

На правах рукописи



Полякова Светлана Константиновна

**КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.8. - Химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород
2025 г.

Работа выполнена в секторе Комплексов редкоземельных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: **Бочкарев Михаил Николаевич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель сектора Комплексов редкоземельных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Тайдаков Илья Викторович**, доктор химических наук, высококвалифицированный ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович, кандидат химических наук, доцент факультета химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 28 января 2026 г. в 14:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1601> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в одном экземпляре по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5, к. 148, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан 19 декабря 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



О.Г. Замышляева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Люминесцентные материалы на основе соединений лантаноидов играют важную роль в современных технологиях [1-4], находя применение в широком спектре устройств от простых осветительных ламп до сложных оптоэлектронных систем. Они используются для формирования белого излучения и цвета высокой степени «чистоты» в светодиодах и дисплеях, для генерации лазерного излучения, как сенсоры на различные аналиты, бесконтактные люминесцентные термометры и в качестве биовизуализирующих агентов в медицине.

Люминесценция лантаноидов, уникальная по своей природе и свойствам, реализуется в результате электронных переходов внутри 4f подболочки ионов Ln^{3+} и характеризуется следующими особенностями:

- каждый элемент обладает определенным набором узких полос эмиссии, положение которых практически не зависит от координационного окружения иона металла;
- длины волны эмиссии Ln^{3+} находятся в широком спектральном диапазоне;
- ионы Ln^{3+} обладают длительными временами жизни возбужденных состояний (от микросекунд до миллисекунд).

Несмотря на все преимущества, практическое применение соединений лантаноидов имеет фундаментальные ограничения. Так как 4f электроны экранированы от внешнего воздействия $5s^2 5p^6$ электронами и f-f переходы запрещены по четности, ионы Ln^{3+} характеризуются низкими молярными коэффициентами экстинкции ($\epsilon \leq 10 \text{ M}^{-1}\text{Cm}^{-1}$), что делает прямое возбуждение неэффективным, и как следствие затрудняет достижение высоких значений квантовых выходов люминесценции. Для обхода этого ограничения используется стратегия сенсibilизации с помощью органических лигандов. В результате влияния кристаллического поля лиганда на ион Ln^{3+} достигается частичное снятие запрета по четности. Механизм сенсibilизации эмиссии заключается в переносе энергии возбуждения из синглетного и триплетного возбужденных состояний лигандов (^1S , ^3T), или состояний с переносом заряда (CT), на резонансные уровни

[1] Wang, L. Review on the electroluminescence study of lanthanide complexes / L. Wang, Z. Zhao, C. Wei, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // Adv. Opt. Mater. – 2019. – V. 7. – P. 1801256.

[2] Chauhan, V. A. Photonic properties and applications of multi-functional organo-lanthanide complexes: Recent advances / V. A. Chauhan, A. Kumar, G. Singh, A. A. Solovov, J. Xiong, X. Liu, B. Mohan // J Rare Earth. – 2024. – V. 42. – P. 16-27.

[3] Yang, Y. Insights into molecular lanthanide complexes: construction, properties and bioimaging and biosensing applications / Y. Yang, X. Hu, Z. Yang, W. Huang // Adv. Funct. Mater. – 2025. – V. 35. – P. 2412970.

[4] Parker, D. The design of responsive luminescent lanthanide probes and sensors / D. Parker, J. D. Fradgleya, K.-L. Wong // Chem. Soc. Rev. – 2021. – V. 50. – P. 8193-8213.

иона лантаноида (по схеме Яблонского-Кросби) [5-6]. В общем случае в качестве сенситизаторов рассматриваются ароматические или гетероароматические системы, характеризующиеся высокой эффективностью поглощения света ($\epsilon \approx 10^4\text{--}10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и жесткостью структуры, минимизирующей безызлучательные потери. Вместе с тем, важными критериями при выборе лиганда являются способность прочно связываться с ионом лантаноида и насыщать его координационную сферу для получения устойчивых комплексов, а также возможность обеспечивать термическую стабильность, растворимость и летучесть для формирования заданных свойств будущего люминесцентного материала.

Среди множества известных сенситизирующих лигандов особое место занимает 8-гидроксихинолин. Комплексы редкоземельных металлов (РЗМ) на его основе обладают превосходными фото- и электролюминесцентными свойствами [7]. Использование оксихинолинового фрагмента как основы для дизайна новых N,O-хелатных лигандов с полициклической ароматической системой представляется актуальной задачей. Наличие протяженной π -системы должно обеспечивать эффективное поглощение энергии возбуждения. В то же время варьирование числа сопряженных циклов системы позволит изменять значения энергий синглетных и триплетных уровней, тем самым давая возможность целенаправленного подбора лиганда для иона лантаноида и обеспечивая более эффективную передачу энергии. Учитывая оксофильную природу лантаноидов и склонность к образованию соединений с высокими координационными числами, использование хелатирующих лигандов, содержащих OH-группу и гетероатом азота в цикле, будет способствовать образованию устойчивых комплексов, что особенно важно для их практического использования.

Цель и задачи.

Целью диссертационной работы являлась разработка новых люминесцентных материалов на основе комплексов редкоземельных металлов с полициклическими ароматическими лигандами, их синтез, исследование строения и фотофизических свойств.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

[5] Crosby, G. A. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state / G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 34. – P. 743-748.

[6] Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes / J.-C. G. Bünzli // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 293–294. – P. 19-47.

[7] Singh, D. Electroluminescent materials: metal complexes of 8-hydroxyquinoline - A review / D. Singh, V. Nishal, S. Bhagwan, R. Kumar Saini, I. Singh // Mater. Des. – 2018. – V. 156. – P. 215-228.

- синтез комплексов РЗМ с полициклическими ароматическими лигандами, такими как 1,3-ди-*трет*-бутил-7-метилакридин-4-ол (HAc^{Me}), 1,3-ди-*трет*-бутил-7-бромакридин-4-ол (HAc^{Br}), 8,10-ди-*трет*-бутилбензо[*b*][1,10]фенантролин-11-ол (Hbphen), бензо[*h*]хинолин-10-ол (HBQ), перилен (Per), определение их состава и строения;

- исследование фотофизических свойств полученных комплексов;
- тестирование полученных соединений в качестве эмиссионных и фотоактивных слоев для модельных образцов органических светодиодов и фотовольтаических ячеек.

Объекты исследования.

Комплексы РЗМ (Sc , Y , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb) на основе 1,3-ди-*трет*-бутил-7-метилакридин-4-ола, 1,3-ди-*трет*-бутил-7-бромакридин-4-ола, 8,10-ди-*трет*-бутилбензо[*b*][1,10]фенантролин-11-ола, бензо[*h*]хинолин-10-ола и перилена.

Методы исследования.

Синтез целевых соединений проводился в вакууме с использованием стандартной техники Шленка. Строение и состав полученных комплексов устанавливались с помощью физико-химических методов анализа, а именно элементного анализа, комплексометрического титрования, ЯМР-, ЭПР- и ИК-спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (LDI-TOF), рентгеноструктурного анализа (PCA). Фотофизические свойства исследовались методами электронной спектроскопии в УФ, видимом и ИК-диапазонах. Электрохимические характеристики определялись методом цикловольтамперометрии. Модельные органические светодиоды (OLED) и фотовольтаические ячейки (OPV) изготавливались путем последовательного нанесения нанослоев вещества методом термического испарения–конденсации в вакууме. Квантово-химические расчеты выполнялись с помощью программного пакета Gaussian 09 , Природа.

