

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**



На правах рукописи

Полякова Светлана Константиновна

**Комплексы редкоземельных металлов с полициклическими
ароматическими лигандами**

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

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. β-дикетонатные комплексы РЗМ	10
1.1.1. Комплексы РЗМ, содержащие ацетилацетонатные лиганды с нафтильным и перфторированными алкильными заместителями	11
1.1.2. Комплексы РЗМ, содержащие ацетилацетонатные лиганды с арильными заместителями	24
1.2. Карбоксилатные комплексы РЗМ	31
1.3. Оксохинолинатные комплексы РЗМ	39
1.3.1. Строение и электролюминесцентные свойства оксохинолинатных комплексов РЗМ	39
1.3.2. Комплексы РЗМ с замещенными оксохинолинатными лигандами	48
1.3.2. Применение оксохинолинатных комплексов РЗМ	53
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	56
2.1. Оксиакридинатные комплексы РЗМ	56
2.2. Оксибензофенантролинатные комплексы лантаноидов	68
2.3. Оксибензохинолинатные комплексы РЗМ	75
2.3.1. Гомолигандные оксибензохинолинатные комплексы РЗМ	75
2.3.2. Гетеролигандные оксибензохинолинатные комплексы лантаноидов	86
2.4. Комплексы лантаноидов с периленом	94
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	105
3.1. Общая техника выполнения эксперимента	105
3.2. Описание методик синтеза	107
ВЫВОДЫ	120
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ	154

ВВЕДЕНИЕ

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 иона лантаноида (по схеме Яблонского-Кросби) [5, 6]. В общем случае в качестве сенсibilизаторов 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 сенсibiliзирующих 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 тоже 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 ОН-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**:

- 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, комплексонометрического титрования, ЯМР-, ЭПР- и ИК-спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (LDI-TOF), рентгеноструктурного анализа (РСА). 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 Acr^{Me} и Acr^{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 $\text{La}(\text{Acr}^{\text{Br}})_3(\text{DME})$, 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 *brhen* 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 фотолуминесценция 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. Продемонстрирована 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 $\text{Ln}(\text{BQ})_2\text{Cp}(\text{DME})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Установлено, что в случае иттербия соединение с аналогичным соотношением BQ и Cp лигандов не образуется. Продемонстрирована 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 перилоном. 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 перилоном. 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 $\text{Sm}, \text{Nd}, \text{Dy}$ 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-Офелта 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: синтез, выделение и очистка новых соединений; разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 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 РНФ (20-73-10115, 22-23-00547).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Выбор лиганда является ключевым инструментом в дизайне люминесцентных комплексов лантаноидов. Одним из самых активно используемых для этих целей классов соединений являются производные β -дикетонов [8, 9]. В литературе представлено множество работ, посвященных синтезу и изучению фотофизических свойств дикетонатных комплексов Ln^{3+} . Наряду с дикетонами, значительный вклад в разработку органолантаноидных люминесцентных материалов вносят и другие классы лигандов, такие как ароматические и гетероароматические карбоновые кислоты [10, 11], а также 8-гидроксихинолин и его замещенные аналоги [7].

Основные преимущества этих лигандов заключаются в:

- эффективном поглощении и последующей передаче энергии возбуждения на ионы Ln^{3+} (процесс сенсibilизации),
- высокой комплексообразующей способности, обусловленной наличием двух донорных атомов (кислорода и азота), которые образуют устойчивые комплексы за счет хелатного связывания иона металла,
- химической и структурной универсальности, создающих широкое структурное разнообразие этих соединений,
- возможности их модификации, позволяющей целенаправленно настраивать свойства комплексов.

1.1. β -дикетонатные комплексы РЗМ

Простейшим представителем класса β -дикетонов является ацетилацетон $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Все остальные дикетоны считаются его производными, образованные замещением метильных групп. Введение и варьирование заместителей в β -дикетонатных лигандах позволяет влиять на эффективность люминесценции комплексов на их основе, за счет настройки триплетных уровней, что важно для обеспечения хорошей передачи энергии возбуждения к ионам лантаноидов. Кроме того, заместители в лиганде способны изменять и регулировать физико-химические характеристики будущих люминесцентных материалов.

Соединения лантаноидов на основе β -дикетонов с конденсированными ароматическими заместителями характеризуются значительно более интенсивной люминесценцией по сравнению с дикетонатами, содержащими алифатические группы.

Протяженная ароматическая система полициклического фрагмента обуславливает высокие коэффициенты экстинкции в широком диапазоне длин волн, что позволяет достичь эффективного поглощения энергии возбуждения.

На рисунке 1 приведены примеры β -дикетонатных лигандов, содержащих полициклические ароматические заместители, для которых известны координационные комплексы с ионами РЗМ.

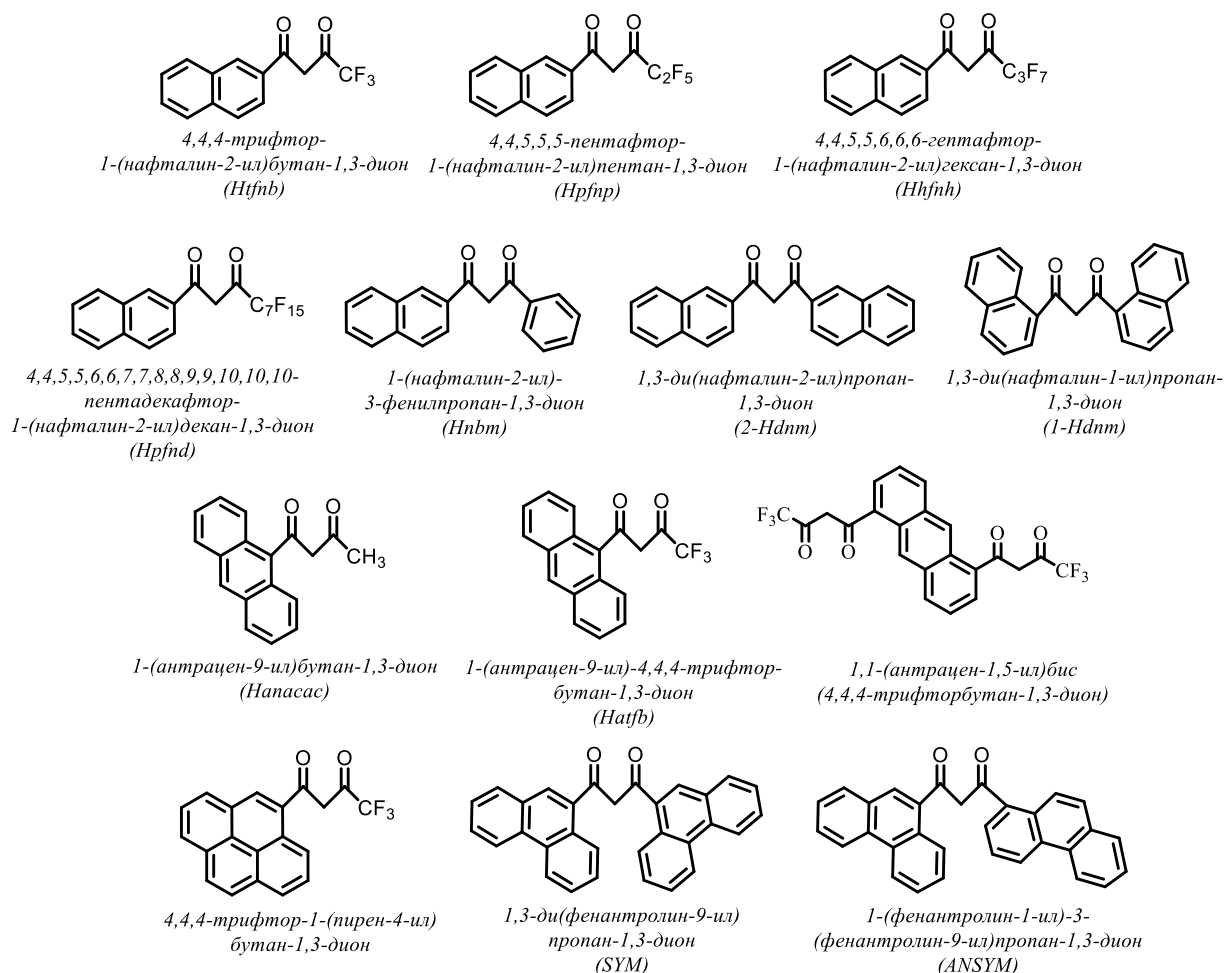


Рисунок 1. Примеры β -дикетонов, используемых для построения координационных комплексов РЗМ.

1.1.1. Комплексы РЗМ, содержащие ацетилацетонатные лиганды с нафтильным и перфторированными алкильными заместителями

Комбинация конденсированной ароматической системы и фторированных алкильных групп в β -дикетонатных лигандах приводит к тому, что подобные системы являются высокоэффективными «антеннами» для сенсibilизации люминесценции ионов

Ln^{3+} . Большинство исследований посвящено комплексам лантаноидов с 4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионом (Htfnb). Одно из первых упоминаний о взаимодействии диона Htfnb с ионами лантаноидов было опубликовано в работе [12]. Т. Shigematsu с соавторами показали, что нафтилтрифторацетилацетонат может быть использован для спектрофлуориметрического определения ионов европия и самария с низким пределом обнаружения 0.1 мкг/л и 0.1 мг/л для Eu^{3+} и Sm^{3+} соответственно. При этом комплексы не были выделены и охарактеризованы.

Последующие исследования состава и строения показали, что координационная сфера иона лантаноида в трис(β -дикетонатных) комплексах ненасыщена, что компенсируется координацией молекул растворителя. Известны примеры комплексов с координационно связанными молекулами воды $\text{Eu}(\text{tfnb})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{tfnb})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [13-16], диметилсульфоксида $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{DMSO})_2$ [15], тетрагидрофурана $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{tfnb})(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$) [17, 18], метанола и этанола $\text{La}(\text{tfnb})_3(\text{MeOH})_3$, $[\text{La}(\text{tfnb})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})](\text{EtOH})$ [19], $\text{Ho}(\text{tfnb})_3(\text{MeOH})_2$ [20], $\text{Pr}(\text{tfnb})_3(\text{MeOH})_2$ [21] (рис. 2).

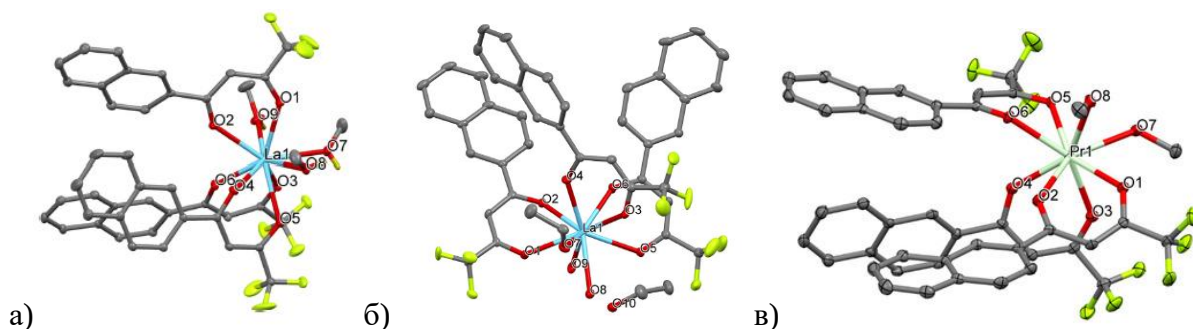


Рисунок 2. Молекулярное строение комплексов $\text{La}(\text{tfnb})_3(\text{MeOH})_3$ (а), $[\text{La}(\text{tfnb})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})](\text{EtOH})$ (б) и $\text{Pr}(\text{tfnb})_3(\text{MeOH})_2$ (в).

В ряду перечисленных комплексов наиболее яркая металл-центрированная люминесценция была зарегистрирована для соединения $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{DMSO})_2$, квантовый выход которой составил 75% [15]. Однако, как правило, координационно связанные молекулы растворителя, содержащие высокоэнергетические О–Н связи в ближайшем координационном окружении Ln^{3+} , являются причиной низкой эффективности металл-центрированной люминесценции. Поэтому для вытеснения молекул растворителя из координационной сферы Ln^{3+} в эти соединения вводятся нейтральные лиганды, координационно связанные с ионами лантаноидов через донорные атомы кислорода, азота или серы – $\text{Ln}(\text{tfnb})_3\text{L}$ (L – нейтральный лиганд). В качестве нейтральных лигандов наиболее предпочтительны гетероциклические амины, такие как 2,2'-бипиридин (bipy), 1,10-фенантролин (phen) и их производные. Нейтральные лиганды обеспечивают

дополнительную структурную жесткость молекул комплекса, минимизируя процессы безызлучательной релаксации. В тоже время, эти лиганды хорошо поглощают энергию возбуждения и могут выступать в качестве дополнительных сенсibilизаторов эмиссии Ln^{3+} . При развитии химии нафтилтрифтордикетонатных комплексов лантаноидов с целью улучшения люминесцентных характеристик происходило постепенное усложнение структуры нейтральных лигандов (рис. 3), что можно проследить на примере работ [13, 14, 22-34].

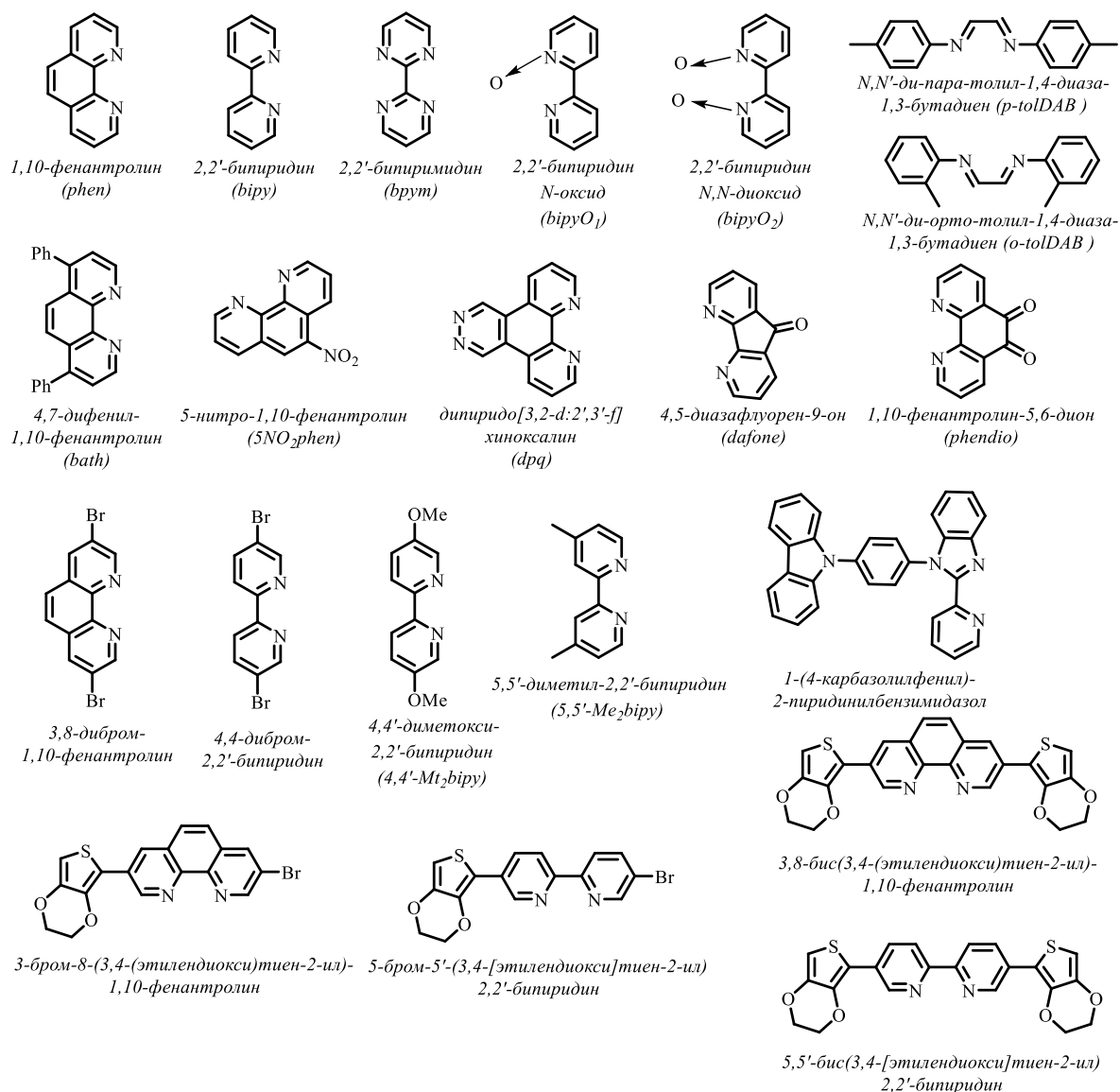


Рисунок 3. Примеры нейтральных лигандов в нафтилтрифторацетилацетонатных комплексах $\text{Ln}(\text{tfnb})_3\text{L}$.

