различных температурах. Однако, только те из них, которые демонстрируют ясные и легко востребованными являются В этом детектируемые сигналы, приложении. Синтезированный нами комплекс [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> несомненно относится к таким соединениям. В этом случае соотношение интенсивностей ФЛ на длинах волн 445 и 500 нм (R = I445/I500) изменяется практически экспоненциально на два порядка в диапазоне температур 180 – 250 К. В то время как в диапазонах температур 77-180 и 250-293 К изменений не наблюдается. Относительная интенсивность S ( $S = (\partial R / \partial T) / R$ ) составляет около 5 %×К<sup>-1</sup> в диапазоне 190-245 К (рис. 2.42) и около 10 %×К<sup>-1</sup> в диапазоне 195-205 К.



Рис. 2.42. Температурная зависимость R и S для комплекса [Eu(DME)4][Cu2I4].

Принимая во внимание тот факт, что интенсивность ФЛ может быть легко зарегистрирована на флуориметре с доступными детекторами на основе кремния, комплекс [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> может быть применим в качестве рациометрического люминесцентного термометра с внутренней калибровкой для температурного диапазона 180 - 250 К. Необходимо отметить, что этот диапазон почти совпадает с интервалом 196–240 К, в котором аммиак находится в жидком состоянии при нормальном давлении. Следовательно, соединение [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> потенциально можно применять для контроля температуры в процессах с участием жидкого аммиака.

#### Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на приборах «Bruker-Vertex 70», «Prestige-21 Shimadzu». Образцы соединений готовили в атмосфере сухого азота в вазелиновом масле. С-, Н-, Nанализ выполнен на приборах «EuroVector EA 3000» и «ELEMENTAR vario EL cube». Содержание РЗЭ определялось методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F регистрировали на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvanceNEO 300, BrukerAvanceIII 400 с использованием гексафторбензола как внутреннего эталона. Рентгеноструктурный анализ соединений проведен на дифрактометрах Smart Apex (Bruker AXS), Rigaku OD Xcalibur E, Bruker D8 Quest. MALDI-TOF спектры регистрировали с использованием масс-спектрометра Bruker Microflex, оснащенного азотным лазером (337 нм) в режиме анионов (ННГУ). Фотолюминесиенцию растворов снимали на спектрометре Perkin Elmer Fluorescence LS-55 в диапазоне 400-800 нм. Люминесценцию твердых образцов возбуждали диодным лазером 405 нм, 100 мВт и регистрироввали спектрофлуориметрами OceanOptics USB2000 (видимый диапазон) и OceanOptics NIR512 (ближний ИК диапазон). Спектры поглощения снимали на УФспектрометре Perkin Elmer Lambda 25 с рабочим диапазоном от 200 до 1100 нм. Спектры электролюминесценции видимой области регистрировали с помощью флуориметра OceanOptics USB2000, калиброванного OceanOptics LS-1 CAL. на лампе **Времяразрешенные ФЛ** спектры были получены для твердых вакуумированных образцов в кварцевых трубках при облучении импульсным лазером Spectra-Physics Nd:YAG с длиной волны 355 нм и длительностью импульса 5 нс. Фотолюминесцентный сигнал был диспергирован с помощью спектрометра Acton-2300 и зарегистрирован фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H10330A-75 на основе InP/ InGaAs в ИК области 900-1600 нм и фотоэлектронным умножителем на основе Si в видимой области 400-800 нм (ИФМ РАН).

#### Конструирование модельных OLED - устройств

В работе использовали подложки из стекла, покрытого слоем ITO с сопротивлением 15 Ом/□. Стекло нарезали на куски размером 3.4×1.4 см. Для очистки подложки выдерживали в течение нескольких минут ультразвуковой ванне в деионизованной воде, далее в изопропиловом спирте. После очистки подложки высушивали и обрабатывали кислородной плазмой в течение 5 минут. Все комплексные соединения, функциональные органические слои и катод наносились на подложку методом термического напыления в высоком вакууме (10<sup>-5</sup> мбар) с раздельных терморезистивных испарителей.

# Рентгеноструктурные исследования на монокристалле [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

Данные РСА для [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> при 100 и 280 К были собраны с использованием дифрактометра Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор Мо-Ка излучение,  $\omega$ сканирование,  $\lambda = 0.71073$  Å). Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей проведено при помощи программы CrysAlisPro [139]. Программа SCALE3 ABSPACK использована для учета поглощения. Структуры решены при помощи dualметода и уточнены по Fhkl<sup>2</sup> с использованием програмного пакета SHELXTL [140, 141]. Все неводородные атомы уточнены анизотропно. Все водородные атомы посажены на рассчитаные положения и уточнены с использованием «модели наездника» (U<sub>iso</sub>(H) =  $1.5U_{eq}(C)$  для CH<sub>3</sub>-групп и U<sub>iso</sub>(H) =  $1.2U_{eq}(C)$  для CH<sub>3</sub>-групп и U<sub>iso</sub>(H) =  $1.2U_{eq}(C)$  для CH<sub>3</sub>-групп и U<sub>iso</sub>(H) =  $1.2U_{eq}(C)$  для CH<sub>2</sub>-групп).

#### Подготовка исходных веществ

Синтез комплексов проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка или в атмосфере аргонового главбокса ( $H_2O < 0.1$  ppm,  $O_2 < 1$  ppm). Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали согласно стандартным методикам [142-144]. Коммерческие продукты: концентрированную соляную кислоту, NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ln(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, P(Ph<sup>F</sup>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), ксантогенат калия, пентафторанилин, 1,10-фенантролин, KH, EuI<sub>2</sub>, YbI<sub>2</sub>, йодид лития и йодид одновалентной меди использовали без дополнительной очистки.

## Синтез соединений

## 1. Синтез 4,5,6,7-тетрафтор-1,3-бензотиазол-2(3H)-тиона (H(mbt<sup>F</sup>))

Синтез H(mbt<sup>F</sup>) проводили из пентафторанилина и ксантогената калия по методике, описанной в литературе. [145] Очистку соединения проводили методом возгонки в вакууме. Хранили под аргоном. Строение подтверждено методом ЯМР <sup>19</sup>F (ДМЭ) ( $\delta$  = - 142.5 м; -154.8 м; -159.7 т; -165 т), масс-спектрометрией MW=239 г/моль.

## 2. Синтез трис-(пентафтафторфенил)фосфиноксида

Трис-(пентафторфенил)фосфиноксид был синтезирован окислением трис-(пентафторфенил)фосфина перекисью водорода по методике, описанной в литературе [146].

## 3. Синтез нейтральных комплексов лантаноидов с mbt<sup>F</sup> лигандом

**Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>**. Смесь H(mbt<sup>F</sup>) (179.3 мг, 0.75 ммоль) и Gd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (159.6 мг, 0.25 ммоль) в растворе THF (10 мл), перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем растворитель и летучие продукты удаляли в вакууме. Твердый осадок промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме в течение 1 ч при 100 °C. Выделяли комплекс Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> в виде белого порошка с выходом 236.1 мг (93%). Элементный анализ: найдено C, 34.25; H, 1.54; N, 4.16; S, 18.98; Gd, 15.50 для  $C_{29}H_{16}N_3O_2F_{12}S_6Gd$ : рассчитано C, 34.28; H, 1.59; N, 4.14; S, 18.93; Gd, 15.48. ИК (вазелиновое масло, см<sup>-1</sup>): 1529 (ср), 1495 (ср), 1459 (с), 1376 (с), 1323 (ср), 1254 (ср), 1162 (сл), 1090 (ср), 1068 (ср), 868 (ср), 780 (сл), 721 (сл), 650 (ср), 530 (сл). Кристаллы Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> для PCA были получены перекристаллизацией из диэтилового эфира.

 $Nd(mbt^{F})_{3}(THF)_{2}$ . Соединение было синтезировано аналогично  $Gd(mbt^{F})_{3}(THF)_{2}$ . Из  $H(mbt^{F})$  (179.3 мг, 0.75 ммоль) и  $Nd[N(SiMe_{3})_{2}]_{3}$  (156.3 мг, 0.25 ммоль). Продукт выделен в виде светло-голубого порошка с выходом 238 мг (95%). Элементный анализ: найдено C, 34.76; H, 1.63; N, 4.18; S, 19.21; Nd, 14.40 для  $C_{29}H_{16}N_{3}O_{2}F_{12}S_{6}Nd$ : C, 34.73; H, 1.61; N, 4.19; S, 19.18; Nd, 14.38. ИК спектр  $Nd(mbt^{F})_{3}(THF)_{2}$  идентичен  $Gd(mbt^{F})_{3}(THF)_{2}$ .

**Tb(mbt<sub>F</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>**. Соединение было синтезировано аналогично  $Gd(mbt^F)_3(THF)_2$ . Из  $H(mbt^F)$  (179.3 мг, 0.75 ммоль) и Tb[N(SiMe\_3)\_2]\_3 (160 мг, 0.25 ммоль) выделяли комплекс Tb(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2 в виде белого порошка с выходом 234 мг (92%). Элементный анализ: найдено C, 34.20; H, 1.58; N, 4.17; S, 18.91; Tb, 15.58 для  $C_{29}H_{16}N_3O_2F_{12}S_6Tb$ : C, 34.23; H, 1.58; N, 4.13; S, 18.90; Tb, 15.62. ИК спектр Tb(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2 идентичен Gd(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2.

**Dy(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>**. Соединение было синтезировано аналогично  $Gd(mbt<sup>F</sup>)_3(THF)_2$ . Из H(mbt<sup>F</sup>) (179.3 мг, 0.75 ммоль) и Dy[N(SiMe\_3)\_2]\_3 (160.9 мг, 0.25 ммоль) выделяли комплекс Dy(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2 в виде белого порошка с выходом 240 мг (94%). Элементный анализ: найдено C, 34.13; H, 1.57; N, 4.10; S, 18.86; Dy, 15.94 для  $C_{29}H_{16}N_3O_2F_{12}S_6Dy$ : C, 34.11; H, 1.58; N, 4.11; S, 18.83; Dy, 15.91. ИК спектр Dy(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2 идентичен Gd(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2.