Научная новизна работы.

- Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы Sc , La , Sm , Gd , Yb с Ac^{Me} и Ac^{Br} лигандами. Установлено влияние метильного и бромного заместителей на люминесцентные и фотовольтаические свойства комплексов: металлокомплексы с метилзамещенными лигандами обладают фото- и электролюминесцентной активностью, а введение бромного заместителя в структуру лиганда привело к дезактивации люминесценции полученных соединений. Выявлены фотовольтаические свойства комплексов на основе бромзамещенного акридинатного лиганда. Соединение $\text{La}(\text{Ac}^{\text{Br}})_3(\text{DME})$, не проявляющее

люминесценцию, продемонстрировало лучшую эффективность преобразования энергии на трехслойном модельном OPV-устройстве.

- На основе Hbphen получены и структурно охарактеризованы комплексы La, Sm, Gd, Er и Yb. Установлено, что соединения La и Gd в твердой фазе проявляют эксимерную люминесценцию в видимом диапазоне, обусловленную эффектами кристаллической упаковки молекул. Экспериментально доказано, что bphen лиганд с расширенной π -системой эффективно сенсibiliзирует люминесценцию ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , излучающих в ИК-области.

- Синтезированы гомолигандные комплексы с BQ лигандами для Sc, Y и всего ряда лантаноидов (кроме Pm). Для полученных соединений в растворе обнаружена двухполосная лиганд-центрированная фотолюминесценция кето- и енольной форм лиганда BQ с квантовым выходом до 8%. В твердом состоянии комплексы Sm, Eu, Ho, Nd, Er и Yb наряду с лиганд-центрированной люминесценцией проявили также металл-центрированную эмиссию. Продemonстрирована высокая эффективность комплекса $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ в качестве эмиттера в модельном OLED-устройстве. Достигнутая яркость электролюминесценции (1593 кд/м^2 при 10 Вт) сопоставима с лучшими результатами известных скандиевых комплексов, что определяет его перспективность для применения в оптоэлектронике.

- Синтезированы и структурно охарактеризованы гетеролигандные комплексы $\text{Ln}(\text{BQ})_2\text{Cp}(\text{DME})$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$). Установлено, что в случае иттербия соединение с аналогичным соотношением BQ и Cp лигандов не образуется. Продemonстрирована возможность управления люминесцентными свойствами комплексов лантаноидов путем направленного изменения их лигандного окружения. Замена одного BQ лиганда в гомолигандных комплексах изменяет механизм излучательной релаксации, что приводит к появлению ранее не наблюдаемой фосфоресценции в комплексах La и Gd. Экспериментально определена энергия триплетного уровня лиганда BQ, значение которой составило $18\,800 \text{ см}^{-1}$.

- Впервые получены металлоорганические комплексы лантаноидов (Nd, Dy, Sm) с периленом. Установлено, что восстановление перилена диiodидами Nd и Dy приводит к образованию комплексов состава $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2$. Менее сильные восстановители диiodиды тулия и самария не вступают в реакцию с периленом. Комплекс самария синтезирован по обменной реакции $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ и $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$. Показано, что в соединениях диспрозия и самария периленовый лиганд имеет различную координацию, связанную с его дианионной и анион-радикальной формой. Для полученных соединений обнаружена люминесценция различной природы: эксимерная эмиссия перилена в

комплексах Nd и Dy, зависящая от ближайшего координационного окружения металла, и f-d люминесценция Sm^{2+} в комплексе самария.

Теоретическая и практическая значимость работы.

В настоящей работе разработаны методики синтеза новых комплексов РЗМ с разного типа полициклическими ароматическими лигандами, как содержащими гетероатомы и функциональные группы, так и без них. Получена информация о способах координации лигандов на металлоцентр. Определены люминесцентные характеристики представленных в работе соединений, рассмотрены механизмы передачи энергии возбуждения от лиганда к иону металла, установлена зависимость между строением полученных соединений и их люминесцентными свойствами. На модельных OLED-устройствах и OPV-ячейках продемонстрирована возможность практического использования полученных комплексов в качестве эмиссионных или фотоактивных слоев.

Положения, выносимые на защиту.

- Синтез оксиакридинатных комплексов $\text{Ln}(\text{Acr}^{\text{R}})_3(\text{DME})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Br}$), строение, фото- и электролюминесцентные свойства, фотовольтаические свойства.

- Синтез комплексов $\text{Ln}(\text{BQ})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), строение, фото- и электролюминесцентные свойства.

- Синтез гетеролигандных комплексов $\text{CpLn}(\text{BQ})_2(\text{DME})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), строение и люминесцентные свойства.

- Синтез комплексов $\text{Ln}(\text{bphen})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$), строение, люминесцентные свойства.

- Синтез комплексов Sm, Nd, Dy с периленом, строение и фотолюминесцентные свойства.

Личный вклад автора.

Анализ и систематизация литературных данных, проведение экспериментов выполнены автором лично. Постановка цели и задач исследования, обсуждение и интерпретация результатов, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Синтез органических лигандов был осуществлен в сотрудничестве с к.х.н. Арсеньевым М.В. Физико-химический анализ рассматриваемых в работе соединений выполнен совместно с сотрудниками ИМХ РАН: д.х.н. Фукиным Г.К., к.х.н. Барановым Е.В., к.х.н. Румянцевым Р.В., Черкасовым А.В. (рентгеноструктурный анализ), д.х.н. Кузнецовой О.В., к.х.н. Хамалетдиновой Н.М., Беликовым А.А., к.х.н. Кожановым К.А. (регистрация ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектров), к.х.н. Новиковой О.В. (элементный анализ), к.х.н. Ильичевым В.А., Рогожиным А.Ф., Кукиновым А.А. (исследование фотофизических свойств), к.х.н. Арсеньевым (исследование электрохимических свойств), д.х.н. Кетковым С.Ю., к.х.н. Жигулиным Г.Ю. (квантово-

химические расчеты). Масс-спектры LDI получены д.х.н. Гришиным И.Д. (ННГУ), квантово-химические расчеты произведены д.х.н. Шестаковым А.Ф. (ИПХФ РАН), расчет параметров Джадда-Офельта к.ф.-м.н. Маругиным А.В. (ННГУ), спектры люминесценции с временным разрешением записаны к.ф.-м.н. Яблонским А.Н. (ИФМ РАН).

Апробация работы.

Результаты исследований диссертационной работы были представлены на международной конференции "Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)" (Нижний Новгород, 2020 г.), XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020 г.), XII Международной конференции молодых ученых по химии "MENDELEEV 2021" (Санкт-Петербург, 2021 г.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, 2021 г.), Всероссийской конференции с международным участием «VII Российский день редких земель» (Казань, 2022 г.), XXVII Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (Нижний Новгород, 2022 г.), XIX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022 г.), XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 г.), научной конференции «Развитие металлоорганической и координационной химии в XXI веке» (Нижний Новгород, 2023 г.). По итогам Всероссийской конференции «VII Российский день редких земель» и XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии доклады были отмечены призовыми дипломами.