Общим способом получения гетеролигандных комплексов $\text{Ln}(\text{tfnb})_3\text{L}$ являются реакции метатезиса хлоридов или нитратов лантаноидов с дикетоном Htfnb и нейтральным лигандом L , протекающие при соотношении реагентов 1:3:1 в среде этанола,

или реакции замещения координированных молекул растворителя в комплексах $\text{Ln}(\text{tfnb})_3(\text{sol})_n$ на азот-, кислород-, серасодержащие органические лиганды.

Согласно PCA, гетеролигандные комплексы $\text{Ln}(\text{tfnb})_3\text{L}$ демонстрируют подобное строение (рис. 4) [13, 20-24]. Они являются мономерами, в которых атом лантаноида координирован шестью атомами кислорода трех анионных tfnb лигандов и двумя атомами азота двух нейтральных лигандов. Координационное число Ln^{3+} равняется восьми, а координационным полиэдром является искаженная квадратная антипризма. Однако существуют примеры комплексов с другим молекулярным строением. Например, в комплексе $\text{Pr}(\text{tfnb})_3(\text{bipy})_2$ [21] атом празеодима имеет десятикоординационное окружение за счет связывания с двумя нейтральными лигандами bipy . Комплекс европия $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3]_2(\text{bpyr})$ с 2,2'-бипиримидином (bpyr) (рис. 4), представляет собой димер, так как bpyr содержит два координационных центра и является дитопным лигандом [13]. Два атома Eu связаны через мостиковый бипиримидин, который находится в кристаллографическом центре симметрии, так что вся молекула центросимметрична, также каждый атом европия координирован тремя хелатно связанными лигандами tfnb . Несмотря на то, что комплекс $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3]_2\text{bpyr}$ имеет димерное строение, координационный полиэдр каждого атома европия, также как и в мономерных комплексах – искаженная квадратная антипризма с координационным числом = 8.

Использование объемных нейтральных лигандов может препятствовать координации трех дикетонатных лигандов на ион лантаноида. При синтезе комплекса $[\text{Eu}(\text{tfnb})_2(\text{topo})_2(\text{NO}_3)]$ (topo – триоктилфосфиноксид) [35], несмотря на соотношение дикетона к нитрату европия 3:1, полученный продукт содержал только два дикетонатных лиганда (рис. 4). В молекуле комплекса атом европия координирован двумя бидентатно связанными tfnb лигандами, двумя монодентатно связанными фосфиноксидами и бидентатно связанным нитрат-анионом, что делает координационную сферу металла насыщенной и препятствует координации третьего объемного лиганда tfnb вместо небольшого иона NO_3^- .

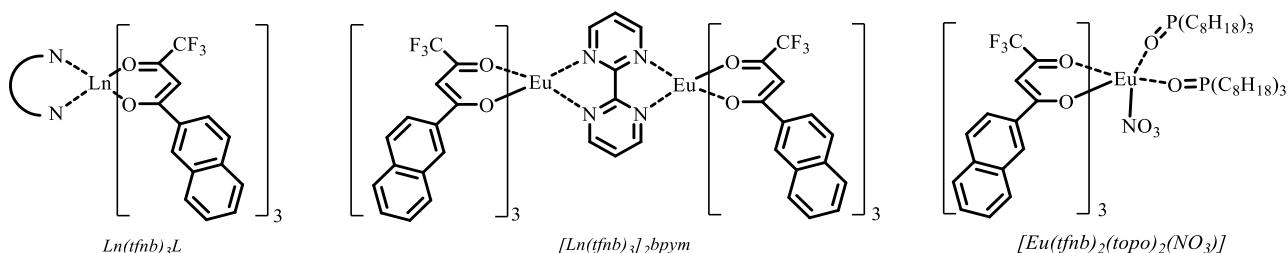


Рисунок 4. Гетеролигандные нафтилтрифторацетилацетонатные комплексы $\text{Ln}(\text{tfnb})_3\text{L}$.

Важной характеристикой лиганда в люминесцентных комплексах является значение триплетного уровня. Анализ литературных данных показал, что энергия 3T_1 нафтилтрифторацетилацетоната варьируется в диапазоне 18189 - 19600 см^{-1} [15, 24, 29, 36]. В соответствии со значениями 3T_1 , дион tfnb способен сенсibilизировать металл-центрированную эмиссию ионов лантаноидов, излучающих в видимой (Eu^{3+} , Sm^{3+}) и ИК-областях (Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}). Сравнение квантовой эффективности люминесценции в гетеролигандных комплексах показывает, что введение нейтральных лигандов, как правило, повышает эффективность люминесценции. Например, нафтилтрифторацетилацетонатный комплекс европия с фенантролином в качестве нейтрального лиганда демонстрирует увеличение квантового выхода эмиссии в 1,5 раза [13]. Тем не менее, стратегия введения дополнительного лиганда не всегда является успешной. В работе [14] комплексы европия $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{o-tolDAB})$ и $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{p-tolDAB})$ с N,N-замещенными диазобутадиеновыми нейтральными лигандами (o-tolDAB – N,N'-ди-о-тилил-1,4-диаза-1,3-бутадиен, p-tolDAB – N,N'-ди-п-тилил-1,4-диаза-1,3-бутадиен) обнаружили металл-центрированную эмиссию Eu^{3+} низкой интенсивности, вследствие возникновения тушащих ILCT состояний.

Комплексы лантаноидов на основе диона tfnb находят различные применения благодаря наличию эффективной люминесценции. Они используются в качестве эмиссионных слоев в OLED-устройствах, как биовизуализирующие и светочувствительные терапевтические агенты в биомедицинских приложениях.

Так комплексы эрбия $\text{Er}(\text{tfnb})_3(\text{bipy})$ [37] и иттербия $\text{Yb}(\text{tfnb})_3(\text{phen})$ [24] были успешно использованы в качестве активного слоя при создании OLED-устройств: ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Er}(\text{tfnb})_3(\text{bipy})/\text{Ca}/\text{Al}$ и ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $\text{Yb}(\text{tfnb})_3(\text{phen})/\text{TPBI}/\text{LiF}/\text{Al}$. В спектрах электролюминесценции наблюдались только полосы металл-центрированной эмиссии соответствующих ионов лантаноидов Er^{3+} и Yb^{3+} . Полученные значения характеристик OLED-ячеек на основе комплекса иттербия (квантовый выход электролюминесценции 0.042%, максимальная яркость 11 $\text{мкВт}/\text{см}^2$ при 8.5 Вт) являются исключительно высокими для такого типа излучателей.

Увеличение эффективности электролюминесценции ионов лантаноидов может быть достигнуто путем легирования их комплексов в полимерные матрицы, используя принцип «гость-хозяин» [38, 39, 40]. Это было продемонстрировано на примерах производных европия $\text{Eu}(\text{tfnb})_3\text{L}$ (L = phen, bath – 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, DPEPO – бис(2-(дифенилфосфино)фенил)эфироксид, SFXPO – 4',5'-бис-(дифенилфосфино)-спиро[флуорен-9,9'-ксантен]).

OLED-устройство конфигурации ITO/PEDOT:PSS/PVK/CBP:PBD:Eu(tfnb)₃(SFXPO)/TPBI/LiF/Al обнаружило высокую яркость электролюминесценции Eu³⁺ равную 100 кд/м² с внешней квантовой эффективностью 3.7% [38].

Однослойное устройство с комплексом Eu(tfnb)₃(DPEPO), легированным в 2,6-бис(3-(карбазол-9-ил)фенил)пиридин (26DCzPPy), ITO/HAT-CN/HAT-CN(0.2 мас.%):TAPC/Eu(tfnb)₃(DPEPO):26DCzPPy/TmзPyP26PyB/LiF/Al продемонстрировало чисто красный цвет свечения [39]. Оптимизация устройства путем варьирования процентного содержания комплекса в полимерной матрице (3 мас.%), позволила достичь квантовой эффективности 6% и яркости 2108 кд/м² при напряжении включения 3.5 Вт.

В качестве биовизуализирующих и светочувствительных терапевтических агентов для лечения онкологических заболеваний были разработаны комплексы Eu(tfnb)₃(dpq) и Tb(tfnb)₃(dpq) (dpq – дипиридо[3,2-d:2',3'-f]хиноксалин) (рис. 5) [41]. Энергии триплетных уровней как анионного tfnb лиганда, так и нейтрального dpq лиганда хорошо согласуются с резонансным уровнем Eu³⁺, вследствие чего соединение Eu(tfnb)₃(dpq) проявило ярко-красную эмиссию. В случае комплекса тербия триплетные уровни лигандов и резонансный уровень Tb³⁺ расположены достаточно близко, что делает возможным обратный перенос энергии Ln³⁺ → ³T₁. Это отражается на эффективности металл-центрированной эмиссии соединения Tb(tfnb)₃(dpq), которое продемонстрировало более низкий квантовый выход люминесценции по сравнению с комплексом европия (квантовый выход Eu 19.9%, а Tb – 15.5%). Оба соединения проявили значительную фотоцитотоксичность в клетках под действием облучения с длиной волны 365 нм, что делает их перспективными материалами в области биовизуализации и фототерапии онкологических заболеваний.

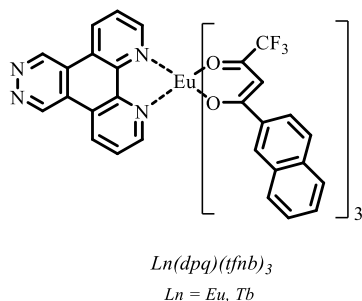


Рисунок 5. Комплексы Ln(tfnb)₃(dpq).

Соединения, содержащие полициклические ароматические фрагменты, способны реагировать на УФ-облучение изменениями в своей структуре или свойствах. Подобные

системы перспективны для широкого спектра применений, к числу которых относятся оптические устройства хранения информации и защищенная печать. Пример β -дикетонатного комплекса европия с эффективной фотолюминесценцией, управляемой УФ-излучением, представлен в работе [42].

При воздействии на бесцветные кристаллы комплекса $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{bre})(\text{MeOH})]$ (bre - 1,2-бис(4-пиридил)этилен) УФ-излучением в течение 12 часов образуются темно-желтые кристаллы продукта димеризации исходного комплекса (рис. 6).

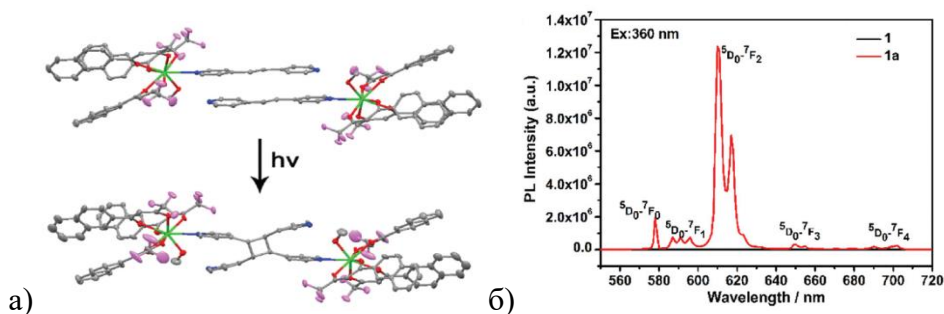


Рисунок 6. Молекулярное строение (а) и спектры фотолюминесценции (б) исходного комплекса $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{bre})(\text{MeOH})]$ (1) и продукта его димеризации (1а).

В процессе фотореакции молекулярное строение комплекса изменяется: происходит димеризация двух олефиновых фрагментов нейтральных лигандов bre с образованием циклобутана. Оптические свойства двух комплексов отчетливо различались. Исходное соединение обладало слабой люминесценцией в твердом состоянии. В то время как после УФ-облучения полученный комплекс обнаружил яркую металл-центрированную эмиссию Eu^{3+} с квантовым выходом 49.17%. Причину такого поведения авторы объясняют наличием у исходного соединения LMCT состояния, которое участвует в процессах безызлучательной релаксации.

Как правило, координационные комплексы лантаноидов чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому для практического применения в области люминесцентных материалов они иммобилизуются в подходящую матрицу. В работе [16] сообщается об инкапсуляции комплекса $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{bipy})$ в циклодекстрин (ЦД) путем их совместного осаждения из смеси растворителей этилацетат/вода. В подобных системах «гость-хозяин» ЦД действует как лиганд второй сферы, нековалентно присоединенный к лигандам первой сферы. Помимо изменения механической и термической стабильности комплекса-гостя включение в ЦД может также влиять на его фотофизические свойства. При инкапсуляции комплекса в ЦД некоторые полосы эмиссии Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$) сместились относительно полос эмиссии Eu^{3+} в исходном комплексе, также число

штарковских компонент для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-2}$ увеличилось, что указывает на снижение симметрии координационного окружения Eu^{3+} . Наблюдаемые изменения в спектре фотолюминесценции свидетельствуют о взаимодействии матрицы с комплексом европия $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{bipy})$ и подтверждают возможность инкапсуляции без потери люминесцентной активности.

Возможность включения комплексов в матрицу также показали в своей работе J. Feng с соавторами [43]. Люминесцентный комплекс тулия $\text{Tm}(\text{tfnb})_3(\text{H}_2\text{O})$ был ковалентно связан с упорядоченным мезопористым материалом на основе диоксида кремния (MCM-41) через функционализированную группу 5-(N,N-бис-3-(триэтоксисилил)пропил)уреил-1,10-фенантролина (схема 1). Полученный материал обладал эмиссией Tm^{3+} в ИК-области.