 $Er(mbt^F)_3(THF)_2$ . Соединение было синтезировано аналогично  $Gd(mbt^F)_3(THF)_2$ . Из  $H(mbt^F)$  (179.3 мг, 0.75 ммоль) и  $Er[N(SiMe_3)_2]_3$  (162.1 мг, 0.25 ммоль) комплекс Er выделяли в виде бледно-розового порошка с выходом 235.9 мг (92%). Элементный анализ:

найдено С, 33.93; H, 1.56; N, 4.12; S, 18.76; Er, 16.33 для C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F<sub>12</sub>S<sub>6</sub>Er: C, 33.95; H, 1.57; N, 4.10; S, 18.75; Er, 16.30. ИК спектр Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> идентичен Gd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>.

**Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>**. Соединение было синтезировано аналогично  $Gd(mbt<sup>F</sup>)_3(THF)_2$ . Из H(mbt<sup>F</sup>) (179.3 мг, 0.75 ммоль) и Yb[N(SiMe\_3)\_2]\_3 (163.5 мг, 0.25 ммоль) комплекс Yb(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2 выделяли в виде порошка желтого цвета с выходом 245 мг (95%). Элементный анализ: найдено C, 33.78; H, 1.58; N, 4.06; S, 18.67; Yb, 16.79 для C29H16N3O2F12S6Yb: C, 33.76; H, 1.56; N, 4.07; S, 18.64; Yb, 16.77. ИК спектр Yb(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2 идентичен Gd(mbt<sup>F</sup>)\_3(THF)\_2.

#### 4. Синтез комплексов лантаноидов с 1,10-фенантролином

**Tb(mbt<sup>F</sup>)3(phen)**. Смесь 1, 10-фенантролина (1,10-phen) (90.1 мг, 0.5 ммоль) и  $Tb(mbt^{F})_{3}(THF)_{2}$  (531 мг, 0.5 ммоль) в растворе ДМЭ (10 мл), перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем растворитель и летучие продукты удаляли в вакууме. Твердый осадок промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме в течение 1 ч при 100 °C. Выделяли комплекс Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(phen) в виде бесцветных кристаллов с выходом 406,6 мг (74%). Элементный анализ: найдено C, 39.36; H, 1.58; N, 6.33; S, 17.52; Tb, 14.43 для  $C_{36}H_{17}F_{12}N_5S_6$ Tb: рассчитано C, 39.35; H, 1.56; N, 6.37; S, 17.51; Tb, 14.46.

**Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(phen)**. Синтез проводили аналогично Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(phen). Из 1,10-phen (90.1 мг, 0.5 ммоль) и Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (535 мг, 0.5 ммоль). Выделяли комплекс Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>phen в виде светло-розовых кристаллов с выходом 448 мг (81%). Элементный анализ: найдено С, 39.03; H, 1.56; N, 6.35; S, 17.39 Er, 15.13; для  $C_{36}H_{17}F_{12}N_5S_6Er$ : рассчитано С, 39.05; H, 1.55; N, 6.33; S, 17.37 Er, 15.11.

**Tb**<sub>2</sub>(**mbt**<sup>F</sup>)<sub>4</sub>(**OH**)<sub>2</sub>(**phen**)<sub>2</sub>. Смесь моногидрата 1,10-фенантролина (99 мг, 0.5 ммоль) и Tb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (531 мг, 0.5 ммоль) в растворе ДМЭ (10 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем растворитель и летучие продукты удалили в вакууме. Твердый осадок промыли гексаном (10 мл) и сушили в вакууме в течение 1 ч при комнатной температуре. Выделили комплекс в виде бесцветных кристаллов с выходом 369 мг (85%). Элементный анализ: найдено С, 37.53; H, 1.08; N, 6.71; S, 15.40; Tb, 19.07; для C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>4</sub>Tb: рассчитано С, 37.51; H, 1.09; F, 18.26; N, 6.73; O, 1.92; S, 15.41; Tb, 19.09. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выделяли из реакционной смеси и не подвергали высушиванию в вакууме.

#### 5. Синтез ат-комплексов лантаноидов с перфторированными лигандами

[Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]-[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Смесь H(mbt<sup>F</sup>) (239 мг, 1 ммоль), Sm[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (157.8 мг, 0.25 ммоль) и NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45.8 мг, 0.25 ммоль) в растворе ДМЭ (10 мл), перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем растворитель и летучие продукты удаляли в вакууме. Твердый осадок промывали гексаном (10мл) и сушили в вакууме в течение 1 часа при 100 °C. Выделяли комплекс Sm в виде бледно-желтых кристаллов с выходом 317.2 мг (91%). Элементный анализ: найдено C, 34.45; H, 2.15; N, 4.03; S, 18.39 для C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>16</sub>S<sub>8</sub>NaSm: рассчитано C, 34.40; H, 2.17; N, 4.01; S, 18.37. ИК (Вазелиновое масло, см<sup>-1</sup>): 1529 (ср), 1495 (ср), 1459 (с), 1376 (с), 1323 (ср), 1254 (ср), 1162 (сл), 1090 (ср), 1068 (ср), 868 (ср), 780 (сл), 721 (сл), 650 (ср), 530 (сл).

 $[Nd(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ . Синтез проводили аналогично  $[Sm(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ . Из  $H(mbt^{F})$  (239 мг, 1 ммоль),  $Nd[N(SiMe_{3})_{2}]_{3}$  (156.4 мг, 0.25 ммоль) и  $NaN(SiMe_{3})_{2}$  (45.8 мг, 0.25 ммоль). Выделяли комплекс Nd в виде голубых кристаллов с выходом 302.2 мг (87%). Элементный анализ: найдено C, 34.5; H, 2.15; N, 4.05; S, 18.49 for C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>16</sub>S<sub>8</sub>NaNd: рассчитано C, 34.55; H, 2.17; N, 4.03; S, 18.45. ИК спектр комплекса идентичен  $[Sm(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ .

[**Tb**(**mbt**<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[**Na**(**DME**)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Синтез проводили аналогично [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Из (H(mbt<sup>F</sup>)) (239 мг, 1 ммоль), Tb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (160 мг, 0.25 ммоль) и NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45.8 мг, 0.25 ммоль). Выделяли комплекс Tb в виде белых кристаллов с выходом 298 мг (85%). Элементный анализ: найдено C, 34.22; H, 2.15; N, 4.01; S, 18.29 для C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>16</sub>S<sub>8</sub>NaTb: рассчитано C, 34.19; H, 2.15; N, 3.99; S, 18.26 ИК спектр комплекса идентичен [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

 $[Er(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ . Синтез проводили аналогично  $[Sm(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ . Из (H(mbt<sup>F</sup>)) (239 мг, 1 ммоль), Er[N(SiMe\_{3})\_{2}]\_{3} (162 мг, 0.25 ммоль) и NaN(SiMe\_{3})\_{2} (45.8 мг, 0.25 ммоль). Выделяли комплекс Ег в виде розовых кристаллов с выходом 328.4 мг (93%). Элементный анализ: найдено С, 34.03; H, 2.15; N, 4.00; S, 18.19 для C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>16</sub>S<sub>8</sub>NaEr: рассчитано С, 33.99; H, 2.14; N, 3.96; S, 18.15. ИК спектр комплекса идентичен  $[Sm(mbt^{F})_{4}]^{-}[Na(DME)_{3}]^{+}$ .

[**Yb(mbt**<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[**Na(DME**)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Синтез проводили аналогично [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Из (H(mbt<sup>F</sup>)) (239 мг, 1 ммоль), Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (163.56 мг, 0.25 ммоль) и NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45.8 мг, 0.25 ммоль). Выделяли комплекс Yb в виде вязкой желтой жидкости с выходом 305 мг (86%). Элементный анализ: найдено C, 33.84; H, 2.15; N, 3.95; S, 18.09 для C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>16</sub>S<sub>8</sub>NaYb: рассчитано C, 33.85; H, 2.13; N, 3.95; S, 18.07. ИК спектр комплекса идентичен [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

[**Yb(mbt**<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[**Li(DME**)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Синтез проводили аналогично [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Из (H(mbt<sup>F</sup>)) (239 мг, 1 ммоль), Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (163.56 мг, 0.25 ммоль) и LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (41.8 мг, 0.25 ммоль). Выделяли комплекс Yb в виде желтых кристаллов с выходом 302 мг (92%). Элементный анализ: найдено C, 34.25; H, 2.14; N, 4.01; S, 18.24 для C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sub>16</sub>S<sub>8</sub>LiYb: рассчитано C, 34.24; H, 2.15; N, 3.99; S, 18.28. ИК спектр комплекса идентичен [Sm(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[Na(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

# 6. Синтез комплексов лантаноидов с перфторированными 2меркаптобензотиазолятными и трифенилфосфиноксидными лигандами

**Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub>.** Раствор Nd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (84 мг, 0.134 ммоль) в толуоле (5 мл) приливали к порошку H(mbt<sup>F</sup>) (96 мг, 0.402 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем летучие продукты удаляли при пониженном давлении и голубоватый остаток сушили в вакууме при 70 °C в течении 1 часа. К полученному голубому порошку приливали раствор TPPO<sup>F</sup> (146.84 мг, 0.268 ммоль) в толуоле (5 мл) и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения голубого порошкообразного продукта (~ 30 минут). Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и твердый остаток промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме в течение 1 часа при 70 °C. Выделяли комплекс Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> в виде бледно-голубого порошка с выходом 93 % (242.92 мг). Элементный анализ: найдено C, 35.03; N, 2.16; Nd, 7.39; S, 9.85, рассчитано C, 35.02; N, 2.15; Nd, 7.38; S, 9.84.

**Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub>.** Синтез проводили по аналогичной Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> реакции из H(mbt<sup>F</sup>) (84.2 мг, 0.352 ммоль), Er[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (76.1 мг, 0.117 ммоль) и TPPO<sup>F</sup> (128.27 мг, 0.234 ммоль). Комплекс Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> был выделен в виде порошка персикового цвета с выходом 96 % (221.27 мг). Элементный анализ: найдено C, 34.62; Er, 8.47; N, 2.13; S, 9.72, рассчитано C, 34.61; Er, 8.46; N, 2.12; S, 9.73.

**Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub>.** Синтез проводили по аналогичной Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> реакции из H(mbt<sup>F</sup>) (111 мг, 0.462 ммоль), Yb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (101 мг, 0.154 ммоль) и TPPO<sup>F</sup> (168.83 мг, 0.308 ммоль). Комплекс Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> был выделен в виде желтого порошка с выходом 95 % (255.05 мг). Элементный анализ: найдено C, 34.52; N, 2.13; S, 9.71; Yb, 8.73, рассчитано C, 34.51; N, 2.12; S, 9.70; Yb, 8.72.

# 7. Синтез двухвалентных комплексов лантаноидов и комплекса лития с перфторированным 2-меркаптобензотиазолятным лигандом

**Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>**. Раствор H(mbt<sup>F</sup>) (100 мг, 0.42 ммоль) в ДМЭ (10 мл) по каплям добавляли к перемешивающейся суспензии KH (18 мг, 0.45 ммоль) в 5 мл ДМЭ при 0 °С и оставляли на 10 мин. Затем смесь нагревали до комнатной температуры, отфильтровывали и добавляли к суспензии EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (115.5 мг, 0.21 ммоль) в 5 мл ДМЭ. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем отфильтровывали осадок KI (75 мг, 99 %) и получали прозрачный желтоватый раствор, из которого был выделен продукт Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> в виде желтых кристаллов с выходом 85 % (119 мг). Элементный анализ: найдено C, 32.73; H, 2.5; N, 3.43; S, 15.82. рассчитано для  $C_{22}H_{20}EuF_8N_2O_4S_4$ : C, 32.68; H, 2.49; N, 3.46; S, 15.86. ИК (Вазелиновое масло, см<sup>-1</sup>): 1640 (с), 1606 (с), 1501 (с), 1398 (ср), 1354 (с), 1296 (ср), 1279 (сл), 1268 (ср), 1254 (сл), 1209 (сл) 1190 (с), 1118 (ср), 1101 (ср), 1032 (с), 871 (с), 852 (с), 779 (с), 752 (сл), 724 (с), 650 (с), 549 (ср), 530 (с). <sup>19</sup>F ЯМР (376.5 мГц, ДМЭ, 293 K): –140.0 (широкая с, 1F, C(4)F), –143.9 (широкая с, 1F, C(7)F), –160.4 (широкая с, 1F, C(5)F), –166.0 (широкая с, 1F, C(6)F).

**Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>**. Синтез проводили по реакции аналогичной Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2 ИЗ</sub> YbI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (120 мг, 0.21 ммоль), KH (18 мг, 0.45 ммоль) и H(mbt<sup>F</sup>) (100 мг, 0.42 ммоль). Kомплекс Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> был выделен в виде красных игольчатых кристаллов с выходом 87 % (151.6 мг). Элементный анализ: найдено C, 31.72; H, 2.51; N, 3.33; S, 15.45. рассчитано для  $C_{22}H_{20}$ YbF<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 31.85; H, 2.43; N, 3.38; S, 15.46. ИК спектр комплекса Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> идентичен Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>. <sup>19</sup>F ЯМР (376.5 мГц, ДМЭ, 293 K): -141.8 (широкая м, 1F, C(7)F), -152.2 (широкая м, 1F, C(4)F), -163.1 (широкая м, 1F, C(5)F), -168.2 (широкая м, 1F, C(6)F).

[Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub>. Смесь H(mbt<sup>F</sup>) (100 мг, 0.42 ммоль) и LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (70 мг, 0.42 ммоль) в растворе ДМЭ (10 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут.

Растворитель и летучие продукты медленно удаляли при пониженном давлении, при этом наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые промывали гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре. Комплекс [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub> был выделен с выходом 97 % (136.6 мг). Элементный анализ: найдено C, 39.45; H, 3.05; N, 4.16; S, 19.13, рассчитано для  $C_{22}H_{20}F_8Li_2N_2O_4S_4$ : C, 39.41; H, 3.01; N, 4.18; S, 19.13. ИК (Вазелиновое масло, см<sup>-1</sup>): 1640 (c), 1606 (c), 1501 (c), 1398 (cp), 1354 (c), 1296 (cp), 1279 (сл), 1268 (ср), 1254 (ср), 1209 (ср) 1190 (с), 1118 (ср), 1101 (ср), 1032 (с), 985(с), 871 (с), 852 (с), 779 (с), 752 (сл), 724 (с), 650 (с), 616 (с), 569 (ср), 549 (ср), 530 (с). <sup>19</sup>F ЯМР (376.5 мГц, ДМЭ, 293 К): –142.14, 142.15 (оба дд, оба 1F, J = 12.9; J = 22.3, C(7)F), –155.0–155.2 (м, 2F, C(4)F), –165.20, –165.21 (оба т, оба 1F, J = 19.9, C(5)F), –170.9–171.1 (м, 2F, C(6)F).

## Реакция EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> c [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub>.

(a) Раствор [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub> (136 мг, 0.2 ммоль) в ДМЭ (10 мл) добавляли к сухому порошку EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (110 мг, 0.2 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут до полного растворения EuI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, наблюдали образование желтоватого раствора (раствор A). <sup>19</sup>F ЯМР (376.5 мГц, ДМЭ, 293 К): -132.0 (очень широкая с, 1F, C(4)F), -144.4 (широкая с, 1F, C(7)F), -159.9 (широкая с, 1F, C(5)F), -165.8 (широкая с, 1F, C(6)F). <sup>7</sup>Li ЯМР (155.5 мГц, ДМЭ, 293 К): 3.7 (широкая с, 1Li). Растворитель и летучие продукты медленно удаляли (~7 ч) при комнатной температуре и пониженном давлении и получали смесь кристаллических продуктов. Смесь промывали толуолом (2 × 10 мл) и полученный желтоватый кристаллический продукт Eul<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> сушили в вакууме. Комплекс EuI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> был выделен с выходом 88 % (119 мг), охарактеризован методами элементного и рентгеноструктурного анализов, ФЛ и ИК спектроскопией. Из раствора толуола, полученного после промывания смеси кристаллических продуктов, удаляли растворитель при пониженном давлении и наблюдали образование бесцветных кристаллов [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub> с выходом 97 % (132 мг), строение которых было подтверждено методами <sup>19</sup> F ЯМР спектроскопии и данными PCA.

(b) Из раствора **A**, полученного из  $[Li(mbt^F)(DME)]_2$  (136.6 мг, 0.2 ммоль) и  $EuI_2(THF)_2$  в ДМЭ (10 мл), быстро удаляли растворитель (~ 10 мин) при комнатной температуре и сушили в вакууме при 60 °C в течение 30 минут, наблюдали образование аморфного бледно-желтого твердого продукта **B**. Элементный анализ: найдено C, 28.06; H, 3.16; N,

2.23; S, 10.24; I, 20.18. рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>EuF<sub>8</sub>I<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>: C, 28.68; H, 3.21; N, 2.23; S, 10.21; I, 20.20. ИК спектр продукта В идентичен [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub>. Растворение продукта В в ДМЭ приводило к образованию исходного раствора А.

К 108 мг продукта **В** добавляли 2 мл толуола, затем перемешивали при 0 °С в течение 30 мин и наблюдали образование бесцветного кристаллического осадка. Полученный продукт отделяли от раствора центрифугированием и декантацией, промывали толуолом и сушили в вакууме. [LiI(DME)]<sub>n</sub> был выделен с выходом 80 % (36 мг). Элементный анализ: найдено C, 21.51; H, 4.49; I, 56.6. рассчитано для C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>ILiO<sub>2</sub>: C, 21.45; H, 4.50; I, 56.66. Из раствор толуола, оставшегося после выделения из него соединения [LiI(DME)]<sub>n</sub>, удаляли растворитель в вакууме и выделяли исходный комплекс Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> с выходом 92 % (149 мг), строение которого было подтверждено методами PCA и элементного анализа, ИК спектроскопией.

# Реакция YbI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> с [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub>.

Смесь YbI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (114 мг, 0.2 ммоль) и [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub> в 10 мл ДМЭ перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут до полного растворения YbI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, при этом наблюдали образование красного раствора **C**. 19F ЯМР спектр раствора **C** идентичен Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>. Быстрое удаление растворителя из раствора **C** приводило к образованию нелюминесцентного твердого продукта красного цвета (продукт **D**). Элементный анализ продукта **D**: найдено C, 28.22; H, 3.17; N, 2.20; S, 10.05; I, 19.90. рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>YbF<sub>8</sub>I<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>: C, 28.20; H, 3.16; N, 2.19; S, 10.03; I, 19.86. ИК спектр продукта **D** идентичен [Li(mbt<sup>F</sup>)(DME)]<sub>2</sub>. Растворение продукта **D** в ДМЭ приводило к образованию исходного раствора C. Добавление толуола к продукту **D** при 0 °C приводило к выделению осадка [LiI(DME)]<sub>n</sub> с выходом 73 % и образованию красного раствора, из которого был выделен комплекс Yb(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> с выходом 71 %.