Публикации.

Материал, представленный в диссертации, опубликован в шестнадцати работах, из которых семь статей в научных журналах, индексируемых в научных базах данных (Scopus, Web of Science, RSCI, РИНЦ), и девять тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть, список литературы из 277 наименований. Работа изложена на 158 страницах печатного текста, содержит 91 рисунок, 16 схем и 5 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа соответствует научной специальности 1.4.8.-Химия элементоорганических соединений в следующих направлениях: п.1. синтез, выделение и очистка новых соединений; п.2. разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; п.6. выявление закономерностей

типа «структура – свойство»; п.7. выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Работа выполнена в секторе Комплексов редкоземельных элементов (КРЗЭ) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИМХ РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (20-73-10115, 22-23-00547).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту. В **первой главе** представлен литературный обзор люминесцентных координационных комплексов РЗМ на основе лигандов, содержащих ароматические полициклические фрагменты. Систематизированы методы их синтеза, структурные особенности и фотофизические свойства, а также рассмотрены потенциальные области применения. Во **второй главе** приведены результаты исследования и проведено его детальное обсуждение. В **третьей главе** изложены методики синтеза представленных в работе соединений и данные об их характеристике. Основные выводы обобщены в заключении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полициклические ароматические лиганды, используемые для построения люминесцентных комплексов РЗМ, представлены на рисунке 1.

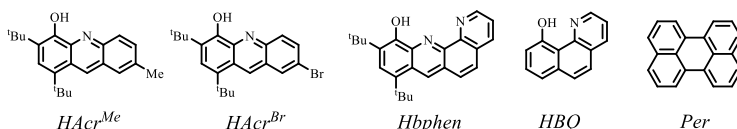


Рис.1. Структурные формулы полициклических ароматических лигандов.

Оксиакридинатные комплексы РЗМ

Замещенные акридинолы HAcCr^{Me} и HAcCr^{Br} были получены по реакциям алкилирования *p*-замещенных анилинов 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехином, с последующим окислением промежуточных продуктов. Комплексы РЗМ на основе оксиакридинатных лигандов были синтезированы согласно схеме 1.

Независимо от выбора прекурсора, реакции легко протекают в среде эфирного растворителя и приводят к образованию целевых продуктов с выходом 72–78%.

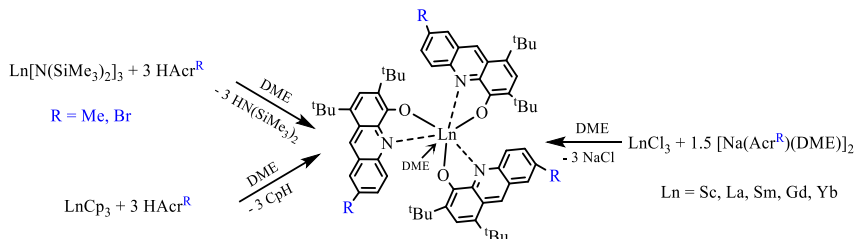


Схема 1. Синтез комплексов $\text{Ln}(\text{Acr}^{\text{R}})_3(\text{DME})$.

Молекулярное строение комплекса $\text{Sm}(\text{Acr}^{\text{Me}})_3(\text{DME})$ установлено методом РСА. Соединение имеет мономерную структуру (рис. 2). Атом самария координирован тремя лигандами Acr^{Me} и одной нейтральной молекулой ДМЭ. Состав комплексов Sc, La, Gd, Sm, Yb с метил- и бромзамещенными оксиакридинатными лигандами был установлен на основании данных ИК-спектроскопии, элементного анализа и соответствует общей формуле $\text{Ln}(\text{Acr}^{\text{R}})_3(\text{DME})$.

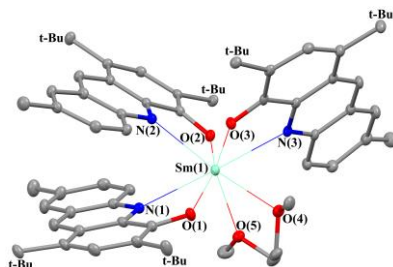


Рис.2. Молекулярное строение комплекса $\text{Sm}(\text{Acr}^{\text{Me}})_3(\text{DME})$.

Исследование люминесцентных свойств полученных соединений показало, что комплексы с метильными заместителями в оксиакридинатных лигандах проявляют фото- и электролюминесценцию. Соединения Sc, La и Gd обнаружили лиганд-центрированную эмиссию с максимумом при 660 нм (λ_{ex} 500 нм) (рис. 3а), комплекс $\text{Yb}(\text{Acr}^{\text{Me}})_3(\text{DME})$ проявил характерную металл-центрированную люминесценцию в ИК-области в виде узкой полосы при 975 нм (рис. 3б). Согласно проведенным времязрешенным исследованиям люминесценции комплекса гадолиния было установлено, что триплетный уровень не участвует в процессах переноса энергии и, вероятно, в данной молекулярной системе передача энергии осуществляется через состояние с переносом

заряда, которое проявляется в виде длинноволновой полосы в спектре поглощения.

Электролюминесцентные свойства были изучены на примере многослойных модельных OLED-устройств конфигурации ITO/TPD/Ln(Acr^{Me})₃(DME)/bath/Yb (Ln = Sc, La, Gd, Yb). Спектры электролюминесценции содержат полосы с теми же максимумами, что и при фотовозбуждении (рис. 3в,г).

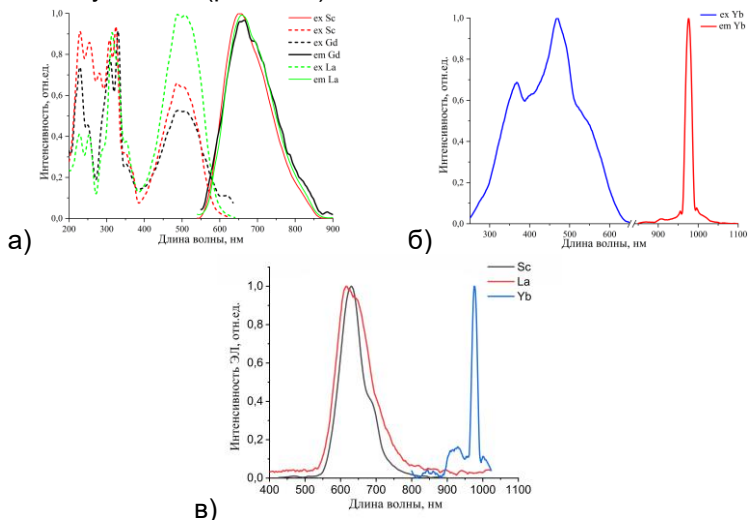


Рис.3. Спектры возбуждения и фотолюминесценции (а, б), электролюминесценции (в) комплексов Ln(Acr^{Me})₃(DME) (Ln =Sc, La, Gd, Yb).