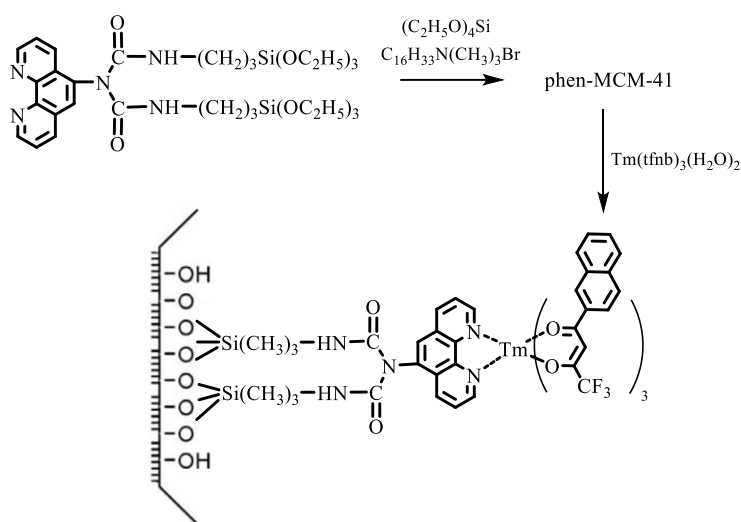


Схема 1. Синтез мезопористого материала MCM-41, содержащего комплекс тулия $\text{Tm}(\text{tfnb})_3$.

Наряду с комплексами LnL_3 , содержащими три анионных β -дикетонатных лиганда, существуют также соединения типа $[\text{LnL}_4]^-$ (ate- или тетракис-комплексы). В случае подобных соединений возможна дополнительная настройка фотофизических свойств путем изменения противоиона, что позволяет влиять на строение металлокомплекса, в частности на координационную геометрию иона лантаноида. Как правило, тетракис-системы с бидентатными лигандами характеризуются насыщенным восьмикоординационным окружением иона лантаноида, которое экранирует и предотвращает координацию молекул-тушителей люминесценции на Ln^{3+} . В качестве противоионов наиболее часто используются катионы щелочных металлов или объемные

асимметричные органические ионы, такие как пиперидиний, имидазолий, четвертичный аммоний.

Тетракис-комплексы европия с нафтилтрифторацетилацетонатными лигандами и пиперидинием в качестве противоиона были синтезированы реакциями β -дикетона и пиперидина с хлоридом европия в этаноле [44]. Соединения как в твердом виде, так и в растворе ацетонитрила, продемонстрировали яркую оранжево-красную флуоресценцию при комнатной температуре, характерную для Eu^{3+} .

Для получения композитных люминесцентных материалов на основе тетракис(β -дикетонатных) комплексов лантаноидов также используются ионные жидкости (ИЖ), которые одновременно выступают в качестве противоиона и реакционной среды. ИЖ представляют собой соли с температурой плавления ниже 100°C , состоящие из объемных органических катионов и небольших органических или неорганических анионов. ИЖ являются привлекательными растворителями для спектроскопических исследований, поскольку они демонстрируют хорошую термическую, химическую, электро- и фотостабильность, а также позволяют достичь высоких квантовых выходов люминесценции.

Наиболее часто используемые имидазольевые ИЖ содержат катион 1-алкил-3-метилимидазолия $[\text{C}_n\text{mim}]^+$.

В исследовании К. Driesen [45] интенсивная люминесценция в ближнем ИК-диапазоне наблюдалась при УФ-возбуждении для комплекса $[\text{Nd}(\text{tfnb})_4]^-$, растворенного в $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$. В том же году в работе К. Lunstroot [46] было изучено люминесцентное поведение тетракис-комплекса самария $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Sm}(\text{tfnb})_4]$ (рис. 7) как в ИЖ в качестве которой использовался бис(трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, так и в обычном растворителе - ацетонитриле. Для обоих растворов была зарегистрирована металл-центрированная эмиссия Sm^{3+} с относительными квантовыми выходами 1.58% и 1.88% соответственно. Различие значений квантовых выходов авторы связывают с процессами тушения люминесценции. По данным РСА в комплексе между катионом имидазолия и атомами кислорода β -дикетонатных лигандов образуются водородные связи $\text{O}\cdots\text{H}$, которые приводят к уменьшению эффективности эмиссии в ИЖ. При растворении комплекса в полярном растворителе, таком как ацетонитрил, сольватация аниона увеличивает расстояние между катионом имидазолия и анионным комплексом самария, что исключает $\text{O}\cdots\text{H}$ взаимодействие и, как следствие, уменьшает вероятность безызлучательной релаксации.

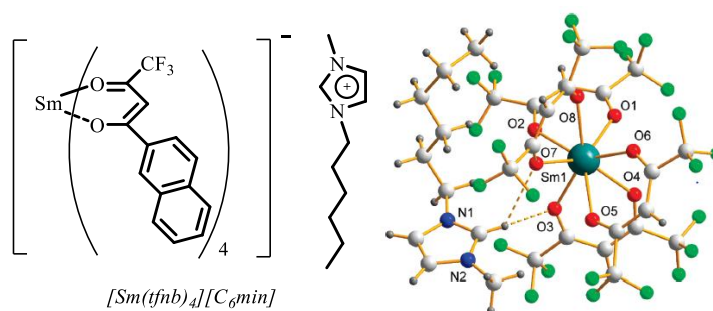


Рисунок 7. Комплекс $[C_6mim][Sm(tfnb)_4]$.

Системы тетраakis(комплекс)-ионная жидкость могут быть применены для разработки лазерных красителей или в качестве люминесцентных материалов для дисплеев и светопреобразующих устройств. Также они могут быть использованы для введения комплексов РЗМ в полимеры, нанотрубки или гели, что продемонстрировано в работах [47-49] на примере тетраakis(нафтилтрифторацетилацетонатного) комплекса европия $[Eu(tfnb)_4]^-$.

К. Lunstroot с соавторами [47] сообщили о люминесцентных ионогелях на основе иммобилизованной имидазолиевой ИЖ на кремневом носителе, легированной комплексом β -дикетоната европия (III). В качестве ИЖ для приготовления ионогеля использовался бис(трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия $[C_6mim][Tf_2N]$, а в качестве люминесцентного комплекса – тетраakis(нафтилтрифторацетилацетонат) европия с тем же катионом, что и ИЖ (рис. 8а).

Полученный материал, представляющий собой твердое вещество с содержанием ионной жидкости 80 об.%, продемонстрировал интенсивную красную фотолюминесценцию Eu^{3+} с высокой чистотой цвета под действием излучения с длиной волны 360 нм (рис. 8б).

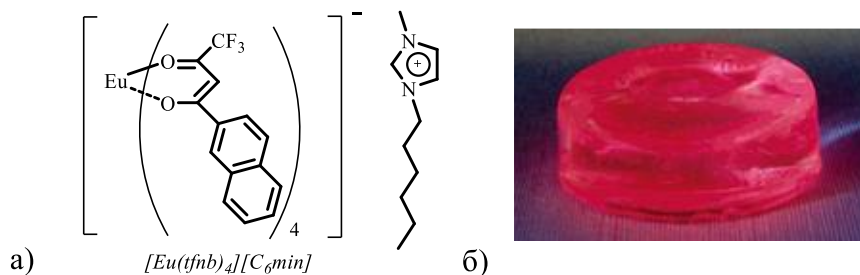


Рисунок 8. Комплекс $[C_6mim][Eu(tfnb)_4]$ (а) и фотография люминесцентного материала на его основе (б).

Несколькими годами позже в работе S.M. Bruno [48] были получены и структурно охарактеризованы тетраakis(нафтилтрифторацетилацетонатные) комплексы Eu и Gd,

содержащие катионы тетрабутиламмония $[NBu_4]^+$, 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim]^+$, 1-бутил-3-метилпиридиния $[C_4mpyr]^+$ (рис. 9). Показано, что природа противоиона $(C)^+$, присутствующего в соли $(C)^+[Eu(tfnb)_4]^-$, оказывает существенное влияние на строение аниона, а также на эмиссионные свойства соединений.

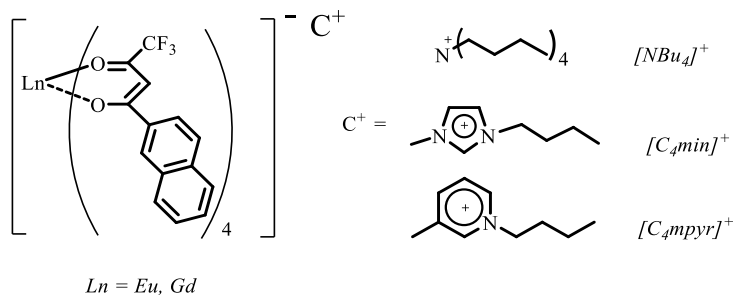


Рисунок 9. Комплексы $(C)^+[Eu(tfnb)_4]^-$.

Согласно данным РСА, взаимодействие между анионным фрагментом $[Eu(tfnb)_4]^-$ и катионом определило форму и размер координационного полиэдра Ln^{3+} . Во всех соединениях анионные остатки $tfnb^-$ связаны с лантаноидом через О,О-хелат кетогруппы таким образом, что координационное окружение иона европия в комплексе $[NBu_4][Eu(tfnb)_4]$ соответствовало искаженному додекаэдру, а в $[C_4mim][Eu(tfnb)_4]$ и $[C_4mpyr][Gd(tfnb)_4]$ – искаженной квадратной антипризме. В кристаллической упаковке комплексов реализуются π - π взаимодействия с участием нафтильных колец соседних молекул для $[NBu_4][Eu(tfnb)_4]$ и нафтильных/имидазолиевых и нафтильных/пиридиниевых колец для $[C_4mim][Eu(tfnb)_4]$ и $[C_4mpyr][Gd(tfnb)_4]$, также наблюдаются короткие $C-H \cdots \pi$ контакты.

Экспериментальные и теоретические квантовые выходы эмиссии соединений европия (λ_{ex} 290-395 нм) находились в диапазоне 53-77%. Поскольку комплекс $[C_4mim][Eu(tfnb)_4]$ проявил наиболее эффективную люминесценцию (квантовый выход 77%), он был использован для получения композитного материала, приготовленного путем нанесения $[Eu(tfnb)_4]^-$ на упорядоченный мезопористый кремнезем, содержащий группы 1-пропил-3-метилимидазолия. Различия формы спектра фотолюминесценции полученного материала на основе тетракис-комплекса и спектра исходного соединения $[C_4mim][Eu(tfnb)_4]$ указывают на значительные изменения в первой координационной сфере Eu^{3+} . Абсолютный квантовый выход люминесценции материала (32–40%) оказался ниже, чем максимальное значение, найденное для $[C_4mim][Eu(tfnb)_4]$, что объясняется наличием более эффективных безызлучательных каналов релаксации в полученном материале.

Простой способ покрытия углеродных нанотрубок люминесцентными комплексами лантаноидов, при котором интенсивная люминесценция иона Ln^{3+} в значительной степени сохраняется, представлен в работе [49]. Люминесцентные материалы были получены из функционализированных бромидом 1-(5-азидопентил)-3-этилимидазолия многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) с отрицательно заряженным люминесцентным комплексом $[\text{Eu}(\text{tfnb})_4]^-$ (схема 2) путем электростатической самосборки ($\text{MWCNT-1} \cdot [\text{Eu}(\text{tfnb})_4]$) и ковалентной функционализации ($\text{MWCNT-2} \cdot [\text{Eu}(\text{tfnb})_4]$).

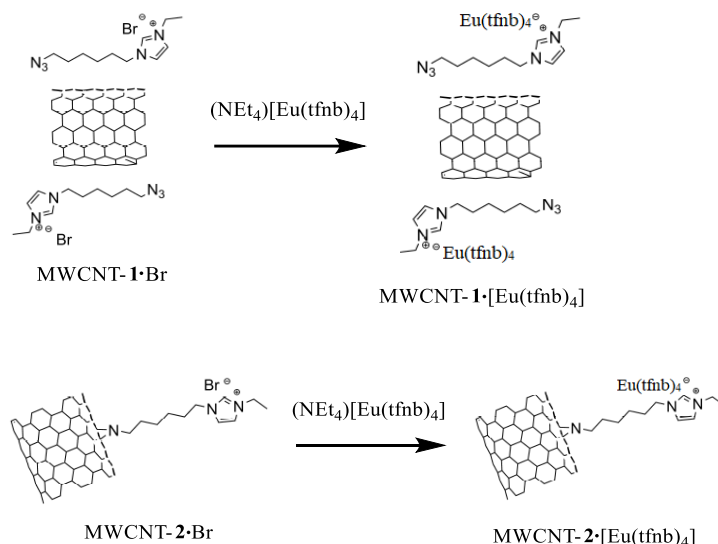


Схема 2. Декорирование углеродных нанотрубок MWCNT комплексом $\text{Eu}(\text{tfnb})_4^-$.

Исследование люминесцентных свойств показало, что материал $\text{MWCNT-1} \cdot [\text{Eu}(\text{tfnb})_4]$ обладал ярко-красной эмиссией при УФ-возбуждении 370 нм, тогда как $\text{MWCNT-2} \cdot [\text{Eu}(\text{tfnb})_4]$ обнаружил люминесценцию низкой интенсивности, что объясняется низкой степенью ковалентной функционализации материала. Квантовый выход люминесценции твердого образца $\text{MWCNT-1} \cdot [\text{Eu}(\text{tfnb})_4]$ и время жизни возбужденного состояния Eu^{3+} составили 44% и 0.29 мс соответственно, что соотносится с данными для исходного комплекса $[\text{Eu}(\text{tfnb})_4](\text{NEt}_4)$ в KBr ($Q = 44\%$ и $\tau = 0.28$ мс) и свидетельствует о высокой концентрации люминофора в поверхностном слое MWCNT за счет нековалентных взаимодействий. Покрытие углеродных нанотрубок люминофорами посредством электростатических взаимодействий является более эффективным, чем при ковалентном связывании.

В ряду β -дикетонатов, сочетающих нафтильный и фторированный алкильный заместители, также можно выделить лиганды с более протяженными перфторированными алкильными фрагментами.

Удлинение алкильного заместителя не оказывает существенного влияния на молекулярное строение комплексов. Рентгеноструктурные исследования подтверждают, что соединения самария и европия – $\text{Sm}(\text{hfnh})_3(\text{phen})$, $\text{Eu}(\text{hfnh})_3(\text{phen})$, $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{phen})$, $\text{Eu}(\text{pfnp})_3(\text{phen})$ (Hpfnp – 4,4,5,5,5-пентафтор-1-(нафталин-2-ил)пентан-1,3-дион, Hhfnh – 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(нафталин-2-ил)гексан-1,3-дион)) (рис. 10) – на основе нафтилацетилацетонатных лигандов с перфторированными метильным, этильным и пропильным заместителями демонстрируют схожее строение [50-52]. Каждый центральный ион Ln^{3+} координирован шестью атомами кислорода трёх дикетонатных лигандов и двумя атомами азота лиганда phen , что приводит к координационному числу восемь для каждого иона металла. Координационная геометрия Ln^{3+} соответствует искажённой квадратной антипризме.