# 8. Синтез смешенного европий-медного йодида $[Eu(DME)_4]^{2+}[Cu_2I_4]^{2-}$

К CuI (95.2 мг, 0.5 ммоль) в 10 мл колбе добавляли Eu(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (202.1 мг, 0.25 ммоль) в 3 мл сухого ДМЭ. Смесь помешали в ультразвуковую ванну на 10 мин, затем нагревали до 90 °C в течение 1 часа и оставляли при комнатной температуре на 10 часов. Образованный кристаллический осадок [Eu(DME)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> промывали холодным ДМЭ

и сушили в вакууме. Продукт [Eu(DME)4]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I4]<sup>2-</sup> был выделен с выходом 30 % (86 мг). ИК спектр (Вазелиновое масло, см<sup>-1</sup>) С-О (ДМЭ) – 1055 см<sup>-1</sup> (с). Элементный анализ: найдено Eu, 13.27; С, 16.73; Н, 3.5; рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>EuO<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>I4: Eu, 13.25; С, 16.75; Н, 3.51.
## выводы

- Синтезированы комплексы лантаноидов с перфторированными 2меркаптобензотиазолятными лигандами состава Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, (Ln =Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Yb), установлено их строение и ФЛ характеристики. Найдено, что mbt<sup>F</sup> лиганд способен сенсибилизировать металл-центрированную ФЛ лантаноидов; установлена энергия триплетного уровня mbt<sup>F</sup> лиганда - 21500 см<sup>-1</sup>.
- 2. Синтезированы гетеролигандные комплексы лантаноидов Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(phen), (Ln = Tb, Er) содержащие анионные mbt<sup>F</sup> и нейтральные 1,10-фенантролиновые лиганды; молекулярное строение соединений установлено методом PCA. Комплексы демонстрируют металл-центрированную эмиссию в видимом (Tb) и ИК (Er) диапазонах. На основе этих комплексов сконструированы модельные OLED-устройства, демонстрирующие ЭЛ умеренной интенсивности.
- 3. Синтезированы органолантаноидные комплексы ат-типа [(Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>[(M(DME)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (M = Li, Na; Ln = Nd, Sm, Tb, Er, Yb), установлено их молекулярное строение. Комплексы Nd, Sm, Er и Yb обнаруживают интенсивную и продолжительную металл-центрированную ИК люминесценцию за счет экранирования иона лантаноида от C-H связей mbt<sup>F</sup> лигандами.
- 4. Синтезированы не содержащие С-Н связей комплексы лантаноидов состава Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> (Ln = Nd, Er, Yb; TPPO<sup>F</sup> = перфторированный трифенилфосфин оксид). Установлено, что комплексы Nd(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> и Er(mbt<sup>F</sup>)<sub>3</sub>(TPPO<sup>F</sup>)<sub>2</sub> обладают интенсивной и близкой к рекордной продолжительностью ИК люминесценции.
- 5. Синтезированы комплексы двухвалентных европия и иттербия Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (Ln = Eu, Yb). Найдено, что реакция LnI<sub>2</sub> (Ln = Eu, Yb) с K(mbt<sup>F</sup>) независимо от условий приводит к образованию нелюминесцентных комплексов Ln(mbt<sup>F</sup>)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (Ln = Eu, Yb), в то время как в реакции с Li(mbt<sup>F</sup>) наблюдаемые превращения и состав продуктов определяются природой растворителя.
- 6. Синтезирован новый европий-медный комплекс ат-типа [Eu(DME)₄]<sup>2+</sup>[Cu<sub>2</sub>I₄]<sup>2-</sup>, обнаруживший интенсивную и термически зависимую ФЛ в диапазоне пониженных температур (190-245 K); высокое значение относительной чувствительности (более 5 %·K<sup>-1</sup>) позволяет рекомендовать его в качестве функционального материала для создания люминесцентного термометра.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ФЛ	Фотолюминесценция
ΤΓΦ (THF)	Тетрагидрофуран
ИК	Инфракрасный
УФ	Ультрафиолетовый
OLED	Organic light emitting diod(органический светоизлучающий диод)
H(mbt <sup>F</sup> )	4,5,6,7-тетрафтор-2(3 <i>H</i> ) – бензотиазолтион (перфторированный 2- меркаптобензотиазол).
Phen(1,10-phen)	1,10 - фенантролин
TPPO <sup>F</sup>	Перфторированный трифенилфосфин оксид
ДМЭ (DME)	диметоксиэтан
РСА	Рентгеноструктурный анализ
Ср	Циклопентадиенил
Ру	пиридин
ІТО	Окисид индия, допированный оловом
TPD	N,N`-бис(3-метилфенил)-N,N`-дифенилбензидин
Et <sub>2</sub> O	Диэтиловый эфир
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer (перенос заряда с лиганда на металл)
H(mbt)	2-меркаптобензотиазол
H(obt)	2-гидроксобензотиазол
H(SON)	2-(2`-бензотиазолил)фенол
H(SSN)	2-(2`-бензотиазолил)тиофенол
H(SeSN)	2-(2`-бензотиазолил)селенофенол
H(NpSON)	3-(2`-бензотиазолил)нафталин-2-ол
H(SON <sup>F</sup> )	перфтор-2-(2`-бензотиазолил)фенол
H(btQ)	(2-бензотиазол)-8-гидроксихинолин

SiMe <sub>2</sub> (H(NPbt)) <sub>2</sub>	<i>N</i> , <i>N</i> `-бис(2,2`-(бензотиазоллил)фенил)-1,1`-диметилсиландиамин
СВР	4,4`-бис(N-карбазолил)-1,1`-бифенил
CuPc	фталоцианин меди
NPD	N,N`-бис(нафталин-1-ил)-N,N`-бис(фенил)бензидин
2-TNATA	4,4`,4``-трис[2-нафтил(фенил)амино]трифениламин
ЗТРУМВ	трис(2,4,6-триметил-3-(пиридин-3-ил)фенил)боран
BATH	4,7-дифенил-1,10-фенантролин
ЭЛ(EL)	Электролюминесценция
Q	8-оксихинолин
hfac	гексафторацетилацетонат
F-tpip	Перфторированный имидодифосфонатный лиганд
ВЗМО	Высшая занятая молекулярная орбиталь
НСМО	Низшая свободная молекулярная орбиталь
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

Результаты исследования Силантьевой Л. И. по теме диссертации опубликованы в статьях [147-152].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Malik A. U. Studies on the complexes of rare earths with 2-mercaptobenzthiazole / A. U. Malik, F. R. Rahmani // Z inorg, nucl. Chem. – 1975. - V. 37. – P. 1552-1553.
- Zhang L.-X. Synthesis and characterization of biscyclopentadienyllanthanide benzothiazole-2-thiolates. X-ray crystal structures of Cp<sub>2</sub>Ln(SBT)(THF) (Ln=Yb, Dy) / L.-X. Zhang, X.-G. Zhou, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, X.-Y. Huang // Polyhedron. – 1999. – V.18. – P. 1533–1537.
- Katkova M.A. Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: Molecular structure of Ln(mbt)<sub>3</sub> (Ln = Eu, Er) / M.A. Katkova, A. V. Borisov, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. S. Averyushkin, A. G. Vitukhnovsky, M. N. Bochkarev // Inorganica Chimica Acta. – 2006. – V. 359. – P. 4289–4296.
- Roger M. Homoleptic 2-Mercapto Benzothiazolate Uranium and Lanthanide Complexes / M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Ephritikhine // Inorg. Chem. – 2008. – V.47. – P. 3863-3868.
- Katkova M.A. 2-Mercaptobenzothiazolate complexes of rare earth metals and their electroluminescent properties / M. A. Katkova, V. A. Ilichev, A. N. Konev, I. I. Pestova, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // Organic Electronics. – 2009. - V.10. – P. 623–630.
- Ilichev V. A. Luminescent properties of 2-mercaptobenzothiazolates of trivalent lanthanides / V. A. Ilichev, A. P. Pushkarev, R. V. Rumyantcev, A. N. Yablonskiy, T. V. Balashova, G. K. Fukin, D. F. Grishin, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2015. - V.17. - P. 11000 - 11005.
- Maleev A. A. Monophthalocyanine complexes of samarium and terbium with axial ligands: synthesis, structure and optoelectronic properties / A. A. Maleev, A. P. Pushkarev, V. A. Ilichev, M. A. Lopatin, M. A. Samsonov, G. K. Fukin, G. L. Pakhomov, V. V. Travkin, I. D. Grishin, M. N. Bochkarev // Journal of Rare Earths. 2014. -V. 32. № 12. P. 1101 1108.

- Zhang J. Substituent Effects on Isocyanate Insertion into a Lanthanide-Sulfur Bond. Unexpected Construction of a Coordinated Thiazolate Ring / J. Zhang, L. Ma, R. Cai, L. Weng, X. Zhou // Organometallics. – 2005. – V.24. – P.738 – 742.
- Zhang J. Unusual modification methods for the ureido ligand of lanthanocene derivatives
   / J. Zhang, R. Cai, L. Weng, X. Zhou // Dalton Trans. 2006. P. 1168 1173.
- Balashova T.V. Lanthanide phenolates with heterocyclic substituents. Synthesis, structure and luminescent properties / T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, V. A. Ilichev, M. A. Lopatin, M. A. Katkova, E. V. Baranov, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // Polyhedron. 2013. V. 50. P.112-120.
- Ilichev V. A. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb / V. Ilichev, A. V. Rozhkov, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, I. D. Grishin, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, E. I. Maltsev, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // Dalton Trans. 2017. V. 46. P.3041 3050.
- 12. Burin M. E. ate Complexes of Lanthanides with Aryloxide Ligands: Synthesis, Structures, and Luminescence Properties / M. E. Burin, T. V. Balashova, D. L. Vorozhtsov, A. P. Pushkarev, M. A. Samsonov, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2013. – V.39. - № 9. – P.667 – 679.
- Balashova T. V. Lanthanide complexes with oxygen bridges as models for potential upconversion materials / T. V. Balashova, V. A. Ilichev, I. D. Grishin, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // Inorganica Chimica Acta. – 2018. – V. 483. – P. 379 – 385.
- 14. Ilichev V. A. Cerium(III) complexes with azolyl-substituted thiophenolate ligands: synthesis, structure and red luminescence / V. A. Ilichev, L. I. Silantyeva, I. D. Grishin, A. V. Rozhkov, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 24110 24116
- Ilichev V. A. Synthesis, structure, and luminescence properties of sodium and ytterbium complexes with 2-(benzothiazol-2-yl)selenophenolate ligands / V. A. Ilichev, T. V. Balashova, S. K. Polyakova, A. F. Rogozhin, D. S. Kolybalov, D. A. Bashirov, S. N.