Введение атома брома в гидроксиакридин приводит к дезактивации люминесценции комплексов на его основе. Вместе с тем разветвленная система сопряженных связей в акридинатных лигандах и их способность интенсивно поглощать в УФ- и видимом диапазонах дали основания ожидать, что синтезированные соединения будут обладать фотовольтаическими свойствами. Это предположение нашло подтверждение при использовании комплексов La(Acr^{Br})₃(DME) и Yb(Acr^{Br})₃(DME) в качестве фотоактивных слоев в OPV-устройствах. Лучший результат был достигнут на трехслойном модельном OPV-устройстве, содержащем лантановый комплекс в качестве фотоактивного материала.

Оксибензофенантролиновые комплексы лантаноидов

Hbphen был получен аналогично акридинолам из 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехина и аминокинолина. Реакции Hbphen и Ln[N(SiMe₃)₂]₃ (Ln = La, Sm, Gd, Er, Yb) (схема 2) в среде ДМЭ

приводят к образованию целевых продуктов в виде темно-коричневых кристаллов с выходом 67–75%. По данным циклической вольтамперометрии, комплексы показали относительную устойчивость к окислению и восстановлению.

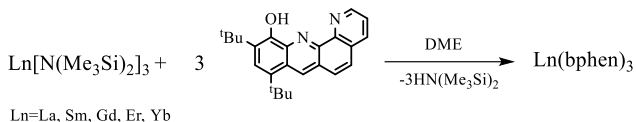


Схема 2. Синтез комплексов $\text{Ln}(\text{bphen})_3$.

Согласно данным PCA, комплексы La, Sm и Yb имеют схожее строение. Атом металла координирован тремя тридентатно связанными лигандами через один атом кислорода и два атома азота (рис. 4а). Таким образом, три объемных тридентатных лиганда полностью заполняют координационную сферу металла и препятствуют координации молекул растворителя, что является преимуществом для ИК-излучающих ионов лантаноидов, чувствительных к наличию связей-тушителей в ближнем координационном окружении.

Расширение сопряженной ароматической системы лиганда Hbphen привело к смещению возбужденных состояний в сторону более низких энергий по сравнению с бидентатными лигандами HAcR^R и, как следствие, позволило достичь эффективной сенсбилизации эмиссии ИК-излучающих ионов лантаноидов. Соединения $\text{Er}(\text{bphen})_3$ и $\text{Yb}(\text{bphen})_3$ обнаружили только характерную металл-центрированную люминесценцию Ln^{3+} (рис. 4б), что говорит об эффективном переносе энергии на ион лантаноида. В то же время для комплекса $\text{Sm}(\text{bphen})_3$, а также для производных лантана и гадолиния была зафиксирована эмиссия в виде широкой полосы в области 600–850 нм, предположительно эксимерной природы.

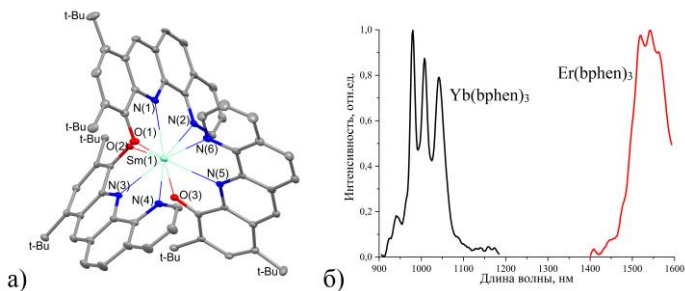


Рис.4. Молекулярное строение комплекса $\text{Sm}(\text{bphen})_3$ (а) и спектры эмиссии комплексов $\text{Er}(\text{bphen})_3$ и $\text{Yb}(\text{bphen})_3$, λ_{ex} 405 нм (б).

Оксибензохинолиновые комплексы РЗМ

Гидроксибензохинолин является структурным изомером гидроксиакридина, однако их электронные свойства и стерические характеристики значительно различаются, приводя к образованию комплексов с принципиально иными фотофизическими свойствами.

Гомолигандные комплексы были получены практически для всего ряда РЗМ реакциями соответствующих силиламидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с HBQ в растворе ДМЭ (схема 3). Реакции легко протекают при комнатной температуре с образованием ожидаемых продуктов в виде желтых кристаллических порошков с выходами 70–80%.

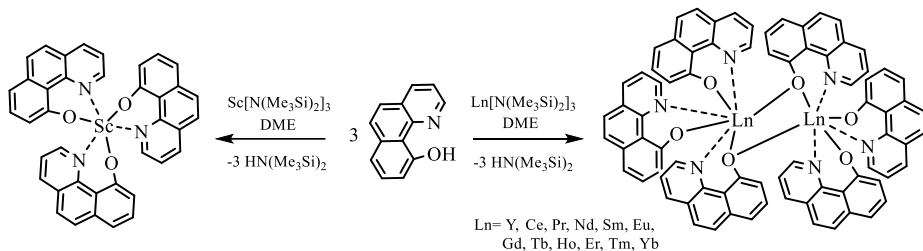


Схема 3. Синтез комплексов $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ и $[\text{Ln}(\text{BQ})_3]_2$.

Комплексы иттрия и иттербия являются centrosymmetric димерами (рис. 5), в которых каждый атом металла связан с двумя терминальными и двумя мостиковыми лигандами BQ через атомы кислорода и азота. Димерный состав остальных комплексов лантаноидов был установлен на основании данных времяпролетной масс-спектрометрии.

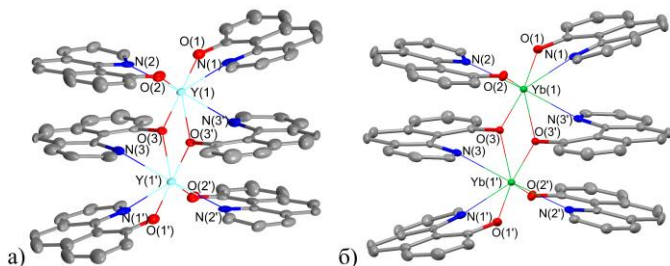


Рис.5. Молекулярное строение комплексов $[\text{Ln}(\text{BQ})_3]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (а), Yb (б)).

В полученном ряду исключение составляет комплекс скандия, который предположительно имеет мономерное строение, что подтверждается результатами масс-спектрометрии и квантово-химическими расчетами, а также отличными от всех полученных

соединений РЗМ свойствами (растворимость, летучесть и люминесценция).

В спектрах фотолюминесценции оксихинолинатных комплексов иттрия и лантаноидов в растворе ТГФ наблюдается двухполосная лиганд-центрированная эмиссия (рис. 6). При возбуждении излучением с длиной волны 410 нм в спектре фотолюминесценции присутствует одна полоса при 510 нм, соответствующая эмиссии енольной формы лиганда. При возбуждении 375 нм спектр содержит две полосы: 510 и 610 нм, соотношение интенсивностей которых изменяется с изменением концентрации комплекса. Для сильно разбавленных растворов в спектре всегда наблюдается только одна полоса при 610 нм, соответствующая эмиссии кето-формы лиганда. Иная картина имеет место для комплекса скандия – обнаружена одна полоса люминесценции с максимумом при 510 нм, не зависящая от длины волны возбуждающего света (375 нм и 410 нм) и концентрации комплекса в растворе. Причина различия спектров комплексов скандия и лантаноидов, вероятно, обусловлена их разным молекулярным строением. При растворении димерных комплексов происходит их частичная диссоциация и перегруппировка лигандов, в результате чего в спектре фотолюминесценции появляется полоса эмиссии кето-формы оксibenзохинолина при 610 нм.