В то же время увеличение длины фторированной алкильной цепи в лигандах является эффективной стратегией улучшения фотофизических характеристик комплексов. В 2008 году D.B. Ambili Raj с соавторами на примере серии комплексов европия $\text{Eu}(\text{pfnp})_3\text{L}$ на основе диона pfnp (рис. 10) показали, что замена CF_3 на C_2F_5 группу в дикетонатном лиганде способствует повышению эффективности металл-центрированной эмиссии [50]. Квантовые выходы фотолюминесценции Eu^{3+} для комплексов с дионом pfnp находились в диапазоне 62–81%, что превышает соответствующие значения для аналогичных комплексов с нафтилтрифторацетилацетонатными и N-донорными лигандами (40-50%).

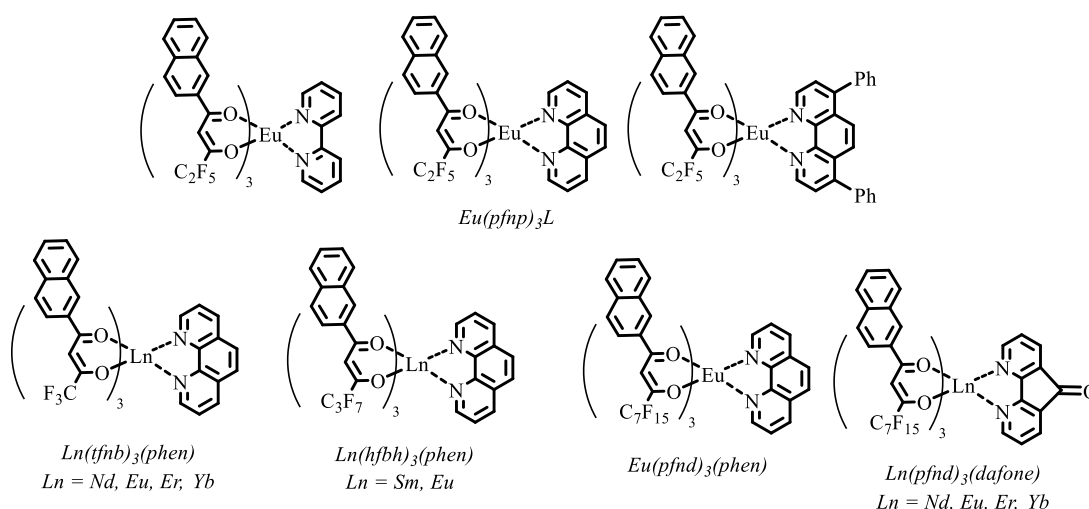


Рисунок 10. Комплексы лантаноидов с нафтилацетилацетонатными лигандами с различными фторированными алкильными заместителями.

Более систематическое исследование в 2011 году провели Jiangbo Yu с соавторами, изучив фотолюминесцентные свойства комплексов европия $\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{phen})$,

Eu(pfnp)з(phen), Eu(hfnh)з(phen) и Eu(pfnd)з(phen) (Hpfnd – 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-пентадекафтор-1-(2-нафталин-2-ил)декан-1,3-дион) (рис. 10) [52]. Все соединения обнаружили характерную металл-центрированную эмиссию Eu^{3+} как в растворе ДМФА, так и в твердом состоянии. Относительные квантовые выходы люминесценции составили для растворов и твердых образцов соответственно: 41.2% и 25.9% для Eu(tfnb)з(phen), 52.2% и 31.7% для Eu(pfnp)з(phen), 52.7% и 32.2% для Eu(hfnh)з(phen), 53.9% и 33.4% для Eu(pfnd)з(phen). Полученные данные демонстрируют зависимость квантовой эффективности от длины фторированной алкильной цепи. Авторы это связывают с тем, что более протяженный алкильный заместитель в лиганде обеспечивает стерическую защиту люминесцентного центра, экранируя его от взаимодействия с тушителями, включая синглетный кислород. На примере комплексов неодима, эрбия и иттербия (рис. 10) [27] также показано, что введение более длинных фторированных алкильных цепей в лиганды способствует повышению эффективности переноса энергии возбуждения от лигандов к ионам лантаноидов и, как следствие, приводит к увеличению интенсивности металл-центрированной эмиссии ИК-излучающих ионов Ln^{3+} . Металлокомплексы с нафтилпентафтордекандионом pfnd обнаружили более яркую люминесценцию и большие времена жизни возбужденных состояний по сравнению с комплексами на основе нафтилтрифторбутандиона tfnb. Времена жизни возбужденных состояний составили 2, 1.21, 8.77 мкс для производных эрбия, неодима, иттербия с tfnb лигандами и 2.08, 1.26, 10 мкс для тех же комплексов с pfnd соответственно.

1.1.2. Комплексы РЗМ, содержащие ацетилацетонатные лиганды с арильными заместителями

Помимо комплексов с β -дикетонатными лигандами, содержащими нафтильный и фторированный алкильный заместители, известны примеры координационных соединений, в которых лиганды содержат два полициклических ароматических фрагмента. Подобные диарилдикетоны значительно менее изучены в химии редкоземельных элементов, причём большинство исследований сфокусировано на комплексах европия.

С 1-(нафталин-2)-3-фенилпропан-1,3-дионом (Hnbm) получены люминесцентные гетеролептические комплексы самария и европия с общей формулой $\text{Ln}(\text{nbm})\text{з}(\text{phendio})$ (phendio – 1,10-фенантролин-5,6-дион) (рис. 11) [53, 54]. На примере комплекса европия обнаружено, что его допирование ионами РЗМ (Y, Ce, Nd, Dy, Er, Lu) [54] приводит к

увеличению интенсивности металл-центрированной эмиссии Eu^{3+} относительно монометаллического аналога $\text{Eu}(\text{nbm})_3(\text{phendio})$.

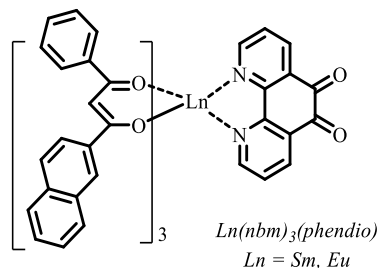


Рисунок 11. Комплексы $\text{Ln}(\text{nbm})_3(\text{phendio})$.

Комплексы европия с лигандами nbm (рис. 12), содержащими ${}^t\text{Bu}$ -группу, обнаружили меньшие времена жизни и квантовую эффективность люминесценции по сравнению с аналогичными значениями для комплексов с лигандами без ${}^t\text{Bu}$ -групп [55].

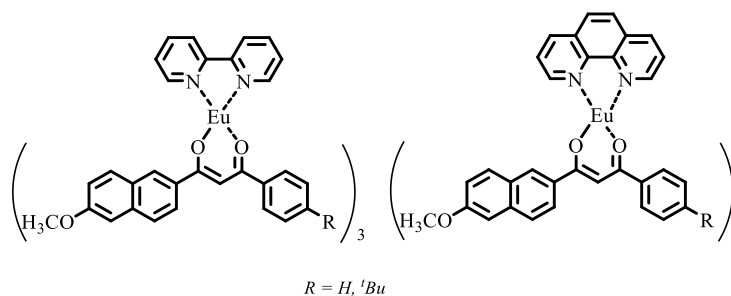


Рисунок 12. Комплексы европия с замещенными nbm лигандами.

Комплекс европия с динафталиндикетонатными лигандами $\text{Eu}(\text{2-dnm})_3(\text{phen})$ (Hdnm – 1,3-ди(нафталин-2-ил)пропан-1,3-дион) (рис. 13) был исследован в качестве эмиттера для органических светодиодов [56, 57]. В работе [56] описано OLED-устройство конфигурации ITO/TPD/ $\text{Eu}(\text{dnm})_3(\text{phen})/\text{Mg}$, продемонстрировавшее яркость 9 кд/м^2 .

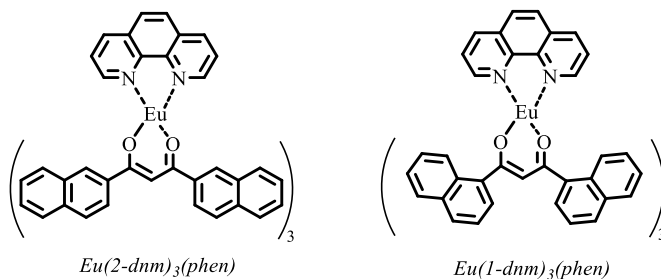


Рисунок 13. Комплекс европия с динафталинзамещенными дикетонатными лигандами.

Введение $\text{Eu}(\text{2-dnm})_3(\text{phen})$ в полимерную матрицу позволяет увеличить эффективность фото- и электролюминесценции путем передачи энергии возбуждения от

сопряженного полимера к β -дикетонатному комплексу [57]. В качестве матрицы был использован поли[2-(6'-циано-6'-метилгептилокси)-1,4-фенилен] (CN-PPP). Максимальная квантовая эффективность фотолюминесценции европия и полное тушение эмиссии CN-PPP были достигнуты при концентрации комплекса в полимере 5 мас.%. Значение квантового выхода составило 27% при возбуждении излучением с длиной волны λ_{ex} 355 нм, лежащей в области поглощения полимера CN-PPP. Этот результат в 10 раз превышает значение квантового выхода люминесценции чистого комплекса. В электролюминесцентном устройстве тушение эмиссии полимера и полное доминирование люминесценции Eu^{3+} наблюдалось при концентрации комплекса 0.5 мас.%, а квантовая эффективность устройства составила 1.1%. Для диода на основе чистого CN-PPP эта величина равнялась лишь 0.3%. Такое увеличение интенсивности электролюминесценции авторы связывают с повышением эффективности захвата носителей заряда комплексом и участием наряду с синглетными триплетных состояний в процессах передачи энергии.

В работе [58] представлено детальное исследование фотофизических свойств комплексов европия с 1,3-ди(нафталин-1-ил)пропан-1,3-дионом (1-Hdnm) (рис. 13), а также изучено влияния расширения сопряженной ароматической системы β -дикетонатных лигандов (при переходе от фенильных к нафтильным заместителям) на эффективность металл-центрированной люминесценции Eu^{3+} . Сравнение энергетических характеристик диарилзамещенных β -дикетонатов позволило установить, что замена фенильных заместителей в структуре дикетона на более протяженный ароматический нафтильный фрагмент приводит к снижению энергии первых возбужденных синглетных (с 25500 до 24300 cm^{-1}) и триплетных (с 20500 до 18700 cm^{-1}) состояний, что, в свою очередь, приводит к уменьшению общего квантового выхода люминесценции комплексов Eu^{3+} . Полученные авторами результаты подтверждают закономерность понижения энергетических уровней лигандов при расширении их сопряженной системы.

Антрацен-, фенантролин- и пиренсодержащие β -дикетонаты также представляют значительный интерес для создания органолантаноидных люминесцентных материалов.

На основе β -дикетоната, содержащего антраценовый фрагмент, был получен комплекс европия $Eu(9-atfa)_3(toro)$ (Hatfa – 1-(антрацен-9-ил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандион, торо – триоктилфосфиноксид) [59]. Соединение $Eu(9-atfa)_3(toro)$ в растворах гексана, ацетонитрила и бутилового спирта не обнаружило характерной f-f-эмиссии иона европия, однако показало широкополосную люминесценцию в области от 400 до 600 нм. Отсутствие металл-центрированной эмиссии связано с низким значением энергии триплетного уровня лиганда atfa, равным 13 600 cm^{-1} , которое не является оптимальным

для сенсбилизации люминесценции иона Eu^{3+} . В то же время металл-центрированная люминесценция в ближней ИК-области была обнаружена для комплексов неодима и эрбия с 2- и 9-антроценилтрифторацетилацетонатом $\text{Nd}(\text{2-atfb})_3$, $\text{Er}(\text{2-atfb})_3$, $[\text{Nd}(\text{9-atfb})_4]^-$ и $[\text{Er}(\text{9-atfb})_4]^-$ (рис. 14а) [60, 61]. Авторы предполагают, что внутримолекулярный перенос энергии на резонансные уровни ионов металла происходит из синглетных возбужденных состояний лигандов так как: (I) спектр возбуждения, зарегистрированный при мониторинге длины волны ближнего ИК-излучения каждого комплекса, имел форму спектра, аналогичную форме спектра эмиссии антраценовой составляющей (рис. 14б), что указывает на реализацию эффективного переноса энергии от atfb лиганда к ионам Nd^{3+} и Er^{3+} ; (II) раствор комплекса $[\text{Gd}(\text{atfb})_4]^-$ обнаружил фосфоресценцию в области 680-780 нм слабой интенсивности при 10К, однако, как правило, при комнатной температуре процесс фосфоресценции для антрацена не реализуется, поэтому предполагается, что триплетный уровень не участвует в процессах передачи энергии. Перенос энергии в производных неодима более эффективен, чем в соединениях эрбия из-за большей энергетической щели между синглетным возбужденным состоянием диона atfb и резонансными уровнями иона Er^{3+} , что отражается на интенсивности металл-центрированной эмиссии соответствующих ионов лантаноидов $3+$.

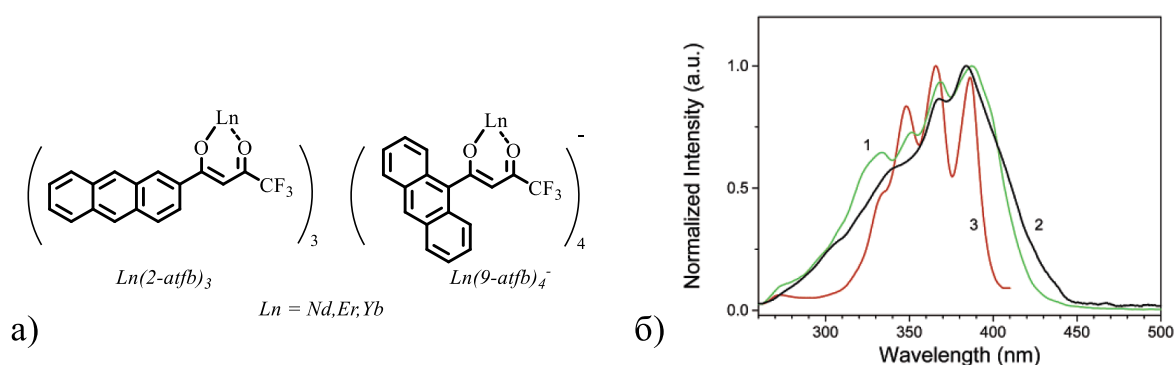


Рисунок 14. Комплексы лантаноидов с atfb лигандами (а) и спектры возбуждения люминесценции комплексов $[\text{Ln}(\text{9-atfb})_4]^-$ в растворе ДМФА (1–Nd, 2–Er, 3–Gd).

Бис(β -дикетонатный) лиганд на основе 1,5-дизамещенного антрацена (1,1-(антрацен-1,5-ил)бис(4,4,4-трифторбутан-1,3-дион) – H_2L) был использован для получения супромолекулярного трехцепочечного димерного комплекса $[\text{Eu}_2\text{L}_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ путем самосборки (рис. 15) [62]. Строение типа тройной спирали $[\text{Eu}_2\text{L}_3]$ было установлено методами масс-спектрометрии и компьютерного моделирования. Комплекс проявил интенсивную характерную люминесценцию Eu^{3+} , чувствительную к координационному окружению.