Konchenko, A. N. Yablonskiy, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – V. 71. - № 2. – P. 298 – 305.

- Balashova T. V. Heteroleptic 3-(2-benzothiazol-2-yl)-2-naphtholates of rare earth metals: Features of synthesis and structure / T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, I. D. Grishin, M. N. Bochkarev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – V. 777. – P. 42 – 49.
- Burin M. E. Synthesis and luminescent properties of 3-(2-benzoxazol-2-yl)- and 3-(2-benzothiazol-2-yl)-2-naphtholates of some non-transition and rare earth metals / M. E. Burina, D. M. Kuzyaev, M. A. Lopatin, A. P. Pushkarev, V. A. Ilichev, D. L. Vorozhtsov, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, E. I. Maltsev, M. N. Bochkarev // Synthetic Metals. 2013. V. 164. P. 55 59.
- Пушкарев А.П. Замещенные нафтоляты лантаноидов: гиперэмиссия ионов иттербия / А. П. Пушкарев, В. А. Ильичев, Т. В. Балашова, Д. Л. Ворожцов, М. Е. Бурин, Д. М. Кузяев, Г. К. Фукин, Б. А. Андреев, Д. И. Крыжков, А. Н. Яблонский, М. Н. Бочкарев // Изв. АН. Сер. Хим. – 2013. – Т.62. - № 2. – С. 395—400.
- Pushkarev A.P. Synthesis and luminescent properties of heteroleptic benzothiazolyl– naphtholates of ytterbium / A. P. Pushkarev, V. A. Ilichev, T. V. Balashova, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // Synthetic Metals. – 2015. – V. 203. – P. 117 – 121.
- 20. Балашова Т.В. Особенности люминесценции (бензоксазолил)фенолятных и (бензотиазолил)нафтолятных гетерометаллических комплексов Zn, Sc, Nd, Sm, Er и Yb / T. B. Балашова, А. П. Пушкарев, В. А. Ильичев, И. Д. Гришин, Д. В. Говорова, М. Н. Бочкарев // Изв. АН. Сер. Хим. – 2016. – № 7. – С. 1739.
- Balashova T. V. Features of the Molecular Structure and Luminescence of Rare-Earth Metal Complexes with Perfluorinated (Benzothiazolyl)phenolate Ligands / T. V. Balashova, M. E. Burin, V. A. Ilichev, A. A. Starikova, A. V. Marugin, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // Molecules. – 2019. – V. 24. – P. 2376 – 2391.

- 22. Wang H. S. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of sandglass Dy<sup>III</sup>9 and irregular tetrahedron Dy<sup>III</sup>4 complexes / H.-S. Wang, Q.-Q. Long, C.-L. Yin, Z.-W. Xu, Z.-Q. Pan // Polyhedron. 2018. V. 141. P. 69 76.
- 23. Shen H.-Y. Luminescence, magnetocaloric effect and single-molecule magnet behavior in lanthanide complexes based on a tridentate ligand derived from 8-hydroxyquinoline / H.-Y. Shen, W.-M. Wang, Y.-X. Bi, H.-L. Gao, S. Liu, J.-Z. Cui // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18893 18901.
- 24. Mironova O.A. Synthesis and photophysical properties of rare earth (La, Nd, Gd, Y, Ho) complexes with silanediamido ligands bearing a chelating phenylbenzothiazole chromophore / O. A. Mironova, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, N. A. Pushkarevsky, S. N. Konchenko // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 3406 3416.
- 25. Berardini M. Europium Pyridinethiolates: Synthesis, Structure, and Thermolysis / M. Berardini, J. Brennan //Inorg. Chem. 1995. V.34. 24. P. 6179 6185.
- 26. Horrocks W.D. Photosensitized Near Infrared Luminescence of Ytterbium (III) in Proteins and Complexes Occurs via an Internal Redox Process / W.D. Horrocks, Jr. J. P. Bolender, W.D. Smith, R. M. Supkowski // J. Am. Chem. Soc. – 1997.-V.119.-P. 5972-5973.
- 27. Janiak C. A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogencontaining ligands / C. Janiak // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3885-3896.
- 28. Gerasymchuk Y. Axially substituted ytterbium(III) monophthalocyanine-synthesis and their spectral properties in solid state, solution and in monolithic silica blocks / Y. Gerasymchuk, L. Tomachynski, I. Tretyakova, J. Hanuza, J. Legendziewicz // J. Photochem. Photobiol. A. – 2010. – V.214. – 2-3. – P.128 – 134.
- 29. Vogel M. On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells / M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M. C. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos // Appl. Phys. Lett. 2006. V.89. P.163501.
- Murdoch G. B. Aluminum doped zinc oxide for organic photovoltaics / G. B. Murdoch,
   S. Hinds, E. H. Sargent, S. W. Tsang, L. Mordoukhovski, Z. H. Lu // Appl. Phys. Lett. –
   2009. V.94. P. 213301.

- Rand B. P. Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared / B. P. Rand, J. Xue, F. Yang, S. R. Forrest // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 233508.
- 32. Hernandez I. Organic Chromophores-based Sensitization of NIR-emitting Lanthanides: toward Highly Efficient Halogenated Environments / I. Hernandez, W. P. Gillin // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.- 2015.- V.47.- P.1-100.
- 33. Hasegawa, Y. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications / Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida // J. Photochem. Photobiol. - 2004.- V.5- P.183 – 202.
- 34. Monguzzi A. Novel Er3+ Perfluorinated Complexes for Broadband Sensitized Near Infrared Emission / A. Monguzzi, F. Meinardi, A. Orbelli Biroli, M. Pizzotti, F. Demartin, F. Quochi, F. Cordella, M. A. Loi // Chem. Mater.- 2009.- V.21.- P. 128–135.
- 35. Orbelli Biroli A. Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> complexes with heptafluoroacetylacetone and tris(pentafluoro)phenylphosphine oxide: The role of the pentafluorophenyl group on the coordination geometry and on the electronic absorption spectra / A. Orbelli Biroli, P. Illiano, F. Demartin // Inorg. Chim. Acta.- 2011.- V.366.- P. 254–261.
- Pushkarev A. P. Electroluminescent properties of lanthanide pentafluorophenolates / A.
   P. Pushkarev, V. A. Ilichev, A. A. Maleev, A. A. Fagin, A. N. Konev, A. F. Shestakov,
   R. V. Rumyantzev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // J. Mat. Chem. C.- 2014.- V.2. P.1532 1538.
- 37. Norton K. Lanthanide Compounds with Fluorinated Aryloxide Ligands: Near-Infrared Emission from Nd, Tm, and Er / K. Norton, G. A. Kumar, J. L. Dilks, T. J. Emge, R. E. Riman, M. G. Brik, J. G. Brennan // Inorg. Chem. 2009. V. 48. Is. 8. P. 3573 3580.
- Kalyakina A. S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates / A. S. Kalyakina, V. V. Utochnikova, I. S. Bushmarinov, I. V. Ananyev, I. L. Eremenko, D. Volz, F. Rönicke, U. Schepers, R. Van Deun, A. L. Trigub, Y. V. Zubavichus, N. P. Kuzmina, S. Bräse // Chem. Europ. J. – 2015. – V. 21. – Is. 49. – P. 17921 – 17932.

- Zheng Y. Near IR luminescent rare earth 3,4,5,6-tetrafluoro-2- nitrophenoxide complexes: Synthesis, X-ray crystallography and spectroscopy / Y. Zheng, R. H.C. Tan, I. Abrahams, W. P. Gillin, P. B. Wyatt // Polyhedron.- 2008.- V.27.- P. 1503-1510.
- 40. Wang X. Effect on the fluorescence branching ratio of different synergistic ligands in neodymium complex doped PMMA / X. Wang, L. Wang, X. Tian, Q. Zhang, B. Chen // J. Non-Cryst. Solids.- 2012.- V.358.- P. 1506 – 1510.
- 41. Yang J. Neodymiumcomplex-doped photodefined polymer channel waveguide amplifiers
  / J. Yang, D. Geskus, G. Sengo, M. Pollnau, A. Driessen // Opt. Lett.- 2009.- V.34.- P.
  473 475.
- 42. Gao C. Optical properties of a novel neodymium pentafluoropropionate binuclear complex / C. Gao, J. She, C. Hou, H. Guo, W. Zhao, W. Wei, B.Peng // Inorg. Chim. Acta.- 2009.- V.362.- P. 2001 – 2005.
- 43. She J. Synthesis, crystal structure, and optical properties of a novel rare earth complex Nd(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub> Phen / J. She, K. Cui, C. Hou, W. Zhao, W. Wei, B. Peng // Struct. Chem.- 2008.- V.19.- P. 905 910.
- 44. Li Y.G. Significant increment of photoluminescence quantum yield by efficiently prohibiting fluorescence quenching in erbium(III) organic complexes / Y.G. Li, Z. He, L.Y. Liu, W.C. Wang, F.Y. Li, L. Xu // J. Mater. Res.- 2005.- V.20.- P. 2940 – 2946
- 45. Roh S.G. Er (III)-chelated prototype complexes based on benzoate and pentafluorobenzoate ligands: synthesis and key parameters for near IR emission enhancement / S.G. Roh, M.K. Nah, N.S. Baek, Y. Lee, H.K. Kim, 70 S.G. Roh, J.B. Oh, M.K. Nah, N.S.Baek, Y. Lee, H.K. Kim. // Bull. Korean Chem. Soc.- 2004. V.25.- P. 1503 – 1507.
- 46. Bassett A.P. Long-lived near-infrared luminescent lanthanide complexes of imidodiphosphinate —shell ligands / A.P. Bassett, P. Nockemann, P.B. Glover, B.M. Kariuki, K. Van Hecke, L.V. Meervelt, Z. Pikramenou // Inorg. Chem.- 2005.- V.44.- P. 6140 – 6142.
- 47. Glover P.B. Fully fluorinated imidodiphosphinate shells for visible- and NIR-emitting lanthanides: hitherto unexpected effects of sensitizer fluorination on lanthanide emission

properties / P.B. Glover, A.P. Bassett, P. Nockemann, B.M. Kariuki, R. Van Deun, Z. Pikramenou // Chem. Eur. J.- 2007.- V.13.- P.6308 – 6320.