Квантовый выход фотолюминесценции комплекса $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ в растворе ТГФ равен 9%, для комплексов иттрия и лантаноидов $[\text{Ln}(\text{BQ})_3]_2$ эта величина находится в диапазоне 2.5-8%. Интенсивность люминесценции органолантаноидных соединений можно увеличить путем получения ate-производных. С этой целью был синтезирован комплекс $\text{NaSc}(\text{BQ})_4(\text{DME})$, который, как и ожидалось, проявил наиболее интенсивную люминесценцию с квантовым выходом 26%.

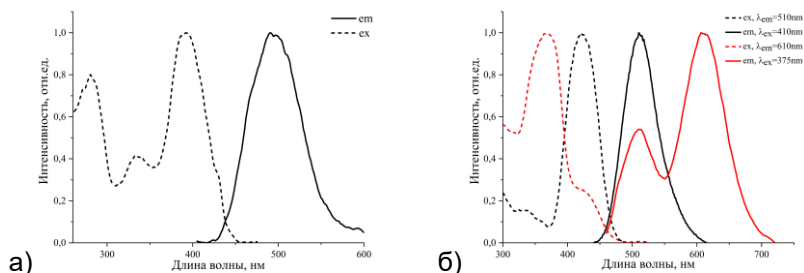


Рис.6. Спектры возбуждения и фотолюминесценции комплексов $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ (а) и $[\text{Sm}(\text{BQ})_3]_2$ (б) в растворе ТГФ (1.0×10^{-3} М).

Металл-центрированная эмиссия была зарегистрирована для твердых образцов оксibenзохинолинатных комплексов. В спектрах фотолюминесценции производных Sm, Eu и Ho в видимой области

кроме лиганд-центрированной эмиссии, наблюдались узкие полосы, характерные для ионов лантаноидов Sm^{3+} , Ho^{3+} и Eu^{3+} . Спектр комплекса самария в видимой области содержит полосы эмиссии Sm^{3+} , относящиеся к переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) (рис. 7а). Металл-центрированная эмиссия комплекса европия при 616 нм, соответствующая переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, наблюдалась только при 77 К, что, вероятно, связано с минимизацией колебательных процессов и уменьшением вероятности безызлучательной релаксации при низких температурах. Комплексы Nd, Er и Yb проявили металл-центрированную люминесценцию в ИК-области (рис. 7б). Наиболее интенсивная полоса в спектре фотolumинесценции комплекса неодима с максимумом 1066 нм относится к переходу $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{I}_{11/2}$. Комплекс иттербия продемонстрировал интенсивную полосу при 978 нм (переход $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) с штарковским расщеплением в области 1000-1100 нм.

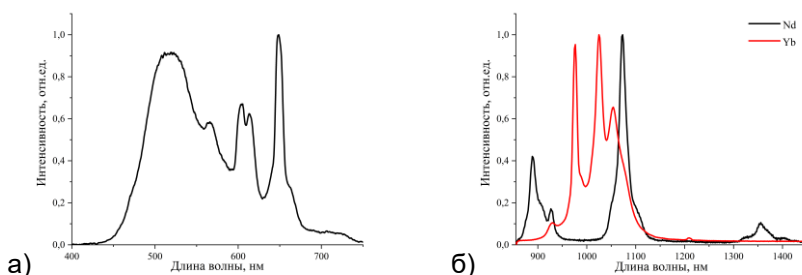


Рис.7. Спектры фотolumинесценции твердых образцов комплексов $[\text{Ln}(\text{BQ})_3]_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (а) и Nd, Yb (б)), $\lambda_{\text{ex}} 405$ нм.

Триплетный уровень BQ лиганда не удалось установить из-за отсутствия фосфоресценции гадолиниевого комплекса. В полученных времяразрешенных спектрах фотolumинесценции интенсивность полос незначительно увеличивается при переходе от 300 к 77 К. Время жизни возбужденного состояния оказалось близким к длительности возбуждающего импульса. Эти особенности указывают на то, что наблюдаемая эмиссия является флуоресценцией и не относится к $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ переходу. Вероятной причиной такого поведения может быть либо относительно быстрая безызлучательная релаксация энергии с триплетного уровня, либо неоптимальное взаимное расположение синглетного и триплетного уровней, препятствующее процессу интеркомбинационной конверсии. Предположительно в передаче энергии возбуждения с лиганда на ион лантаноида участвует состояние ILCT (межлигандный перенос заряда), энергия которого была определена из спектров поглощения и составляет $22\,600\text{ см}^{-1}$.

Обнаруженная интенсивная фотолюминесценция оксихинолилатных комплексов РЗМ послужила основанием для дальнейшего исследования их электролюминесцентных свойств. Электролюминесценция была изучена на трехслойных модельных устройствах конфигурации ИТО/TPD/комплекс/bath/Yb. OLED-устройство с эмиссионным слоем $[\text{Yb}(\text{BQ})_3]_2$ обнаружило люминесценцию ионов Yb^{3+} при 979 нм, соответствующую f-f переходу ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$. Комплексы скандия и иттрия продемонстрировали лиганд-центрированную эмиссию с максимумом полосы при 510 нм и 610 нм соответственно. Сдвиг полосы в спектре электролюминесценции производного иттрия по сравнению со скандиевым комплексом связан с его частичным распадом при приготовлении образца OLED. Согласно данным ТГА, разрушение $[\text{Y}(\text{BQ})_3]_2$ начинается при 623 К. Частичное разложение комплекса приводит к сравнительно невысокой эффективности устройства. В то же время диод на основе $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ показал интенсивную электролюминесценцию с максимумом яркости 1593 кд/м² при 26 Вт, что сопоставимо с лучшими результатами, наблюдаемыми для комплексов скандия с другими органическими лигандами.

Существенное влияние на люминесцентные свойства ионов Ln^{3+} оказывает их ближайшее координационное окружение. Сочетание лигандов различной природы приводит к значительной перестройке фотофизических характеристик комплексов. С этой целью были синтезированы гетеролигандные комплексы $\text{Ln}(\text{BQ})_2\text{Cp}(\text{DME})$ по реакциям НВК с соответствующими цикlopентадиенильными производными лантаноидов в соотношении 2:1 (схема 4).

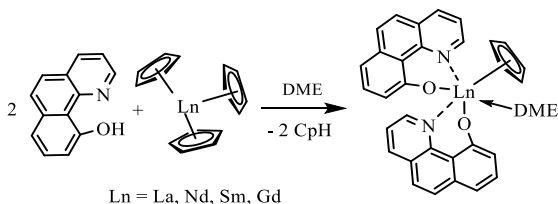


Схема 4. Синтез комплексов $\text{Ln}(\text{BQ})_2\text{Cp}(\text{DME})$.