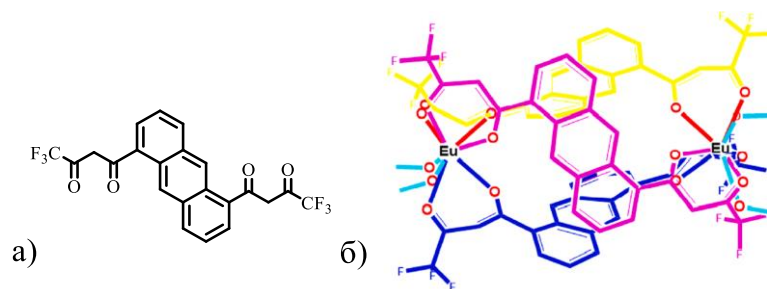


Рисунок 15. 1,1-(антрацен-1,5-ил)бис(4,4,4-трифторбутан-1,3-дион) (а) и комплекс европия на его основе (б).

Антрацен- и пиренсодержащие β -дикетонатные комплексы лантана (рис. 16) проявили высокую эффективность в качестве агентов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [63, 64]. Их активация под действием облучения УФ (365 нм) или видимого диапазонов (400-600 нм) приводит к генерации активных форм кислорода и гидроксильных радикалов, что вызывает разрыв молекул ДНК и запускает апоптоз раковых клеток. При этом в темноте соединения не проявляют цитотоксичность, что указывает на их потенциальную безопасность для здоровых клеток.

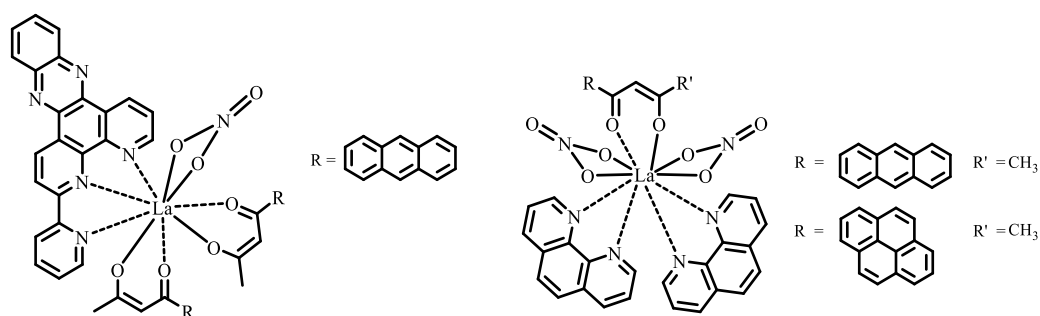


Рисунок 16. Комплексы лантана с антрацен- и пиренсодержащими β -дикетонатными лигандами.

Комплексы европия с β -дикетонатными лигандами с фенантролиновыми заместителями различной симметрии были использованы в качестве эмиссионных слоев в светодиодах (рис. 17) [65]. Установлено, что симметрия фенантролинового фрагмента значительно влияет на характеристики OLED-устройств.

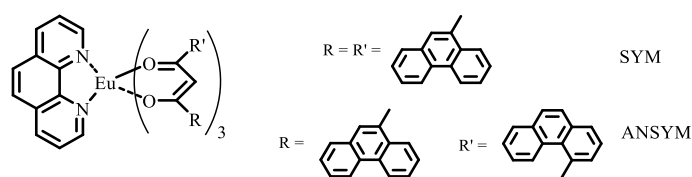


Рисунок 17. Комплексы европия с фенантролинсодержащими β -дикетонатными лигандами.

Согласно спектрам поглощения комплексов, протяженность сопряженной системы в несимметричном лиганде (ansym) больше, чем в симметричном (sym), так как максимумы полос поглощения комплекса с несимметричными лигандами смещены в красную область на 22 нм, а коэффициенты экстинкции примерно на 40% выше. Длина сопряжения лиганда оказывает существенное влияние на люминесцентные свойства комплексов. Так растворы обоих соединений обнаружили лиганд- и металл-центрированную эмиссию, однако спектры фотолюминесценции несколько различались. Интенсивность лиганд-центрированной эмиссии в комплексе с симметричными лигандами на порядок меньше, чем для комплекса с ассиметричными лигандами (рис. 18а). Это указывает на то, что передача энергии к Eu^{3+} от симметричного лиганда более эффективна, чем от несимметричного. Напротив, образцы комплексов в виде тонких пленок на кварцевых подложках обнаружили только характерную эмиссию Eu^{3+} (рис. 18б). Фотолюминесценция лигандов полностью исчезла, что указывает на лучший перенос энергии в пленках от лигандов к иону Eu^{3+} , чем в растворах.

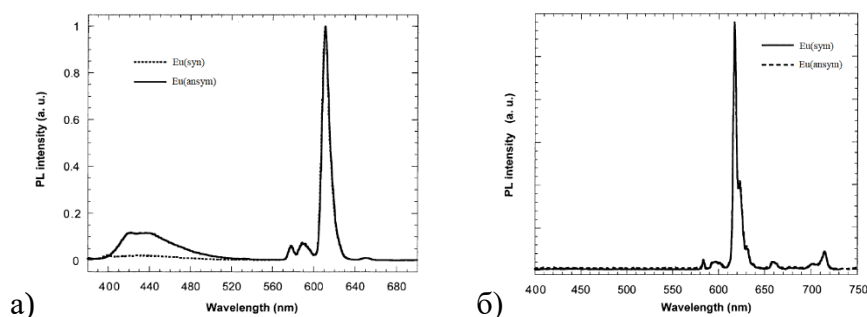


Рисунок 18. Спектры фотолюминесценции комплексов европия в растворе CH_2Cl_2 (а) и твердых образцов в виде пленок (б).

Светоизлучающие устройства на основе комплексов $\text{Eu}(\text{sym})_3(\text{phen})$ и $\text{Eu}(\text{ansym})_3(\text{phen})$ также обнаружили только эмиссию Eu^{3+} . Причем спектры электролюминесценции практически идентичны спектрам фотолюминесценции. Максимальная внешняя квантовая эффективность и максимальная яркость устройства на основе комплекса с симметричными лигандами составляют 0.032% и 136 кд/м² при плотности тока 90 и 203 мА/см² соответственно. Значения тех же параметров для комплекса с несимметричными лигандами составляют 0.013% и 66 кд/м² при плотности тока 92 и 396 мА/см² соответственно. Поэтому несмотря на то, что более протяженная сопряженная система способствует эффективному переносу энергии возбуждения от матрицы к лиганду (по системе «гость-хозяин»), перенос энергии из триплетного состояния этого лиганда к Eu^{3+} менее эффективен, что приводит к снижению производительности устройства.

Влияние симметрии β -дифенантролиндикетонатных лигандов на продолжительность люминесценции их европиевых комплексов, помещенных в полимер на основе силиконового каучука, также представлено в работе [66]. Комплекс с асимметричными лигандами обнаружил более длительную люминесценцию по сравнению с Eu-комплексом на основе симметричных лигандов.

Комплексы европия с фенантролиндикетонатами (рис. 17, 19), иммобилизованные в полимерные матрицы (полисилоксановый каучук, фторированные полимеры), демонстрируют температурную зависимость времени жизни люминесценции, что позволяет использовать их в качестве термометрических сенсоров в диапазоне 5–50°C [67, 68].

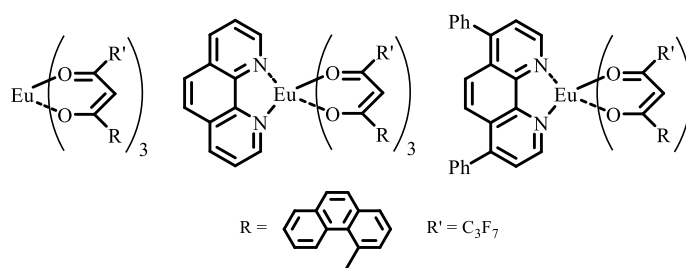


Рисунок 19. Комплексы европия с фенантролиндикетонатными лигандами.

По мнению авторов [68], определение времени жизни возбужденного состояния может служить основой для более точного измерения температуры, так как оно не зависит от изменений интенсивности источника возбуждения или толщины сенсорной пленки в отличие от интенсивности люминесценции. Однако, существуют и ограничения, влияющие на время затухания люминесценции: тип и количество лигандов в комплексе (I), конкретный полимер, используемый в качестве матрицы (II), и соотношение концентраций хелата европия и полимерной матрицы (III). Поэтому оценка воздействия этих факторов на времена жизни возбужденных состояний является важной частью исследования. Для соединений, рассматриваемых в работе [68], было обнаружено, что только при низких температурах (~5–50°C) и при низких концентрациях (~1:600) кинетическую кривую затухания люминесценции можно аппроксимировать моноэкспоненциальной функцией. При высоких температурах и концентрациях этот подход труднее реализовать, так как кривой затухания соответствуют экспоненциальные функции более высоких порядков.

β -Дикетонатные лиганды являются одним из фундаментальных классов соединений в координационной химии РЗМ, которые обеспечивают высокую эффективность сенсibilизации эмиссии ионов Ln^{3+} , стабильность, летучесть и

растворимость, что открывает широкие перспективы для их практического применения в различных областях.

1.2. Карбоксилатные комплексы РЗМ

Среди карбоксилатных лигандов с полициклическими ароматическими заместителями наиболее изученной является нафталинкарбоновая кислота (naph) (рис. 20). Большинство исследований в области нафталинкарбоксилатов лантаноидов посвящено изучению их люминесцентных свойств и процессов передачи энергии возбуждения на ионы Ln^{3+} .

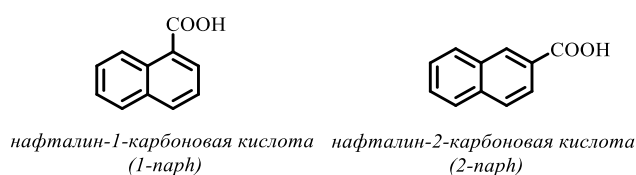


Рисунок 20. Нафталинкарбоновые кислоты.

Первое детальное исследование, включающее синтез, структурную характеристику и анализ люминесцентных свойств комплекса европия (III) с 1-нафтойной кислотой, было опубликовано S.-P. Yang и соавторами [69]. По реакции $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ с 0.5 экв. 1-naph и 1 экв. phen в среде метанола был получен комплекс $Eu_2(1-naph)_6(phen)_2$. Молекула соединения представляла собой димер, в котором каждый атом Eu координирован двумя мостиковыми и двумя терминальными лигандами 1-naph и одной молекулой фенантролина (рис. 21). Аналогичное димерное строение позже было установлено для нафтилкарбоксилатных комплексов лантана $\{[La_2(1-naph)_6(phen)_2] \cdot [La_2(1-naph)_6(phen)_2]\}$ и $La_2(1-naph)_6(bipy)_2$ [70] и диспрозия $[Dy_2(2-naph)_6(phen)_2] \cdot 2H_2O$ [71].

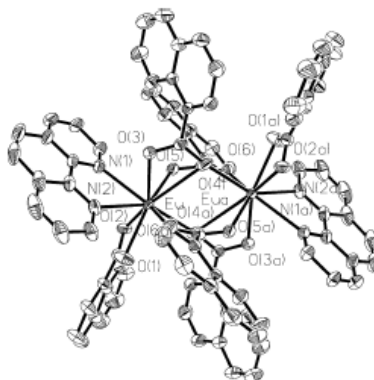


Рисунок 21. Молекулярное строение комплекса $Eu_2(1-naph)_6(phen)_2$.

Комплекс $\text{Eu}_2(1\text{-naph})_6(\text{phen})_2$ обнаружил металл-центрированную эмиссию иона Eu^{3+} при возбуждении светом с длиной волны 338 нм, что показало возможность использования 1-нафтилкарбоновой кислоты в качестве лиганда-антенны для передачи энергии возбуждения к иону лантаноида. Применение 1-нафтойной кислоты как лиганда, сенсibiliзирующего люминесценцию Eu^{3+} , также рассмотрено S. Maji с соавторами [72]. Методом добавления 1-naph в водный раствор нитрата европия было установлено оптимальное значение pH, при котором наблюдалась наиболее интенсивная металл-центрированная эмиссия Eu^{3+} .

Изучение влияния строения нафталинкарбоновых кислот (рис. 22) на процесс сенсibiliзации эмиссии Ln^{3+} представлено в серии работ V. Tsaryuk с соавторами на примере комплексов европия и тербия [73-76]. Установлено, что включение мостиковых метиленовых $-\text{CH}_2-$ и оксиметиленовых $-\text{OCH}_2-$ групп, разделяющих p-π-сопряжение в органической молекуле, приводит к резкому уменьшению взаимодействия между двумя частями молекулы лиганда, и как следствие оказывает блокирующее действие на процесс передачи энергии возбуждения к иону Ln^{3+} .

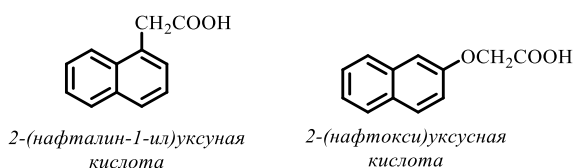
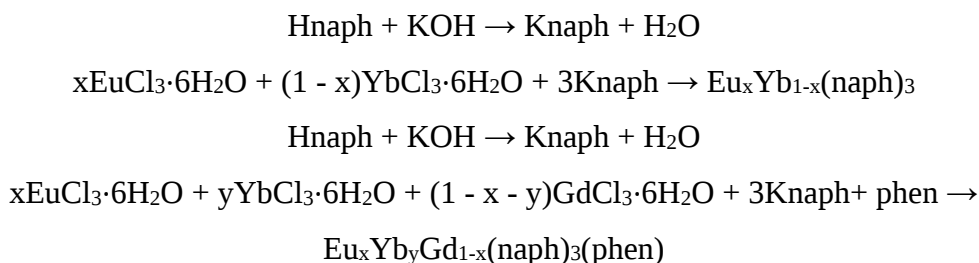


Рисунок 22. Нафтилукусные кислоты.

На пути дальнейшего исследования были получены сложные системы гомо- и гетеролигандных моно-, би- и триметаллических нафтолятов лантаноидов $\text{Eu}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{naph})_3(\text{phen})_n$ ($n = 0, 1$), излучающие в видимой и ближней инфракрасной области [77]. Комплексы $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{naph})_3$, $\text{Eu}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x}(\text{naph})_3(\text{phen})$ синтезированы реакциями обмена в воде:



J.H. Kim с соавторами предположили, что частичная замена люминесцирующего иона лантаноида вспомогательными ионами, как оптически активными, так и

неактивными, с образованием мультиметаллического комплекса будет являться одним из эффективных способов повышения характеристик люминесценции.

Монометаллические и биметаллические нафтоляты проявили металл-центрированную эмиссию соответствующих ионов лантаноидов. При этом квантовый выход люминесценции и время жизни возбужденного состояния Ln^{3+} для гетеролигандных комплексов превысили те же характеристики для гомолигандных на порядок.