- 48. Beverina L. Perfluorinated nitrosopyrazolone-based erbium chelates: a new efficient solution processable NIR emitter / L. Beverina, M. Crippa, M. Sassi, A. Monguzzi, F. Meinardi, R. Tubino, G.A. Pagani // Chem. Commun.- 2009.- V.34.- P.5103–5105.
- 49. Peng Y. Visible range sensitization of Er<sup>3+</sup> -based infrared emission from perfluorinated
  2-acylphenoxide complexes / Y. Peng, H. Ye, Z. Li, M. Motevalli, I. Hernandez, W.P. Gillin, P.B. Wyatt // J. Phys. Chem. Lett.- 2014.- V.5.- P.1560 1563.
- 50. Schwarzer, A. Influence of fluorine substitution on the crystal packing of N- 71 phenylmaleimides and corresponding phthalimides / A. Schwarzer, E. Weber // Cryst. Growth Des.- 2008.- V.8.- P.2862.
- 51. Kumar G. A. Chalcogenide-Bound Erbium Complexes: Paradigm Molecules for Infrared Fluorescence Emission / G. A. Kumar, L. A. Diaz Torres, O. Barbosa Garcia, S. Banerjee, A. Kornienko, J. G. Brennan // Chem. Mater.- 2005.- V.17.- P. 5130–5135.
- 52. Krogh-Jespersen K. Covalent Bonding and the Trans Influence in Lanthanide Compounds / K. Krogh-Jespersen, J. H. Melman, T. J. Emge, J. G. Brennan // Inorg. Chem.- 2010.- V.49.- P. 552–560.
- 53. Babudri F. Fluorinated organic materials for electronicand optoelectronic applications: the role of the fluorine atom / F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, R. Ragni // Chem. Commun.- 2007.- V.10.- P.1003.
- 54. Binnemans K. Rare earth b-diketonate complexes: functionalities and applications / K. Binnemans, J.-C. G. Bunzli // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Amsterdam: Elsevier.- 2005.-V. 35. P.107 272.
- 55. Berger R. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties / R. Berger, G. Resnati, P. Metrangolo, E. Weber, J. Hulliger // Chem. Soc. Rev.- 2011.- V.40.- P.3496 – 3508.
- 56. Medina B. M. Effect of fluorination on the electronic structure and optical excitations of p-conjugated molecules / B. Milia'n Medina, D. Beljonne, H.-J. Egelhaaf, J. Gierschner // J. Chem. Phys.- 2007.- V.126.- P. 111101 – 111101-6.

- Walsh B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // Adv. Spectrosc. Lasers Sens. - 2006 - P. 403-433.
- Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging / Bunzli, J.-C.G. // Chem. Rev.- 2010.- V.110.- P. 2729 – 2755.
- Crosby G.A. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates / G.A. Crosby, M. Kasha // Specrochimica Acta. – 1958. – V. 10. – P.377 – 382.
- Förster Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / Th. Förster // Ann. Physik.- 1948.- V.2.- P.55 – 75.
- Dexter D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D. L. Dexter // J. Chem. Phys.- 1953.- V.21.- P.836 – 850.
- Faulkner S. Sensitised luminescence in lanthanide containing arrays and d-f hybrids / S. Faulkner, L. S. Natrajan, W. S. Perry, D. Sykes // Dalton Trans.- 2009.- P.3890–3899.
- 63. Bunzli J.-C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications / J.-C. G. Bunzli // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.- 2016.- V.50.- P.141-176.
- 64. Latva M. / Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield // M. Latva, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare J. Lumin. - 1997.- V. 75. - P. 149 – 169.
- 65. Batsanov S. S. The atomic radii of the elements / S. S. Batsanov // Russ. J. Inorg. Chem. - 1991. - V. 36. - № 12. - P.1694 - 1706.
- 66. Nakazawa E. Fundamentals of luminescence / E. Nakazawa // Phosphor Handbook. Second Edition; Boca Raton: CRC Press.- 2007.- P. 83-97.
- 67. Liu R. Synthesis and controlled hydrolysis of organolanthanide complexes with monoand dianionic benzimidazole-2-thiolate ligands / R. Liu, X. Li, H. Zhang, L. Weng, X. Zhou // Dalton Trans.- 2010.- V.39.- P.11053 – 11059.
- 68. Zhou Q. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Three FluorideBridged Lanthanide Compounds: Effect of Bridging Fluoride Ions on Magnetic Behaviors / Q.

Zhou, F. Yang, D. Liu, Y. Peng, G. Li, Z. Shi, S. Feng // Inorg. Chem.- 2012.- V.51.-P.7529 – 7536.

- 69. Zhao J.-P. Arenedisulfonate–lanthanide supramolecular architectures with 73 phenanthroline as a co-ligand: syntheses and structures / J.-P. Zhao, B.-W. Hu, F.-C. Liu, X. Hu, Y.-F. Zeng, X.-H. Bu // CrystEngComm.- 2007.- V.9.- P.902 906.
- Зефиров Ю. В. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии / Ю. В.
   Зефиров, П. М. Зоркий // Успехи химии.- 1995.- Т.64.- С.446 461.
- 71. Пушкарев А. П. Органические электролюминесцентные материалы и устройства, излучающие в УФ- и ИК-диапазонах / А. П. Пушкарев, М. Н. Бочкарев // Успехи химии.- 2016.- Т.85.- С.1338 – 1368.
- 72. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst.- 1976.- A32.- P.751 767.
- 73. Rumyantcev, R. V. Intramolecular C—F→Ln dative interactions in lanthanide complexes with fluorinated ligands / R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin // Russian Chemical Bulletin, International Edition.-2017.- Vol. 66.- No.9.- P. 1557—1562.
- 74. Ye H. Q. Organo-erbium systems for optical amplification at telecommunications wavelengths / H. Q. Ye, Z. Li, Y. Peng, C. C. Wang, T. Y. Li, Y. X. Zheng, A. Sapelkin, G. Adamopoulos, I. Hernández, P. B. Wyatt, W. P. Gillin // Nat. Mater.- 2014.- V.13.- P.382-386.
- 75. Hu J. X. High sensitization efficiency and energy transfer routes for population inversion at low pump intensity in Er organic complexes for IR amplification /J. X. Hu, S. Karamshuk, J. Gorbaciova, H. Q. Ye, H. Lu, Y. P. Zhang, Y. X. Zheng, X. Liang, I. Hernández, P. B. Wyatt and W. P. Gillin // Sci. Rep. – 2018. – V.8. – A. Num. 3226
- 76. Hasegawa Y. Luminescence of Novel Neodymium Sulfonylaminate Complexes in Organic Media / Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, Y. Kawamura, Y. Wada, N. Nakashima and S. Yanagida // Angew. Chem., Int. Ed. – 2000. – V.39. – P. 357–360.
- 77. Mancino G. Dramatic increases in the lifetime of the Er3+ ion in a molecular complex using a perfluorinated iminodiphosphinate sensitizing ligand / G. Mancino, A. J.

Ferguson, A. Beeby, N. J. Long, T. S. Jones // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – P. 524 – 525

- 78. Wu W. Efficient NIR Emission from Nd, Er, and Tm Complexes with Fluorinated Ligands / W. Wu, X. Zhang, A. Y. Kornienko, G. A. Kumar, D. Yu, T. J. Emge, R. E. Riman, J. G. Brennan // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. - № 4. – P. 1912 – 1918.
- 79. Peng Y. Functionalisation of ligands through click chemistry: long-lived NIR emission from organic Er(iii) complexes with a perfluorinated core and a hydrogen-containing shell / Y. Peng, J. X. Hu, H. Lu, R. M. Wilson, M. Motevalli, I. Hernández, W. P. Gillin, P. B. Wyatt, H. Q. Ye // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 128 131.
- 80. Ning Y. Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bioimaging and biosensing
   / Y. Ning, M. Zhu, J.L. Zhang // Coord. Chem. Rev. 2019. V.399. 213028.
- Vogler, A. Excited State Properties of Lanthanide Complexes: Beyond ff States / A. Vogler, H. Kunkely //Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 4130–4138.
- 82. Kelly, R. P. Divalent Tetra- and Penta-Phenyl-cyclopentadienyl Europium and Samarium Sandwich and Half-Sandwich Complexes: Synthesis, Characterization, and Remarkable Luminescence Properties / R. P. Kelly, T. D. M.Bell, R. P. Cox, D. P. Daniels, G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, X. F. Le Goff, G. Lemercier, A. Martinez, J. Wang, D. Werner // Organometallics. – 2015. – V. 34 – 23. – P. 5624–5636.
- 83. Li, W. Absorption and Emission Properties of Divalent Ytterbium Crown Ether Complexes / W. Li, H. Fujikawa, G.-ya Adachi, J. Shiokawa // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – V. 117. – 1. – P. 87–89.
- 84. Li, G. Recent Progress in Luminescence Tuning of Ce3+ and Eu2+-Activated Phosphors for Pc-WLEDs / G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J Lin // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. 23. P. 8688–8713.
- 85. Qin X. Lanthanide -Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects / X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu // Chem. Rev. - 2017 - V. 117. - 5. - P. 4488-4527.
- 86. Dorenbos, P. Energy of the First 4f<sup>7</sup> →4f<sup>6</sup> 5d Transition of Eu2+ in Inorganic Compounds / P. Dorenbos // J. Lumin. 2003. V. 104. 4. P. 239–260.