В случае иттербия в аналогичных условиях соединение состава $\text{Yb}(\text{BQ})_2\text{Cp}(\text{DME})$ не образуется. Основным продуктом реакции является гомолигандный комплекс $[\text{Yb}(\text{BQ})_3]_2$, несмотря на избыток Cp_3Yb . В качестве второго продукта реакции было выделено дициклопентадиенильное производное $\text{Yb}(\text{Cp})_2(\text{BQ})(\text{DME})$. По-видимому, меньший размер иона Yb^{3+} способствует образованию гомолигандного биядерного соединения.

РСА показал, что комплексы $\text{CpLn}(\text{BQ})_2(\text{DME})$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$) являются структурными аналогами (рис. 8). Атом лантаноида

координирован двумя лигандами BQ, одним лигандом Cr и нейтральной молекулой ДМЭ.

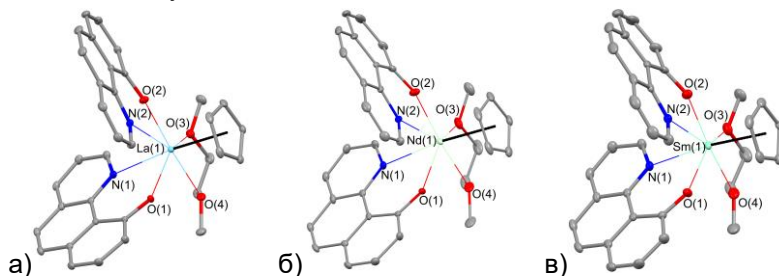


Рис.8. Молекулярное строение комплексов $\text{Ln}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (а), Nd (б), Sm (в)).

Фотолюминесцентные свойства полученных комплексов были изучены на твердых образцах. Все соединения показали лиганд-центрированную эмиссию в области 500–600 нм при 300 и 77 К (λ_{ex} 355 и 405 нм). Было обнаружено, что комплексы Nd, Sm и Yb также проявляют металл-центрированную люминесценцию.

Спектр фотолюминесценции комплекса самария содержит малоинтенсивную широкую полосу лиганд-центрированной эмиссии при 500 нм и набор полос эмиссии Sm^{3+} в видимой области при 570, 605 и 648 нм, соответствующих переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$). Также соединение самария проявляет f-f люминесценцию в ближней ИК-области, вызванную переходами $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, $^6\text{H}_{13/2}$, $^6\text{F}_{1/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{H}_{15/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$ и $^6\text{F}_{11/2}$. Следует отметить, для производных самария металл-центрированная эмиссия в ИК-диапазоне наблюдается редко. Малоинтенсивная лиганд-центрированная полоса излучения в спектре свидетельствует об эффективной передаче энергии возбуждения к ионам Sm^{3+} .

Гетеролигандные комплексы $\text{Yb}(\text{Cr})_2(\text{BQ})(\text{DME})$ и $\text{Nd}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ генерируют слабую металл-центрированную эмиссию в ближнем инфракрасном диапазоне. Причиной низкой интенсивности эмиссии Yb^{3+} и Nd^{3+} в гетеролигандных комплексах по сравнению с их гомолигандными аналогами, по-видимому, является то, что Cr-лиганды не участвуют в процессах сенсбилизации эмиссии Ln^{3+} . Кроме того, они могут выступать в роли тушителей люминесценции за счет безызлучательной передачи энергии на высокочастотные колебания C-H связей, что особенно важно для ИК-излучающих лантаноидов.

Для определения триплетного уровня лиганда BQ были получены спектры фотолюминесценции комплекса $\text{Gd}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ при 300 и 77 К. Положение максимума и форма полосы эмиссии не изменяется при понижении температуры. Для лучшего разделения флуоресцентных и

фосфоресцентных компонент спектров были проведены измерения люминесценции с временным разрешением (рис. 9а,б). Низкотемпературный спектр люминесценции комплекса гадолиния содержит две полосы - в области 500–700 нм и 450–600 нм. Первую полосу можно отнести к фосфоресценции, так как время жизни возбужденного состояния оказалось равным 325 мкс. Другая полоса (450–600 нм) обусловлена флуоресценцией органических лигандов, о чем свидетельствует короткое время жизни 5 нс, находящееся в пределах разрешающей способности измерительной системы. Спектр при 300 К содержит ту же фосфоресцентную полосу, характеризующуюся более коротким временем жизни (6 мкс). Таким образом, полученный комплекс Gd проявляет фосфоресценцию при комнатной температуре, что указывает на реализацию эффективного процесса интеркомбинационной конверсии.

На основании низкотемпературного спектра фотолюминесценции комплекса гадолиния было найдено значение энергии триплетного уровня оксибензохинолина, которое составило $18\,800\text{ см}^{-1}$.

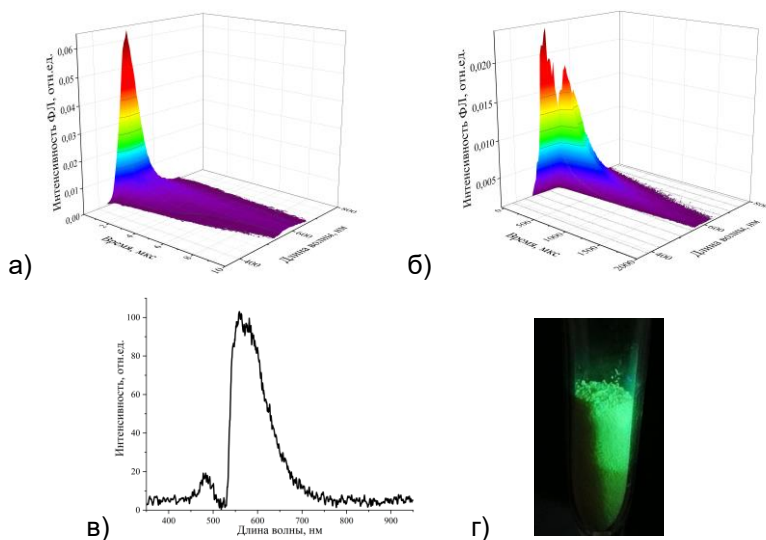


Рис.9. Времяразрешенные спектры фотолюминесценции комплекса $\text{Gd}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ при 300 К (а) и 77 К (б), $\lambda_{\text{ex}} 355\text{ нм}$. Спектр (в) и фотография (г) фосфоресценции комплекса $\text{La}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ при выключенном источнике возбуждения.

Для комплекса $\text{La}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ также была зарегистрирована фосфоресценция при 77 К в виде полосы с максимумом при 500 нм.

Время жизни возбужденного состояния составило 13 мс. Столь длительную фосфоресценцию можно наблюдать невооруженным глазом при выключенном источнике возбуждения (рис. 9).

Сравнение люминесцентных характеристик полученных соединений позволяет сказать, что замена одного лиганда в гомолигандных комплексах Ln^{3+} существенно меняет их фотофизические свойства.

Комплексы лантаноидов с периленом

Известно, что производные двухвалентных Dy и Nd, обладающие высокими восстановительными потенциалами ($E_0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}) = -2.45$ и -2.62 В для Dy и Nd соответственно), способны восстанавливать циклические ароматические углеводороды (нафталин, антрацен) до дианионов.