Одной из основных задач авторов было установление возможности переноса энергии возбуждения европий-иттербий. В результате исследования выявлена сравнимая интенсивность люминесценции ионов двух металлов в гетеролигандных биметаллических комплексах $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{naph})_3(\text{phen})$ при доле европия 0.01, тогда как в гомолигандных комплексах $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{naph})_3$ заметная интенсивность люминесценции иттербия наблюдалась только при доле европия 0.1 (рис. 23). Расчет интегральных интенсивностей люминесценции ионов иттербия и европия в $\text{Eu}_{0.001}\text{Yb}_{0.999}(\text{naph})_3(\text{phen})$ показал, что доля эмиссии иттербия достигает 26% от общей интенсивности, а квантовый выход равен 1.5%. Таким образом с возрастанием доли иттербия в соединении увеличивалась относительная интенсивность его люминесценции. Одновременно было зафиксировано уменьшение времени жизни возбужденного состояния иона европия, что является типичным признаком дополнительного процесса релаксации, который, по мнению авторов, относится к процессу переноса энергии $\text{Eu}-\text{Yb}$. Попытка дальнейшего увеличения доли эмиссии иона иттербия путем образования триметаллических комплексов $\text{Eu}_{0.003}\text{Yb}_{0.297}\text{Gd}_{0.7}(\text{naph})_3(\text{phen})$ не увенчалась успехом.

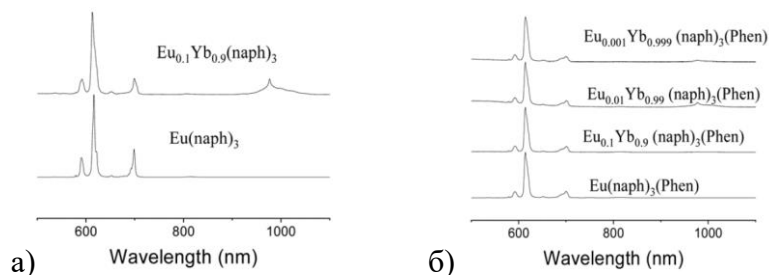


Рисунок 23. Спектры люминесценции твердых образцов гомолигандных $\text{Eu}_x\text{Yb}_{(1-x)}(\text{naph})_3$ (а) и гетеролигандных $\text{Eu}_x\text{Yb}_{(1-x)}(\text{naph})_3(\text{phen})$ (б) комплексов.

Координационный 2D полимер иттербия на основе нафталин-2-карбоновой кислоты описан в работе [78]. При возбуждении λ_{ex} 345 нм полимер проявил эмиссию в области 970–1050 нм, относящуюся к переходу $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ иона Yb^{3+} . Полоса люминесценции Yb^{3+} содержала несколько максимумов при 980, 996, 1008 нм и была

смещена относительно теоретического максимума при 970 нм. Этот факт авторы связывают с влиянием на расщепление $^2F_{5/2}$ уровня Yb^{3+} кристаллического поля лигандного окружения и коротких расстояний между ионами иттербия (3.82 Å).

Меньшее число работ посвящено соединениям лантаноидов с антраценкарбоновыми кислотами, среди которых в основном рассматривается антрацен-9-карбоновая кислота (9-Hant). Гомолигандные металлокомплексы с 9-Hant были получены для большинства элементов лантаноидного ряда, включая La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb. Преимущественно использовался один синтетический подход: реакции соответствующих хлоридов, либо нитратов лантаноидов ($LnCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) с антраценкарбоксилатом калия K(9-ant) [79-82]. Строение комплекса $Yb(9-ant)_3(DMSO)_3 \cdot 0.16H_2O$ было установлено методом РСА. Молекула состоит из моноядерных фрагментов, в которых ион Yb^{3+} координируют шесть атомов кислорода трех бидентатных лигандов 9-ant и три атома кислорода молекул ДМСО, в результате координационное число иттербия составляет 9. Молекулярная структура $Eu(9-ant)_3$ состоит из полимерных цепей $\{Eu(9-ant)_3\}_n$, связанных слабыми $H \cdots H$ связями. Внутри каждой цепи карбоксилат-анионы имеют бидентатно-мостиковый тип координации. Координационный полиэдр каждого атома европия представляет собой трехшапочную тригональную призму, а координационное число равняется (6 + 3). Исследование люминесцентных свойств показало, что характерную металл-центрированную эмиссию Ln^{3+} проявляют только ИК-излучающие комплексы неодима, эрбия и иттербия. На основе этих соединений были изготовлены OLED-устройства, среди которых наибольшую эффективность 0.21% при 12 Вт обнаружил светодиод с антраценкарбоксилатом иттербия ITO/PEDOT:PSS/ $Yb(9-ant)_3$ /TAZ/Ca/Al [81].

В той же работе [81] для комплекса гадолиния $Gd(9-ant)_3$ была зафиксирована длительная фотолюминесценция при комнатной температуре в диапазоне от 450 нм до 600 нм с временем жизни возбужденного состояния 7.8 мкс и квантовым выходом 3.8%. Из полученного спектра была найдена энергия триплетного возбужденного состояния лиганда 9-ant, значение которой составило 20 200 cm^{-1} . Наличие чистой фосфоресценции $Gd(9-ant)_3$ при комнатной температуре позволило авторам использовать это соединение в качестве эмиссионного слоя для устройства ITO/PEDOT:PSS/ $Gd(9-ant)_3$ /TPBI/Al, которое продемонстрировало интенсивную электролюминесценцию с максимумом при 440 нм. Полученный результат позволяет рассматривать комплекс гадолиния в качестве перспективного кандидата для замены дорогих фосфоресцирующих соединений иридия в OLED.

Строение антаценкарбоксилатов лантаноидов подробно изучено на примере гетеролигандных комплексов с общей формулой $[Ln(\mu_2\text{-}9\text{-ant})_2(9\text{-ant})(\text{bipy})]_2$ ($Ln = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) и $[Ln(\mu_2\text{-}9\text{-ant})_2(9\text{-ant})(\text{phen})]_2$ ($Ln = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$) [83-89]. Благодаря разнообразию способов координации -COO^- группы и способности отрицательно заряженного кислорода выступать в качестве мостика, соединения с 9-ant являются центросимметричными димерами с девятикоординационным окружением металла (рис. 24а). Координационная сфера атомов Ln образована двумя атомами азота одного нейтрального лиганда (бипиридин или фенантролин), двумя атомами кислорода хелатно связанных терминальных 9-ant и пятью атомами кислорода четырех мостиковых 9-ant лигандов. Таким образом, карбоксилатные группы координируют каждый атом лантаноида тремя различными способами, а именно бидентатно-мостиковым, бидентатно-хелатным и тридентатным хелатно-мостиковым типом связывания. Соединение эрбия $[\text{Er}(9\text{-ant})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ также является центросимметричным димером (рис. 24б) [90], в котором каждый атом металла связан с тремя 9-ant лигандами различным типом координации (монодентатным, хелатно-бидентатным и тридентатным хелатно-мостиковым), а также молекулами H_2O и ДМФА. Координационное число атома эрбия равно восьми.

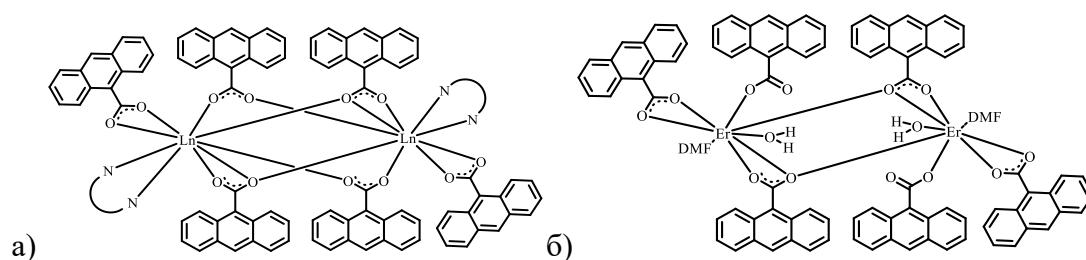


Рисунок 24. Комплексы $[Ln(\mu_2\text{-}9\text{-ant})_2(9\text{-ant})(\text{phen})]_2$, $[Ln(\mu_2\text{-}9\text{-ant})_2(9\text{-ant})(\text{bipy})]_2$ (а) и $[\text{Er}(9\text{-ant})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (б).

Более объемный 2,2':6,2'-терпиридин (tpy) позволяет получить антраценкарбоксилаты мономерного строения $[\text{Eu}(9\text{-ant})_3(\text{tpy})(\text{DMF})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[Ln(9\text{-ant})_3(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ ($Ln = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) [91]. В комплексах атомы лантаноидов имеют различное координационное окружение. В соединении $[\text{Eu}(9\text{-ant})_3(\text{tpy})(\text{DMF})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ координационное число Eu равняется восьми. Атом европия координирован тремя атомами азота tpy лиганда и шестью атомами кислорода 9-ant лигандов (два из которых связаны бидентатно, а один – монодентатно) и одной молекулой растворителя ДМФА. Комплексы Tb, Dy, Er, Yb изоструктурны. Каждый атом Ln связан с тремя атомами азота tpy лиганда, пятью атомами кислорода 9-ant лиганда (один из которых связан бидентатно, а два других -

монодентатно) и одной молекулой воды. Координационное число Ln равно девяти (рис. 25).

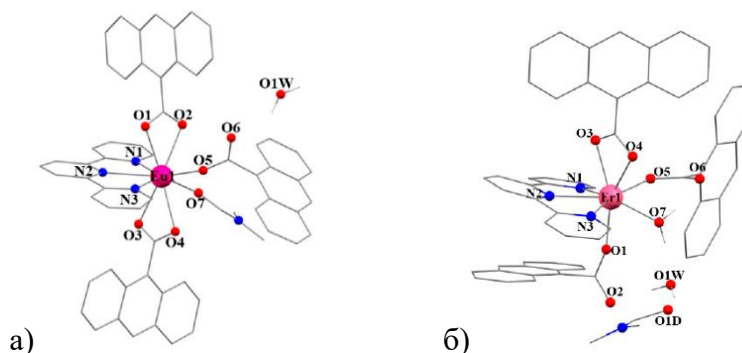


Рисунок 25. Молекулярное строение комплексов $[\text{Eu}(9\text{-ant})_3(\text{tpy})(\text{DMF})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Er}(9\text{-ant})_3(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ (б).

Гетеролигандные антраценкарбоксилатные комплексы обнаружили фотолюминесцентные свойства, аналогичные свойствам гомолигандных комплексов. В спектре комплекса гадолиния $[\text{Gd}(\mu_2\text{-}9\text{-ant})_2(9\text{-ant})(\text{bipy})]_2$ при комнатной температуре наблюдается широкая полоса в диапазоне 425-650 нм с максимумом при 463 нм [85]. Спектр, зарегистрированный при 77 К, содержит две полосы эмиссии при 455 и 495 нм, последняя из которых относится к фосфоресценции. Из этого спектра был найден триплетный уровень лиганда 9-ant равный $20\,202\text{ см}^{-1}$, который является оптимальным для сенсibilизации эмиссии ИК-излучающих лантаноидов. Металл-центрированную эмиссию проявили комплексы Nd, Er, Yb [85, 86, 91].

Антраценкарбоксилатные комплексы перспективны для применения в органических светоизлучающих устройствах, высокочувствительных сенсорах для детектирования биологических молекул, а также при создании новых люминесцентных материалов.

Применение антраценкарбоксилат анионов для модификации поверхности наночастиц было исследовано в работе [82]. Известно, что модификация наночастиц фторидов лантаноидов LnF_3 за счет образования карбоксилатных комплексов на их поверхности приводит к значительному увеличению интенсивности эмиссии ионов Ln^{3+} . Материал $\text{YbF}_3@\text{ant}$ был получен путем перемешивания суспензии порошка наночастиц YbF_3 с антраценкарбоксилатом калия в водном растворе в течение 24 ч и обнаружил люминесценцию ионов Yb^{3+} , интенсивность которой на два порядка превышала интенсивность эмиссии чистых наночастиц YbF_3 .

Н.А. Azab с соавторами предложили комплекс европия с 9-антраценкарбоновой кислотой как сенсор для обнаружения N-ацетиламиновых кислот, нуклеотидов (АТФ и АДФ) и ДНК [79, 80]. Комплекс $\text{Eu}(9\text{-ant})_3$ проявил лиганд-центрированную люминесценцию, зависящую от растворителя и значения pH среды. Обнаружено, что флуоресцентные характеристики комплекса также значительно изменяются при его взаимодействии с биологически активными молекулами.

В отличие от исследований в области нафталин- и антраценмонокарбоксилатов, работы по дикарбоксилатным комплексам РЗМ сосредоточены на поиске путей синтеза координационных металлоорганических полимеров.

Наличие двух карбоксилатных групп в ароматической системе нафталина и антрацена позволяет связывать несколько ионов лантаноидов и получать на их основе координационные комплексы с полимерным строением [92-101]. Кристаллическая структура, топология и физико-химические свойства этих соединений зависят от иона металла, наличия дополнительных лигандов и условий синтеза, и могут быть весьма разнообразными. Это позволяет использовать их для создания различных функциональных материалов. В частности, они применяются в качестве сорбентов, гетерогенных катализаторов, люминесцентных и электрохимических сенсоров, электропроводящих и магнитных материалов. Однако, поскольку комплексы РЗМ с дикарбоновыми кислотами образуют обширный класс координационных полимеров, обладающих специфическими свойствами, их рассмотрение выходит за рамки данного обзора.

Моно-, ди- и трикарбоксилатные производные перилена в качестве лигандов для построения металлокомплексов РЗМ на сегодняшний день не изучены. В литературе имеются немногочисленные сведения о комплексах с перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислотой (ptca) (рис. 26).

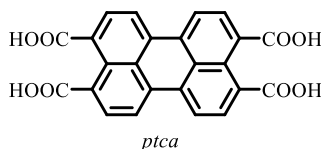


Рисунок 26. Перилентетракарбоновая кислота.

Первый лантаноидный комплекс с ptca был получен А. F. Kamaluddin с соавторами в 2020 году реакцией перилентетракарбоновой кислоты с нитратом лантана в воде при перемешивании в течение часа с дальнейшей фильтрацией и высушиванием продукта

[102]. Соединение обнаружило люминесцентный сенсорный отклик по отношению к ионам меди и свинца в широком диапазоне концентраций. При добавлении к периленкарбоксилату лантана ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} наблюдалось уменьшение интенсивности лиганд-центрированной эмиссии. В том же году реакцией диангида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (ptcda) с нитратом тербия в условиях гидротермального синтеза был получен комплекс $\text{Tb}(\text{H}_3\text{ptc})_3$ [103]. Соединение не проявило характерную f-f-люминесценцию Tb^{3+} . Однако для твердого образца комплекса в виде пленки была зафиксирована яркая лиганд-центрированная эмиссия белого цвета.

В 2022 году S. Demircic соавторами описали металлоорганический координационный полимер La-ptc с перилентетракарбоновой кислотой, выступающей в качестве лиганда-линкера. [104]. Установлено, что форма полученного полимера представляет собой стержни и/или короткие волокнообразные структуры с порами размера 19.1 нм и площадью 29.9 м²/г. Соединение La-ptc обнаружило люминесценцию с максимумом при 510 нм при возбуждении излучением с длиной волны 465 нм, для которой квантовый выход составил 52%. Для полученного соединения было исследовано влияние ионов металлов на люминесцентные свойства. Наибольшее дезактивирующее действие наблюдалось в случае присутствия ионов меди, никеля и железа.