- 87. Rogers, E. Experimental Study of the 4f<sup>n</sup> →4f<sup>n</sup> and 4f<sup>n</sup> →4f<sup>n-1</sup> 5d<sup>1</sup> Transitions of the Lanthanide Diiodides LnI2 (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) / E. Rogers, P. Dorenbos, J. T. M. De Haas, E. Van Der Kolk // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. 27. P. 275502.
- Noto, M.Red Electroluminescence from Divalent Europium Iodide Nano-Particle Doped in Organic-Semiconductor / M. Noto, Y. Gotou, M. Era // Thin Solid Films. – 2003. – V. 438–439. – 03. – P. 153–156.
- 89. Bulgakov, R. G. Reduction of LnIII to LnII in Reactions of LnCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ln = Eu, Yb, and Sm) with Bu<sup>i</sup><sub>2</sub>AlH in THF. the Formation of Soluble Luminescent Complexes LnCl<sub>2</sub>·xTHF / R. G. Bulgakov, S. M. Eliseeva, D. I. Galimov // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62 11. P. 2345–2348.
- 90. Marks, S. [Ln(BH4)2(THF)2](Ln = Eu, Yb)-A Highly Luminescent Material. Synthesis, Properties, Reactivity, and NMR Studies / S. Marks, J. G. Heck, M. H. Habicht, P. Oña-Burgos, C. Feldmann, P. W. Roesky // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – 41. – P. 16983–16986.
- 91. Harder, S. Physical Properties of Superbulky Lanthanide Metallocenes: Synthesis and Extraordinary Luminescence of [EuII(CpBIG)<sub>2</sub>] (CpBIG = (4-NBu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-Cyclopentadienyl). / S. Harder, D. Naglav, C. Ruspic, C. Wickleder, M. Adlung, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen, D. B. Rego, F. Poineau, K. R. Czerwinski, R. H. Herber, I. Nowik // Chem. Eur. J. 2013. V. 19 37. P. 12272–12280.
- 92. Kuda-Wedagedara A. N. W. Aqueous EuII-Containing Complex with Bright Yellow Luminescence / A. N. W. Kuda-Wedagedara, C. Wang, P. D. Martin, M. J. Allen // J. Am. Chem. Soc. - 2015. - V. 137 - P. 4960-4963.
- 93. Kühling, M. Investigation of the "Bent Sandwich-like" Divalent Lanthanide HydroTris(Pyrazolyl)Borates Ln(TpiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb) / M. Kühling, C. Wickleder, M. J. Ferguson, C. G. Hrib, R. McDonald, M. Suta, L. Hilfert, J. Takats, F. T. Edelmann // New J. Chem. – 2015 – V. 39. – 10. – P. 7617–7625.
- 94. Pan, C. L. A Heterometallic Sandwich Complex of Europium(II) for Luminescent. Studies
  / C. L. Pan, Y. S. Pan, J. Wang, J. F. Song // Dalt. Trans. 2011. V. 40 24. P. 6361–6363.

- 95. Rybak, J. C. Metal-Organic Framework Luminescence in the Yellow Gap by Codoping of the Homoleptic Imidazolate ∞<sup>3</sup> [Ba(Im)2] with Divalent Europium / J. C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – 18. – P. 6896–6902.
- 96. Rosas-Casarez, C. A. Excitation-Dependent Photoluminescent Properties in Geopolymers with Addition of Eu2+ Dy3+ Co-Doped Strontium Silicoaluminate / C. A. Rosas-Casarez, S. P. Arredondo-Rea, G. Ramos-Ortiz, R. Corral-Higuera, A. Cruz-Enríquez, J. M. Gómez-Soberon, J. Velusamy, R. A. Zárraga-Núñez, J. J. Campos-Gaxiola // Mater. Lett. – 2019 – V. 250 – P. 170–173.
- 97. Ahlawat, R. Synthesis and Characterizations of Eu2O3 Nanocrystallites and Its Effect on Optical Investigations of Eu3+, Eu2+: SiO2 Nanopowder. / R. Ahlawat, N. Rani, B. Goswami // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 743. – P. 126–135.
- 98. Ma, T. Novel Bifunctional YAG:Ce3+ Based Phosphor-in-Glasses for WLEDs by Eu2+ Enhancement / T. Ma, F. Lei, H. Chen, L. Yin, J. Zhou, J. Liu, H. Sun, Y. Shi, L. Chen, J. Xie, L. Zhang, L. C. Fan // Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.). – 2019. – V. 95 (July),. – P. 109226.
- 99. Zou, Y. Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Eu2+, Ce3+, Mn2+ Doped Oxynitride Phosphors / Y. Zou, L. Yu, Z. Gao, J. Zhong, Q. Guo, Z. Liu // Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.). – 2019. – V. 92 (May). – P. 411–417.
- 100. Shipley, C. P. Orange Electroluminescence from a Divalent Europium Complex / C. P. Shipley, S. Capecchi, O. V. Salata, M. Etchells, P. J. Dobson, V. Christou // Adv. Mater. 1999. V. 11. 7. P. 533–536.
- 101. Batsanov S. S. Van Der Waals Radii of Elements / S. S. Batsanov // Inorg. Mater. 2001
   V. 37. Is. 9. P. 871–885.
- 102. Gröb T. Die Reaktionen von Europium und Yttrium mit N-Iod-triphenylphosphanimin. Kristallstrukturen von [EuI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub>], [Eu<sub>2</sub>I(NPPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(DME)] und [Y<sub>2</sub>I(NPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>I<sub>3</sub><sup>-</sup>
  / Thorsten Gröb, Gerd Seybert, Werner Massa, Klaus Harms, Kurt Dehnicke // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – V.626. – P.1361 – 1366.
- 103. Qin X. Metallo-supramolecular grid-type architectures for highly and selectively efficient adsorption of dyes in water / X. Qin, G. Zhang, Y. Gao, H. Liu, C. Du, Z. Liu // RSC Adv. - 2015. - V. 5. - P. 43334-43337.

- 104.Ali S. H. Lanthanoid Pseudo-Grignard Reagents: A Major Untapped Resource / S. H. Ali, G. B. Deacon, P. C. Junk, S. Hamidi, M. Wiecko, J. Wang // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. 1. P. 230-242.
- 105. Vereshchagin I. K. Band-edge emission in CuI single crystals / I. K. Vereshchagin, V. A. Nikitenko, S. G. Stoyukhin // J. Lumin. 1984 V. 29. P. 215–221.
- 106. Bienemann O. New Bisguanidine-Copper Complexes and their Application in ATRP / O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kucklingand, S. Herres-Pawlis // Z. Naturforsch. 2010. V. 65b. P. 798–806.
- 107. Herres-Pawlis S. Syntheses and X-ray Structure Analyses of the First Bis(chelated) Copper and Iron Bisguanidine Complexes / S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – V. 634. – P. 295–298.
- 108. Qin X. Metallo-supramolecular grid-type architectures for highly and selectively efficient adsorption of dyes in water / X. Qin, G. Zhang, Y. Gao, H. Liu, C. Du, Z. Liu // RSC Adv. - 2015. - V. 5. - P. 43334-43337.
- 109. Haldon E. Copper(I) complexes with trispyrazolylmethane ligands: synthesis, characterization, and catalytic activity in cross-coupling reactions / E. Haldon, E. Alvarez, M. C. Nicasio, P. J. Perez // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 8298–8306.
- 110. Liu Y.-F. Bis{4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-ethyl-pyridinium} di-μ-iodido-bis[iodidecuprate(II)] / Y.-F. Liu, J.-Z. Chen, C.-C. Huang // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2007. – V. 63. - m2957.
- 111. Begum A. Secondary Structures in Inorganic Helicates of an Octadentate Phenanthroline–Type Schiff Base Ligand / A. Begum, O. Seewald, T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – P. 1157–1160.
- 112. Yu L. Hybrid inorganic-organic polyrotaxane, pseudorotaxane, and sandwich / L. Yu, M. Li, X.-P. Zhou, D. Li // Inorg. Chem. 2013. V. 52 P.10232–10234.
- 113. Asplund M. Crystal Structure of Bis(tetraethylammonium) Di-μ-bromodibromodicuprate(I), [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] / M. Asplund, S. Jagner // Acta Chem. Scand., Ser. A. – 1984. – V. 38. – P. 411–414.
- 114. Cariati E. Sequential Self-Organization of Silver(I) Layered Materials with Strong SHG by J Aggregation and Intercalation of Organic Nonlinear Optical Chromophores through Mechanochemical Synthesis / E. Cariati, R. Macchi, D. Roberto, R. Ugo, S. Galli, N. Masciocchi, A. Sironi // Chem. Mater. – 2007. – V.19. -P. 3704–3711.