Изучение реакционной способности дийодидов двухвалентных лантаноидов по отношению к перилену показало, что NdI_2 и DyI_2 также восстанавливают перилен до дианиона. Реакция протекает через образование промежуточного продукта, содержащего фрагмент $[\text{LnI}_2]^+$ и анион-радикал перилена ($\text{Per}^{\cdot-}$) (схема 5), о чем свидетельствуют синий цвет раствора и сигнал ЭПР, который пропадает в течение нескольких минут, и цвет реакционной смеси становится темно-бордовым.

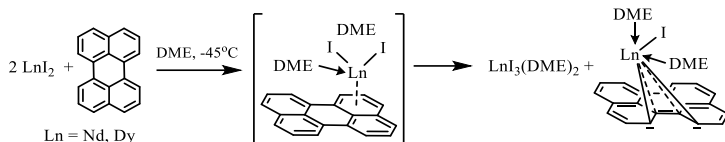


Схема 5. Синтез комплексов $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2$.

Комплекс диспрозия был выделен в виде темно-фиолетовых кристаллов с выходом 60%. Соединение чрезвычайно чувствительно к кислороду и влаге воздуха и распадается с выделением свободного перилена. Периленовый лиганд в $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ находится в форме дианиона, о чем свидетельствует отсутствие ЭПР сигнала как в растворе, так и в твердом состоянии. Молекулярная структура комплекса $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ определена методом PCA (рис. 10а). Атом Dy(1) координирован периленовым лигандом, атомом йода и дополнительно двумя нейтральными молекулами ДМЭ. Координационное число диспрозия равно 8. Периленовый лиганд связан с атомом Dy(1) четырьмя атомами углерода C(1), C(10), C(11) и C(20) диенового фрагмента, сохраняя все протоны, в том числе H(1) и H(20). В ассиметричной ячейке кристалла помимо молекулы комплекса также содержатся некоординированные молекулы перилена, для которых в кристаллической упаковке наблюдается попарное

перекрытие с незначительным смещением парами бензольных колец, расстояния между центрами которых составляют 3.52 Å. Это значение находится в интервале расстояний, характерных для π-π взаимодействий.

Комплекс неодима имеет аналогичный стехиометрический состав комплексу диспрозия, что подтверждено методами ИК-, ЭПР-спектроскопии, магнитными измерениями и данными элементного анализа.

Менее сильные восстановители, такие как диодиды тулия и самария, не вступают в реакцию со свободным периленом не только при пониженной температуре, но и в более жестких условиях. Поэтому для синтеза комплекса самария была использована реакция обмена $K(Per)(DME)_4$ с $SmI_2(THF)_3$ (схема 6).

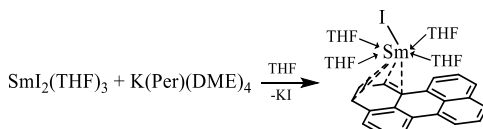


Схема 6. Синтез комплекса $SmI(Per)(THF)_4$.

Выход целевого продукта $SmI(Per)(THF)_4$ в виде темно-фиолетовых кристаллов или мелкокристаллического порошка составил 60%.

По данным PCA, атом $Sm(1)$ в $SmI(Per)(THF)_4$ имеет искаженное октаэдрическое окружение, в котором атом металла координируется периленовым лигандом по η^4 -типу с одним ароматическим кольцом нафталинового фрагмента и атомом йода в апикальных положениях. Координационная сфера $Sm(1)$ дополняется четырьмя нейтральными молекулами ТГФ, расположенными в экваториальной плоскости (рис. 10б).

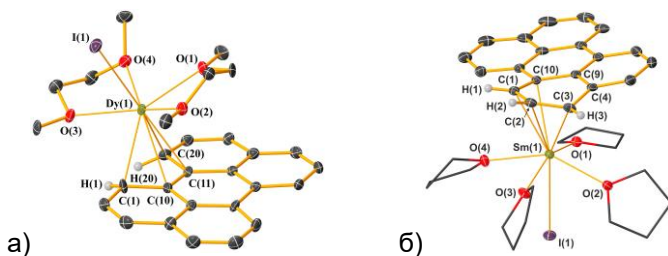


Рис. 10. Молекулярное строение комплексов $DyI(Per)(DME)_2$ (а) и $SmI(Per)(THF)_4$ (б).

В комплексе $SmI(Per)(THF)_4$ атом самария имеет степень окисления +2, а перилен находится в форме анион-радикала, что

подтверждается данными магнитных измерений, ЭПР-спектроскопии и квантово-химических расчетов.

В полученных соединениях перилен не является сенсibiliзирующим лигандом f-f эмиссии Ln^{3+} . Однако, выступая как структурный элемент, он приводит к возникновению люминесценции другой природы.

Спектры фотолюминесценции твердых образцов комплексов Dy и Nd с периленом содержат широкие полосы в области 400-750 и 400-650 нм соответственно. Предположительно эта эмиссия имеет эксимерную природу. Возникновение эксимерной флуоресценции, характерной для полициклических ароматических соединений, связано с их структурными особенностями и для ее наблюдения необходима реализация коротких межмолекулярных контактов, что наблюдается в кристаллической упаковке комплекса диспрозия. Максимум эксимерной эмиссии может изменяться в зависимости от пространственного расположения молекул друг относительно друга. По-видимому, в комплексе неодима реализуется отличный от комплекса диспрозия тип взаимодействия молекул перилена, что приводит к смещению максимума полосы эмиссии. В пользу эксимерной природы люминесценции в комплексах неодима и диспрозия также говорит отсутствие фотолюминесценции соединений в растворах ДМЭ, кроме излучения свободного перилена.

Люминесценция ионов двухвалентных лантаноидов обусловлена 4f-5d переходами и характеризуется широкой полосой испускания, положение максимума которой зависит от координационного окружения иона металла. В спектре фотолюминесценции комплекса $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ при комнатной температуре наблюдается полоса с максимумом при 758 нм, которую можно отнести к f-d эмиссии Sm^{2+} (рис. 11).

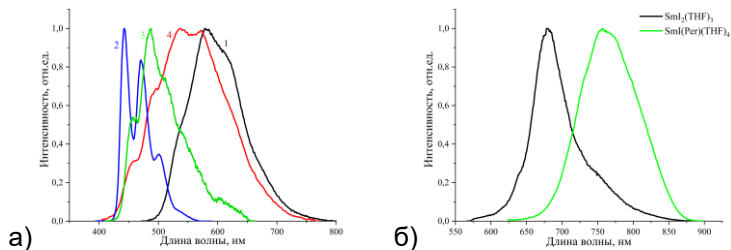


Рис.11. Спектры фотолюминесценции твердого образца перилена-1, перилена в растворе ДМЭ (2.0×10^{-5} М)-2, твердых образцов комплексов Nd-3 и Dy-4 (а), λ_{ex} 405 нм; спектры фотолюминесценции комплексов $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ и $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М), λ_{ex} 395 нм (б).