Комплексы иттербия с перилентетракарбоновой кислотой $\text{Yb}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Yb}(\text{ptc})(\text{phen})$ получены в работе [105] путем взаимодействия $\text{K}_3\text{Hptc} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе. Соединения обнаружили металл-центрированную эмиссию Yb^{3+} , при этом стоит отметить, что значение квантового выхода для гетеролигандного комплекса (0.6%) превысило тот же параметр для гомолигандного комплекса в два раза (0.3%), что связано с исключением молекул-тушителей из координационной сферы металла. Оба комплекса продемонстрировали высокую фотостабильность. При постоянном воздействии УФ-излучения мощностью 200 мВт·см⁻² в течение 6 часов интенсивность люминесценции снизилась приблизительно на 16%. Соединение $\text{Yb}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_2$ также обнаружило способность избирательно накапливаться в раковых клетках, что в сочетании с люминесцентными свойствами дает возможность рассматривать его как селективный биозонд, излучающий в видимой и ИК-области спектра.

В 2025 году разработан сенсор на карбонат ионы на основе гибридных органо-неорганических наночастиц $(\text{Eu}^{3+}_4[\text{ptc}]^{4-}_3)_{0.78}(\text{Eu}^{3+}[\text{tren-1,2-hopo}]^{3-})_{0.22}$ (tren-1,2-hopo - трис[(1-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидропиридин-6-карбоксамидо)этил]амин) [106]. При возбуждении соединения излучением с длиной волны 310–370 нм, относящегося к поглощению амина tren-1,2-hopo, наночастицы продемонстрировали красную эмиссию

Eu^{3+} , в то время как фрагмент ptc не проявлял люминесценции из-за агрегации его молекул. При добавлении карбонат анионов к наночастицам происходит замещение анионов ptc на CO_3^{2-} , приводящее к появлению зеленой эмиссии свободного остатка перилентетракарбоновой кислоты. Изменение цвета фотолюминесценции материала с красного на зеленый позволяет качественно и количественно определять карбонат-анионы в диапазоне концентраций от 1 мкМ до 2 мМ.

Карбоновые кислоты открывают практически неограниченные возможности для создания комплексов РЗМ с большим разнообразием топологических структур и фотофизических свойств, что определяет области их практического применения в качестве новых многофункциональных материалов для светоизлучающих устройств и люминесцентных сенсоров.

1.3. Оксохинолинатные комплексы РЗМ

Из семи возможных хинолинолов только 8-гидроксихинолин (8-HQ) обладает высокими комплексообразующими свойствами по отношению к широкому ряду катионов, включая редкоземельные элементы, за счет образования соединений с хелатным типом связывания. Благодаря этой способности и низкой растворимости, образующихся комплексов в водных средах, исторически 8-HQ применялся в качестве экстракционного реагента для гравиметрического анализа и разделения металлов [107]. Поскольку процесс осаждения ионов металлов 8-HQ зависит от условий среды, многие исследования были посвящены поиску оптимальных значений pH и идеальных буферных сред для выделения чистых соединений. Также основное внимание в ранних исследованиях было направлено на изучение физико-химических свойств комплексов РЗМ, среди которых можно выделить: установление состава и строения методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [108-114], изучение термической стабильности [109-111, 115-119], определение констант устойчивости [119, 120] и растворимости [121]. Фотофизические свойства были исследованы методами УФ-видимой спектроскопии [111, 123].

1.3.1. Строение и электролюминесцентные свойства оксихинолинатных комплексов РЗМ

C.W. Tang и S.A. Van Slyke [124] впервые использовали трис(оксихинолинат) алюминия в качестве эмиссионного слоя в OLED-устройстве, которое

продemonстрировало высокие электролюминесцентные характеристики. Это положило начало новому этапу исследований оксихинолиновых комплексов в области эмиссионных материалов.

Среди комплексов лантаноидов с оксихинолином металл-центрированную люминесценцию проявляют ИК-излучающие ионы лантаноидов, что связано с низким значением энергии триплетного уровня оксихинолина ($17\,200\text{ см}^{-1}$ [125, 126]). Поэтому основные исследования были сосредоточены на соединениях неодима, эрбия и иттербия.

Первые работы, посвященные изучению фото- и электролюминесценции оксихинолината эрбия (ErQ_3), принадлежат W.P. Gillin и R.J. Curry. Комплекс при комнатной температуре обнаружил чётко разрешённые полосы эмиссии Er^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} 457\text{ нм}$), из которых наиболее интенсивный пик относился к переходу между уровнями $^4\text{I}_{13/2}$ и $^4\text{I}_{15/2}$ [127]. Вместе с тем, была зарегистрирована лиганд-центрированная люминесценция с максимумом основной полосы при 600 нм и более слабой полосой при 415 нм. В том же году был изготовлен органический светодиод конфигурации ITO/TPD/ ErQ_3 /Al, который продемонстрировал электролюминесценцию Er^{3+} при 1.54 мкм (рис. 27), а также длинноволновую полосу эмиссии лиганда при 600 нм [128]. При длительном нагреве устройства интенсивность электролюминесценции Er^{3+} уменьшалась, а излучение в видимой области увеличивалось [129]. На основе полученных результатов был предложен путь создания источника излучения с длиной волны 1.54 мкм с использованием кремниевой подложки вместо стеклянной – p-Si/Al/TPD/ ErQ_3 /LiF/Al [130]. Однако полученное OLED-устройство обнаружило низкую эффективность порядка 0.01% при напряжении 33 Вт. Причина низкой эффективности фотолюминесценции ErQ_3 (0.002–0.03%) и невысоких характеристик органических светодиодов на его основе была установлена в ходе кинетических исследований [131]. Обнаружено, что значения времен жизни возбужденных состояний сильно зависят от способа получения и морфологии образца. Исследование проводилось в растворе d-ДМСО и на твердых образцах в виде порошка и пленок, полученных методом спин-коатинг диспергированного в поликарбонатном полимере комплекса или методом вакуумного осаждения. Переход $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в Er^{3+} при 1.5 мкм описывался биэкспоненциальной кинетической кривой с временем жизни фотолюминесценции 0.2 мс для порошка, 0.4 мс для тонкой пленки комплекса с поликарбонатом, 0.9 мс для напыленной пленки и 2 мс для раствора. Невысокие значения времени жизни возбужденного состояния Er^{3+} по сравнению с миллисекундными временами для иона Er^{3+} в неорганических матрицах объяснялись реализацией процессов безызлучательной релаксации.

В 2000 году W.P. Gillin и R.J. Curry исследовали люминесцентные свойства комплекса неодама NdQ₃ [132]. В видимой области спектра фотолюминесценции наблюдались широкие полосы в диапазоне 400–700 нм при длине волны возбуждения λ_{ex} 351 нм, а при возбуждении λ_{ex} 457 нм полоса смешалась в область 500–800 нм. Независимо от длины волны возбуждения, лиганд-центрированная эмиссия была малоинтенсивная. В ИК-области комплекс обнаружил интенсивную люминесценцию иона Nd³⁺ с максимумами полос при 900, 1064 и 1337 нм, соответствующих переходам $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. При этом штатковское расщепление полос металл-центрированной эмиссии для твердых образцов в виде порошка и пленки, нанесенной методом сублимации, различалось. На основании этого, а также исходя из различий спектров лиганд-центрированной эмиссии, зарегистрированной при разном возбуждении, авторы предположили, что в соединении присутствуют два изомера. При использовании NdQ₃ в качестве эмиссионного слоя в модельном OLED-устройстве (ITO/TPD/NdQ₃/Al) была зарегистрирована интенсивная люминесценция иона неодама при рабочем напряжении 30 Вт (рис. 27). Важно отметить, что в спектре электролюминесценции эмиссия лиганда не наблюдалось.

Возможность использовать комплекс иттербия YbQ₃ в качестве эмиссионного слоя в OLED-устройстве была показана в 2001 году W.P. Gillin с соавторами [133]. Диод ITO/TPD/YbQ₃/Al продемонстрировал узкую полосу электролюминесценции в ИК-области при 980 нм (рис. 27). Это свидетельствовало о реализации эффективного процесса переноса энергии от лигандов на ион иттербия, протекающего независимо от высокой разницы в энергии экситонов лиганда (2.1–2.6 эВ) и энергии, необходимой для возбуждения иона Yb³⁺ (1.27 эВ).

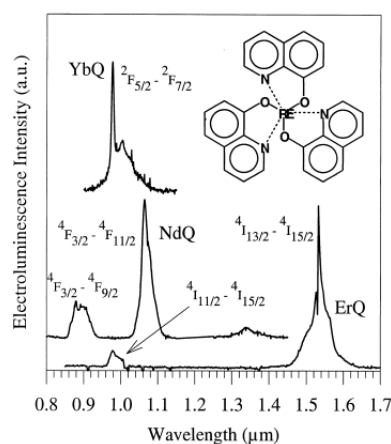


Рисунок 27. Спектры электролюминесценции OLED-устройств на основе оксихинолилатных комплексов неодама, эрбия и иттербия.

Механизм передачи энергии возбуждения от оксихинолиновых лигандов к ионам Er^{3+} и Yb^{3+} рассматривался в работе J. Thompson [134]. Показано, что при фотолюминесценции процесс передачи энергии через триплетное состояние реализуется только для комплекса эрбия. В случае комплекса иттербия энергия переносится из синглетного возбужденного состояния оксихинолина посредством окислительно-восстановительной реакции, включающей смешанно-валентное состояние иона иттербия.

Несмотря на активное исследование хелатных комплексов редкоземельных элементов с 8-оксихинолином, излучающих в ближнем инфракрасном диапазоне, отсутствие систематических данных о строении этих соединений препятствовало дальнейшей разработке люминесцентных материалов на их основе. Изучение молекулярного строения представляет не только самостоятельный интерес, но и позволяет установить взаимосвязь между структурой и свойствами вещества, что служит основой для понимания физических процессов. Поэтому важной задачей было нахождение синтетических подходов для получения кристаллических соединений.

К. Binnemans с соавторами в 2004 году обобщили имеющиеся к тому времени методы получения оксихинолинов РЗМ [135]. Как правило, Ln-комплексы, помимо хинолиновых лигандов, содержали координированную воду и кислотные остатки, что резко снижало эффективность люминесценции. Большинство синтетических подходов давало смесь различных соединений. Ряд методик, однако, был оптимизирован с целью повышения выхода одного из продуктов [135].

Первоначально были структурно охарактеризованы гетеролигандные и гетеробиметаллические комплексы РЗМ с оксихинолиновыми лигандами и их галогензамещенными аналогами, среди которых соединения $[\text{Yb}_3(\text{Q})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ [136], $[\text{SmQ}(\text{OAryl})]_2$ (Aryl – 2,6-ди-третбутил-4-метилфенил) [137] и $[\{\text{Nd}_2\text{Ca}(\text{Q})_8\} \cdot x\text{HQ}]$ ($x = 0, 1$) [138].

В 2004 году К. Binnemans с соавторами показали, что в зависимости от лиганда и условий проведения реакций могут быть получены различные типы комплексов: гидратированные трис-комплексы $\text{LnQ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тетракис-комплексы $(\text{C})^+[\text{LnQ}_4]^-$ и тримерные комплексы $[\text{Ln}_3\text{Q}_8]^+(\text{A})^-$ [135]. Для соединений $\text{NH}_4[\text{Er}_3(\text{Q})_8]\text{Cl}(\text{OH}) \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{Er}_3(\text{Q}^{5\text{Cl}})_8(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 6\text{CHCl}_3$, $\text{NH}_4[\text{Er}(\text{Q}^{5,7\text{Br}})_4] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{Er}(\text{Q}^{5,7\text{Cl}})_3 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ была установлена молекулярная структура (рис. 28).

геометрию. Центральный атом эрбия координирован одним терминальным и шестью мостиковыми оксихинолиновыми лигандами. Каждый из двух крайних атомов эрбия связан с тремя мостиковыми и одним терминальным Q лигандами. Молекула изогнута и угол Er-Er-Er составляет 133.48(1)°. Заполненная координационная сфера каждого атома эрбия в Er_3Q_9 предотвращает координацию молекул растворителя на ион лантаноида. Несмотря на это, комплекс обнаружил малоэффективную фотолюминесценцию в ИК-области с временем жизни возбужденного состояния Er^{3+} 2.2 мкс. Предполагается, что причиной тушения ИК-эмиссии является резонансный перенос энергии на ароматические колебания C–H связей в лигандах.

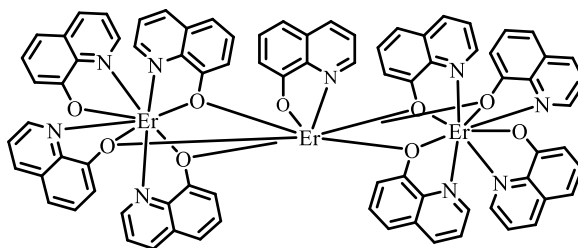


Рисунок 29. Комплекс $\text{Er}_3\text{Q}_9 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

В дальнейшем научная группа F. Artizzu, как и группа K. Binnemans, сосредоточились на поиске экспериментальных условий для достижения высоких выходов целевых продуктов. Получение «чистых» соединений необходимо для проведения спектроскопических исследований и детального изучения взаимосвязи структура – свойство [141]. При взаимодействии соли эрбия с гидроксихинолином в присутствии основания, такого как NH_3 , образуется трехъядерный комплекс Er_3Q_9 . Моноядерные комплексы $\text{Er}(\text{Q}^{5,7\text{X}})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ и Br) и $[\text{Er}(\text{Q}^{5,7\text{Cl}})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ могут быть получены в тех же условиях с использованием замещенных аналогов HQ. При проведении реакции в органическом растворителе в отсутствие основания продуктами являются моноядерные комплексы $[\text{Er}(\text{Q}^{5,7\text{X}})_2(\text{HQ}^{5,7\text{X}})_2\text{Cl}]$, где атом эрбия связан с одним хлорид-анионом и четырьмя Q лигандами, из которых только два депротонированы. Способность оксихинолина действовать как мостиковый лиганд позволяет иону эрбия достигать предпочтительного координационного числа 8, даже в присутствии всего лишь трёх молекул лиганда. Причина, по которой 5,7-галогензамещённые хинолинолы не выступают в качестве мостиковых лигандов, может быть связана со стерическими препятствиями, создаваемыми атомами галогенов в положении 7, что затрудняет образование трёхъядерной структуры. Кроме того, за счет перераспределения электронной плотности в хинолиновом кольце галогензамещённые оксихинолинаты характеризуются более

стабильной анионной формой и большей подвижностью атома водорода в ОН-группе по сравнению с незамещенным аналогом.