- 115. Wang H. Synthesis and Structural Characterization of Carbene-Stabilized Carborane-Fused Azaborolyl Radical Cation and Dicarbollyl-Fused Azaborole / H. Wang, J. Zhang, Z. Lin, Z. Xie // Organometallics. – 2016. – V. 35. – P. 2579–2582.
- 116. Bowmaker G. A. Structural and spectroscopic studies of halocuprate(I) and haloargentate(I) complexes [M<sub>2</sub>X<sub>n</sub>X'<sub>4-n</sub>]<sup>2-</sup> / G. A. Bowmaker, M. I. Bruce, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2007. – V. 633. – P. 1024–1030.
- 117. Mishra S. Rare example of a polynuclear heterometallic yttrium(III)-copper(I) iodide cluster with a [Y6(μ6-O)(μ3- OH)8] 8+ core structure showing single crystal-to-single crystal transformation / S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf // CrystEngComm. – 2008. – V. 10. – P. 814–816.
- 118. Hoyer M. Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I). XV Iodocuprate(I) mit solvatisierten Kationen: [Li(CH3CN)4], [Cu2I3] und [Mg{(CH3)2CO}6][Cu2I4] / M. Hoyer, H. Hartl // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1992. – V. 612. – P. 45–50.
- 119. Su C.-Y. Self–Assembly of Trigonal–Prismatic Metallocages Encapsulating BF<sub>4</sub><sup>-</sup> or CuI<sub>3</sub><sup>2-</sup> as Anionic Guests: Structures and Mechanism of Formation / C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, F. Lissner, B.-S. Kang, W. Kaim // Angew. Chem., Int. Ed. 2002. V. 41. P. 3371–3375.
- 120. Ramaprabhu S. NQR studies of polyhalocuprate(I) anions / S. Ramaprabhu, R. Ferretti,
  E. A. C. Lucken, G. Bernardinelli // Inorg. Chim. Acta. 1994. V. 227. P. 153.
- 121. A. Pfitzner Two New Modifications of [P(C6H5)4]2[Cu2I4] / A. Pfitzner, D. Schmitz //
   Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. P. 1555–1560.
- 122. Mishra S. Novel Barium–Organic Incorporated Iodometalates: Do They Have Template Properties for Constructing Rare Heterotrimetallic Hybrids? / S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele // Inorg. Chem.. – 2014. – V. 53. – P. 11721–11731.
- 123. Asplund M. Crystal Structure of Bis(tetra-phenylarsonium) Di-muiododiiododicuprate(I), [As (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] / M. Asplund, S. Jagner // Acta Chem. Scand., Ser. A. – 1984. – V. 38. – P. 297–301.
- 124. Bruno I. J. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures / I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. – 2002. – V. 58. – P. 389–397.
- 125. Hu G. Bis[aqua(15-crown-5)sodium] bis [(15-crown-5)sodium] hexaiodotetracopper(I) tetraiododicopper(I) / G. Hu and E. M. Holt // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1994. V. 50. P. 1578–1580.

- 126. Allen D. W. A copper(I)-catalysed template synthesis of solvatochromic aryl-arsonium and -stibonium systems and a synchrotron structural study of a tetraarylstibonium diiodocuprate / D. W. Allen, J. P. L. Mifflin, S. Coles // Chem. Commun. – 1998. – P. 2115– 2116.
- 127. Fan L.-Q. / L.-Q. Fan // Crystal structure of iodobis(1,10-phenanthroline-k<sup>2</sup>N,N')copper(II) iodo-(μ2-iodo)copper(I)—octasulfur (2 : 1), [CuI(C<sub>12</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]·S<sub>8</sub>, Z. Kristallogr. NCS. – 2012. – V. 227. – P. 79–80.
- 128. Basu A. Copper complexes of 1,1-di-2-pyridylethanol: X-ray structures and reaction with oxygen / A. Basu, S. Bhaduri, N. Y. Sapre, P. G. Jones // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1987. - P. 1724-1725.
- 129. Haase R. Bidentate guanidine ligands with ethylene spacer in copper-dioxygen chemistry: Structural characterization of bis(μ-hydroxo) dicopper complexes / R. Haase, T. Beschnitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 374. – P. 546–557.
- 130. Canty A. J. Lewis-Base Adducts of Group-11 Metal(I) Compounds. XXXI. Reaction of 2,6-Bis[1-phenyl-1-(pyridin-2-Yl)ethyl]pyridine (L), and Copper(I) Halides in Acetonitrile: Structural Characterization of Salts of the [(MeCN)Cu(meso-L)]+ Cation / A. J. Canty, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, N. J. Minchin, A. H. White // Aust. J. Chem. 1987. V. 40. P. 1881–1891.
- 131. Bhaduri S. Copper complexes of 1,1-di(2-pyridyl)ethyl methyl ether: X-ray crystal structures and reactions with dioxygen / S. Bhaduri, N. Y. Sapre, P. G. Jones // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1991. – P. 2539–2543.
- 132.Artem'ev A. V. Alkyl-dependent self-assembly of the first red-emitting zwitterionic {Cu4I6} clusters from [alkyl-P (2-Py)3] + salts and CuI: when size matters / A. V. Artem'ev, E. A. Pritchina, M. I. Rakhmanova, N. P. Gritsan, I. Yu. Bagryanskaya, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 2328-2337.
- 133. Asplund M. The Crystal Structure of Bis(tetrabutylammonium) Di-mu-iododiiododicuprate(I), [N(C4H9)4]2[Cu2I4] / M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson //Acta Chem. Scand., Ser. A. – 1982 – V. 36. – P. 751–755.
- 134. Chai W.-X. Three iodometalate organic-inorganic hybrid materials based on methylene blue cation: Syntheses, structures, properties and DFT calculations / W.-X. Chai, J. Lin, L. Song, L.-S. Qin, H.-S. Shi, J.-Y. Guo, K.-Y. Shu // Solid State Sci. – 2012. – V. 14. – P. 1226–1232.

- 135. E. Jalilian Bis(isopropyl-triphenyl-phosphonium) di-μ-iodido-bis-[iodidocopper(I)] / E. Jalilian, S. Lidin // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2010. V. 66. P. m432–m433.
- 136. W.-T. Zhang Quaternary Phosphorus– Induced Iodocuprate(I)–Based Hybrids: Water Stabilities Tunable Luminescence and Photocurrent Responses / W.-T. Zhang, J.-Z. Liu, J.-B. Liu, K.-Y. Song, Y. Li, Z.-R. Chen, H.-H. Li and R. Jiang // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 4234–4244.
- 137.Bochkarev L. N. Syntheses and Crystal Structures of Cuprate Complexes of Europium and Ytterbium, {[(PhC:C)<sub>3</sub>Cu][Eu(Py)(THF)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub> and {[(PhC:C)<sub>3</sub>Cu][Yb (THF)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub> / L. N. Bochkarev, O. N. Druzhkova, S. F. Zhiltsov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, S. Ya. Khorshev, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov // Organometallics. 1997. V. 16. P. 500–502.
- 138. Vereshchagin I. K. Band-edge emission in CuI single crystals / I. K. Vereshchagin, V. A. Nikitenko, S. G. Stoyukhin // J. Lumin. 1984 V. 29. P. 215–221.
- 139.Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system, version 1.171.40.84a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, 2020.
- 140.G. M. Sheldrick, SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv., 2015, 71, 3–8.
- 141.G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem., 2015, 71, 3–8.
- 142. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович // Л.: Химия.-1978.- Р. 392.
- 143. Гордон А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир 1976.
- 144. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. / К. Райхардт // М.: Мир – 1991.
- 145. Zhu L. Ortho-selective nucleophilic aromatic substitution reactions of polyhaloanilines with potassium/sodium o-ethyl xanthate: a convenient access to halogenated 2(3H)benzothiazolethiones / L. Zhu, M. Zhang // J. Org. Chem. - 2004. - T.69. - P. 7371 – 7374.
- 146. Song L. Novel perfluorodiphenylphosphinic acid lanthanide (Er or Er-Yb) complex with high NIR photoluminescence quantum yield / L.Song, J. Hu, J. Wang, X. Liu, Z. Zhen // Photochem. Photobiol. Sci. – 2008. – V.7. – P. 689–693.

- 147. Vasily A. Ilichev, <u>Lubov I. Blinova</u>, Anton V. Rozhkov, Tatyana V. Balashova, Roman V. Rumyantcev, Georgy K. Fukin, Mikhail N. Bochkarev // Journal of Molecular Structure 1148 (2017) 201.
- 148. <u>Л. И. Блинова</u>, В. А. Ильичев, Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев // Известия АН Серия химическая 07 (2018) 1261.
- 149.Vasily A. Ilichev, <u>Liubov I. Silantyeva</u>, Artem N. Yablonskiy, Boris A. Andreev, Roman V. Rumyantcev, Georgy K. Fukin, Mikhail N. Bochkarev // Dalton Transactions 48 (2019) 1060.
- 150.Anton F. Rogozhin, <u>Liubov I. Silantyeva</u>, Artem N. Yablonskiy, Boris A. Andreev, Ivan D. Grishin, Vasily A. Ilichev // Optical Materials 118 (2021) 111241.
- 151.<u>Liubov I. Silantyeva</u>, Vasily A. Ilichev, Andrey S. Shavyrin, Artem N. Yablonskiy, Roman V. Rumyantcev, Georgy K. Fukin, Mikhail N. Bochkarev // Organometallics 39 (2020) 2972.
- 152. Vasily A. Ilichev, <u>Liubov I. Silantyeva</u>, Anton F. Rogozhin, Artem N. Yablonskiy, Boris A. Andreev, Roman V. Rumyantsev, Georgy K. Fukin, Mikhail N. Bochkarev // Dalton Transactions 50 (2021) 14244.