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы координационные комплексы РЗМ с 1,3-ди-*трет*-бутил-7-метилакридин-4-олом, 1,3-ди-*трет*-бутил-7-бромакридин-4-олом, 8,10-ди-*трет*-бутилбензо[*b*][1,10]фенантролин-11-олом и 10-гидроксibenzo[*h*]хинолином.
2. Показано, что полициклические ароматические N,O-хелатные лиганды способны сенсibilизировать металл-центрированную люминесценцию трехвалентных лантаноидов. Лиганды с более протяженной сопряженной π-системой эффективно сенсibilизируют люминесценцию ионов лантаноидов, излучающих в ИК-области.
3. Предложена схема передачи энергии возбуждения от лиганда к ионам лантаноидов, включающая состояния с переносом заряда между лигандами (ILCT). Показано, что участие ILCT состояний в процессе диссипации энергии возбуждения приводит к снижению эффективности сенсibilизации Ln^{3+} .
4. Экспериментально установлена энергия триплетного уровня оксibenзохиналинатного лиганда (BQ) на основании низкотемпературного спектра фосфоресценции комплекса $\text{Gd}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ – $18\,800\text{ см}^{-1}$.
5. Продемонстрирована возможность использования синтезированных комплексов в качестве эмиссионных слоев в OLED-устройствах. Сконструированное модельное OLED-устройство на основе $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ обнаружило ярко-зеленую электролюминесценцию, интенсивность которой составила 1593 кд/м^2 при 26Вт, что сопоставимо с лучшими результатами, полученными для комплексов скандия с другими органическими лигандами.
6. Впервые получены комплексы лантаноидов (Nd, Dy, Sm) с периленом. Найдено, что комплексы неодима и диспрозия – $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ – могут быть синтезированы прямой реакцией перилена с LnI_2 , тогда как комплекс самария – $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ – получен по реакции обмена $\text{K}(\text{Per})(\text{THF})_4$ с $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$. Комплекс самария показал f-d люминесценцию катиона Sm^{2+} .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи по теме диссертации

1. Balashova, T. V. Synthesis and structure of a samarium complex with perylene / T. V. Balashova, S. K. Polyakova, V. A. Ilichev, E. V. Baranov, G. K. Fukin, K. A. Kozhanov, G. Yu. Zhigulin, S. Yu. Ketkov, M. N. Bochkarev // *Organometallics*. – 2023. – V. 42. – P. 3283-3291.

2. Балашова Т. В. Первые периленовые комплексы неодима и диспрозия / Т. В. Балашова, С. К. Полякова, А. А. Фагин, В. А. Ильичев, К. А. Кожанов, Е. В. Баранов, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев // *Коорд. хим.* – 2023. – Т. 49. – С. 259-268.

3. Balashova, T. V. New NIR-luminescent lanthanide complexes with tridentate oxybenzophenanthroline ligands / T. V. Balashova, M. V. Arsenyev, S. K. Polyakova, V. A. Ilichev, R. V. Rummyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // *New J. Chem.* – 2023. – V. 47. – P. 9164-9173.

4. Balashova, T. V. New luminescent 10-oxybenzoquinolate complexes of rare earth metals / T. V. Balashova, S. K. Polyakova, V. A. Ilichev, A. A. Kukinov, R. V. Rummyantsev, G. K. Fukin, I. D. Grishin, A. N. Yablonskiy, A. F. Shestakov, M. N. Bochkarev // *J. Rare Earths*. – 2023. – V. 41. – P. 1135-1143.

5. Balashova, T. V. Synthesis and luminescent properties of heteroleptic lanthanide complexes with oxybenzo[h]quinoline / T. V. Balashova, S. K. Polyakova, V. A. Ilichev, A. A. Kukinov, R. V. Rummyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // *Aust. J. Chem.* – 2022. – V. 75. – P. 532-542.

6. Balashova, T. V. Synthesis, structure and luminescent properties of rare-earth-metal oxyacridinates / T. V. Balashova, S. K. Polyakova, M. V. Arsenyev, V. A. Ilichev, A. A. Kukinov, A. V. Marugin, R. V. Rummyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 2021 – P. 1441-1451.

7. Polyakova, S. K. Utilizing o-quinone methide chemistry: synthesis of sterically hindered acridin-4-ols / S. K. Polyakova, T. V. Balashova, R. V. Rummyantsev, M. V. Arsenyev, G. K. Fukin, S. A. Chesnokov // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V. 31. – P. 262-264.

Тезисы докладов, представленных на конференциях:

1. Полякова, С. К. Комплексы двух- и трехвалентных лантаноидов с периленом / С. К. Полякова, Т. В. Балашова, Е. В. Баранов, М. Н. Бочкарев // Научная конференция “Развитие металлоорганической и координационной химии в XXI веке”, Нижний Новгород, 2023. - С. О45.

2. Полякова, С.К. Первый металлоорганический комплекс самария с периленом / С. К. Полякова, Т. В. Балашова, Е. В. Баранов, М. Н. Бочкарев // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2023 г. - С. 276.

3. Полякова, С. К. Синтез, строение и свойства лантаноидных комплексов с бензофенантролиновыми лигандами / С. К. Полякова, Т. В. Балашова, М. В. Арсеньев, Р. В. Румянцев, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, 2022. - С. 158.

4. Polyakova, S. K. New oxybenzophenanthroline complexes of lanthanides / S. K. Polyakova, T. V. Balashova, M. V. Arsenyev, R. V. Rummyantsev, M. N. Bochkarev // Всероссийская конференция с международным участием «VII Российский день редких земель», Казань, 2022. - С. 85.

5. Полякова, С. К. Синтез и люминесцентные свойства комплексов скандия с оксибензохинолиновыми лигандами / С. К. Полякова, Т. В. Балашова, А. А. Кукинов, Р. В. Румянцев, М. Н. Бочкарев // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021. – С. 308.

6. Polyakova, S. K. New luminescent oxybenzoquinoline complexes of rare earth metals / S. K. Polyakova, T. V. Balashova, V. A. Ilichev, A. A. Kukinov, R. V. Rummyantsev, M. N. Bochkarev // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021", St Petersburg, 2021. – P. 304.

7. Полякова, С. К. Гетеролигандные комплексы лантаноидов с оксибензохинолиновыми лигандами / С. К. Полякова, Т. В. Балашова, В. А. Ильичев, Р. В. Румянцев, М. Н. Бочкарев // XXVII Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки), Нижний Новгород, 2020. - С. 301.

8. Полякова, С. К. Комплексы d- и f-металлов с замещенными оксиакридиновыми лигандами. Синтез, строение, свойства / С. К. Полякова, М. В. Арсеньев, Т. В. Балашова, А. А. Кукинов, М. Н. Бочкарев // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2020. - С. 171.

9. Polyakova, S. K. Photophysical properties of substituted La and Yb oxyacridinolates / S. K. Polyakova, T. V. Balashova, M. V. Arsenyev, V. A. Ilichev, A. A. Kukinov, M. N. Bochkarev // International conference "Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)", Nizhny Novgorod, 2020. – P. 52.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю профессору д.х.н. Бочкареву М.Н. и наставнику к.х.н. Балашовой Т.В. за ценные советы и рекомендации на протяжении всей научной деятельности. Особая признательность выражается научному коллективу сектора комплексов редкоземельных элементов ИМХ РАН (к.х.н. Фагин А.А., к.х.н. Ильичев В.А., к.х.н. Бухвалова С.Ю. и Рогожин А.Ф., Остросаблин А.Н.) за помощь в выполнении работы и постоянную поддержку. Автор благодарит своих соавторов за непосредственный вклад в проведение физико-химических исследований полученных соединений и обсуждение результатов.