В 2005 году реакцией 8-гидроксихинолина с нитратом лантана в водно-спиртовом растворе в присутствии небольшого избытка основания был получен комплекс, который при перекристаллизации из метанола дал кристаллы $[\text{La}_3(\text{Q}^{2\text{Me}})_9(\text{H})(\text{NO}_3)]$ (рис. 30) [142]. РСА показал, что молекула содержит линейную трехъядерную группировку атомов La, связанных друг с другом шестью мостиковыми лигандами $\text{Q}^{2\text{Me}}$. На одном из внешних атомов La также координируются два терминальных лиганда $\text{Q}^{2\text{Me}}$: один из которых координирован с атомом металла по η^2 -типу, а второй связан с атомом La по η^1 -типу через атом O. Второй внешний атом лантана, помимо мостиковых хинолинолинатных групп, координирован кислотным остатком NO_3^- и терминальным лигандом $\text{Q}^{2\text{Me}}$, связанным по η^2 -типу через атомы N и O.

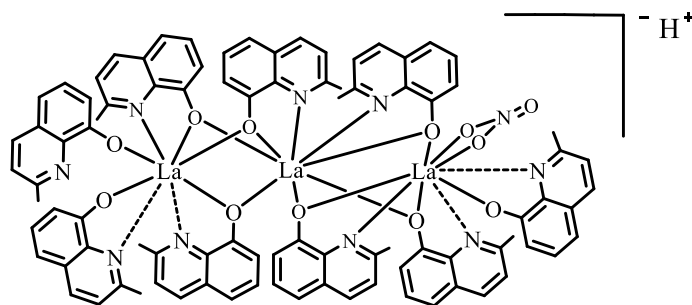


Рисунок 30. Комплекс $[\text{La}_3(\text{Q}^{2\text{Me}})_9(\text{H})(\text{NO}_3)]^-$.

Таким образом, комплексы РЗМ с оксихинолинатными лигандами обладают структурным многообразием. Варьирование условий синтеза может приводить к образованию соединений с соотношением металл:лиганд 1:4, 3:8, 3:9 и 2:8.

В дальнейшем был предложен метод синтеза хинолинатных комплексов, свободных от координационной воды и кислотных остатков, который заключался во взаимодействии триметилсилиламинов лантаноидов с 8-гидроксихинолином [142]. Известно, что силиламиниды лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ легко реагируют с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, такими как спирты, тиолы, сенолы и т.п., образуя соответствующие производные $\text{Ln}(\text{XR})_3$ [143].

Реакции $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$) с 8-гидроксихинолином в растворе пиридина приводили к образованию оксихинолинатных комплексов РЗМ состава $\text{LnQ}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (схема 4) [142].

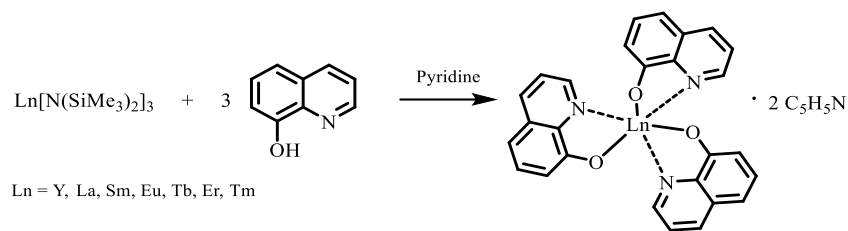


Схема 4. Синтез оксихинолинатных комплексов РЗМ из силилаamidных производных.

Согласно данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии состав продуктов хорошо согласовывался с формулой $\text{LnQ}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Аналогичной реакцией с 2-метил-8-гидроксихинолином был получен комплекс лантана $\text{La}(\text{Q}^{2\text{Me}})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. При возбуждении светом с длиной волны 400 нм соединение $\text{La}(\text{Q}^{2\text{Me}})_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ продемонстрировало интенсивность люминесценции на три порядка выше, чем у аналога $[\text{La}_3(\text{Q}^{2\text{Me}})_9(\text{H})(\text{NO}_3)]$, полученного в водно-спиртовом растворе. Поскольку оба соединения имели в составе один и тот же металл и хинолиновые лиганды, наблюдаемая разница объяснялась различием в молекулярном строении и наличии группы тушителя NO_3^- . Обнаруженная зависимость определила направление улучшения электролюминесцентных свойств подобных соединений в оптических устройствах видимого и ближнего инфракрасного диапазонов.

Молекулярное строение безводных трис(хинолинатных) комплексов скандия было установлено в работе [144]. Синтез комплексов был осуществлен по методике, описанной ранее в [142]. Рентгеноструктурное исследование показало, что комплекс скандия с 2-амино-8-оксихинолинатными лигандами представляет собой мономер с ионом Sc^{3+} , хелатированным тремя лигандами Q^{2NH_2} (рис. 31а). Наличие групп NH_2 , расположенных в плоскости соответствующих лигандов, препятствовало формированию полиядерной структуры комплекса путем образования водородных связей с атомами кислорода или азота соседнего лиганда. Координационный полиэдр $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{NH}_2})_3$ соответствовал искаженной октаэдрической конфигурации.

В отличие от соединения $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{NH}_2})_3$, комплекс скандия с оксихинолинатными лигандами без заместителей представляет собой димер (рис. 31б). Один из атомов Sc связан с одним терминальным и тремя мостиковыми Q лигандами, тогда как второй Sc связан с двумя терминальными и тремя мостиковыми лигандами. Мостиковые Q лиганды координируются с атомами скандия только через атомы кислорода. В результате в молекуле присутствуют два вида координационных полиэдров: искаженный тригональный додекаэдр и искаженная пентагональная бипирамида.

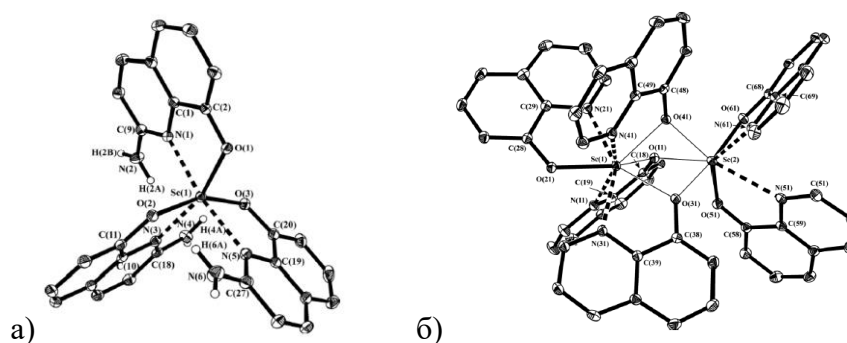


Рисунок 31. Молекулярное строение комплексов $\text{Sc}(\text{Q}^{\text{NH}_2})_3$ (а) и Sc_2Q_6 (б).

В отличие от комплексов скандия, соединения иттрия и иттербия, полученные тем же способом, представляют собой трёхъядерные молекулы с девятью хинолиновыми лигандами (рис. 32) [145]. Центральный атом Ln координирован одним терминальным и шестью мостиковыми лигандами и связан с периферийными атомами лантаноидов через мостиковые атомы кислорода хинолиновых лигандов. В свою очередь, каждый периферийный атом Ln координирован одним терминальным и тремя мостиковыми лигандами. Так как мостиковые лиганды связаны бидентатно через атомы O и N с периферийными атомами Ln, а с центральным атомом металла только через атомы O, каждый атом металла имеет координационное число 8 и искажённую антипризматическую геометрию ближнего окружения. Цепочки лантаноидов Ln–Ln–Ln нелинейны и углы в них составляют $139.87(2)^\circ$ и $140.32(1)^\circ$ для комплексов Y и Yb соответственно.

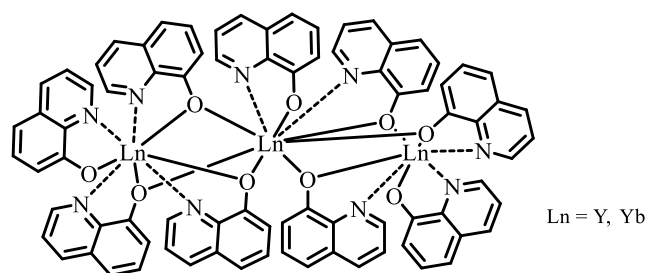


Рисунок 32. Комплексы Ln_3Q_3 .

Полученные соединения были протестированы в OLED-устройствах.

Светоизлучающие диоды конфигурации ITO/TPD/ LnQ_3 /Yb на основе ScQ_3 и YQ_3 обнаружили эффективную электролюминесценцию, не уступающую, а в случае комплекса скандия превосходящую AlQ_3 [146, 147]. Максимумы полос электролюминесценции находятся при 550 и 560 нм для ScQ_3 и YQ_3 , соответственно. Устройство с YQ_3 , по сравнению с устройством на основе AlQ_3 , не обнаружило заметной разницы в характеристиках, показав эффективность по току и по мощности 2.5 кд/А и 1.1 лм/Вт.

Светодиод на основе ScQ₃ продемонстрировал существенно улучшенные характеристики: значения максимальных эффективностей по току и мощности составили 4.6 кд/А и 2.6 лм/Вт при яркости 300 кд/м². Использование трис(2-метил-8-хинолинонаты)скандия в аналогичном двухслойном светодиоде [148] привело к ухудшению характеристик электролюминесценции - выходы по току и мощности составили 3.1 кд/А и 1.8 лм/Вт при яркости 100 кд/м².

Среди алогичных OLED-устройств [147] с лантаноидными комплексами LnQ₃ (Ln = La, Sm, Dy, Ho, Tb, Tm, Yb) в качестве эмиссионного слоя, металл-центрированная эмиссия была зафиксирована только для ионов Ho³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺. Оксихинолинаты остальных Ln³⁺ проявили только лиганд-центрированную электролюминесценцию в области 520-575 нм (рис. 33).

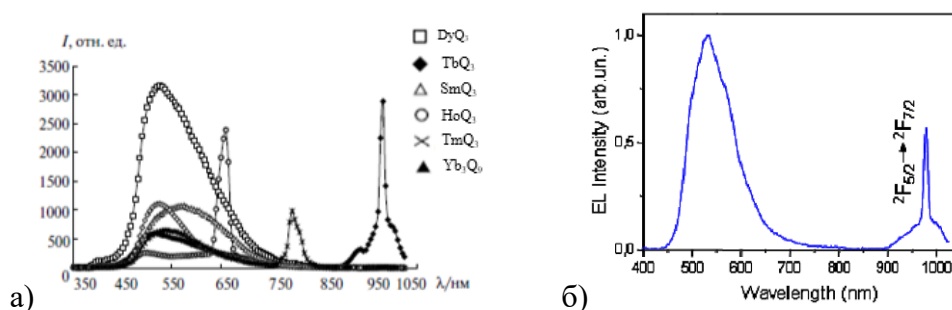


Рисунок 34. Спектры электролюминесценции ITO/TPD/LnQ₃/Yb и ITO/TPD/Yb₃Q₃/bath/Yb (б).

1.3.2. Комплексы РЗМ с замещенными оксихинолиновыми лигандами

Эффективным инструментом управления физико-химическими свойствами металлокомплексов является модификация лигандного окружения. Данный подход реализуется по двум основным направлениям: введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей; увеличение числа координационных центров за счет различных функциональных групп.

Введение различных заместителей в структуру 8-гидроксихинолина способствует точному настраиванию энергии триплетного уровня и увеличению эффективности процессов переноса энергии. Перспективной стратегией в этом направлении является замена высокоэнергетических С-Н связей в лиганде низкоэнергетическими С-Hal связями, приводящая к уменьшению вероятности безызлучательных процессов и усилению люминесценции комплексов в ИК-диапазоне. Комплексы неодима с

дигалогензамещенными производными гидроксихинолина (рис. 34) [149] обнаружили металл-центрированную эмиссию Nd^{3+} в растворе d-ДМСО в виде трех четких и хорошо разрешенных полос в области 800–1600 нм при возбуждении видимым светом λ_{ex} 447 нм. Относительная интенсивность полосы люминесценции λ_{em} 1070 нм для трёх галогенированных комплексов $\text{Nd}(\text{Q}^{5,7\text{Cl}})_3$, $\text{Nd}(\text{Q}^{5,7\text{Br}})_3$ и $\text{Nd}(\text{Q}^{5,7\text{I}})_3$ была выше, чем для NdQ_3 и увеличивалась в ряду $\text{Nd}(\text{Q}^{5,7\text{Cl}})_3 < \text{Nd}(\text{Q}^{5,7\text{Br}})_3 < \text{Nd}(\text{Q}^{5,7\text{I}})_3$. Квантовая эффективность фотосенсибилизированной люминесценции галогенсодержащих комплексов более чем в два раза превышала аналогичные значения для NdQ_3 [125].

Подобное усиление эмиссии наблюдалось для соединений эрбия (рис. 34) при замене атомов водорода в хинолиновом фрагменте на атомы Cl и Br. Интенсивность фотолюминесценции иона Er^{3+} при λ_{ex} 400 нм увеличивалась на 30% [150].

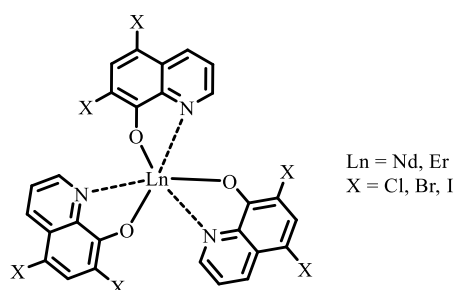


Рисунок 34. Комплексы Nd и Er с дигалогензамещенными производными оксихинолина.

В случае комплексов европия введение электроноакцепторных нитро- и сульфогрупп в HQ также приводит к увеличению эффективности металл-центрированной люминесценции за счет регулирования положения триплетных уровней лигандов и состояний с переносом заряда лиганд–металл. [151]. Для комплекса EuQ_3 низкая эффективность люминесценции (0.5%) объясняется тем, что триплетный уровень лиганда лежит ниже резонансного уровня $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} . Для комплекса $\text{Eu}(\text{Q}^{5\text{NO}_2})_3$ интенсивность люминесценции Eu^{3+} при 77 K возрастает на порядок, а для $\text{Eu}(\text{Q}^{5\text{SO}_3})_3$ – на два порядка. Усиление эмиссии $\text{Eu}(\text{Q}^{5\text{NO}_2})_3$ не может быть объяснено положением триплетного уровня Q^{5NO_2} , так как введение нитрогруппы, как правило, приводит к понижению значения энергии $^3\text{T}_1$. Поэтому авторы связывают увеличение эффективности эмиссии с подавлением тушащих LMCT состояний, которые реализуются в комплексе EuQ_3 . В случае введения сульфогруппы значение энергии триплетного уровня увеличивается относительно незамещенного лиганда, что приводит к реализации эффективного переноса энергии с $^3\text{T}_1$ уровня Q^{5SO_3} на $^5\text{D}_0$ уровень Eu^{3+} в $\text{Eu}(\text{Q}^{5\text{SO}_3})_3$ и относительно высокой интенсивности люминесценции этого соединения.

Изменение максимума полосы эмиссии комплекса можно достичь путем введения в лиганд заместителей различной природы. Для соединений $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{R}})_3$ (рис. 35), где $\text{R} = \text{H}$, Me , CN , NH_2 , обнаружено, что максимум электролюминесценции комплексов с H , Me группами составил 530 нм, введение CN группы приводит к сдвигу максимума в длинноволновую область спектра λ_{em} 615 нм, а NH_2 группа, наоборот, смещает полосу в синюю область λ_{em} 495 нм [152].

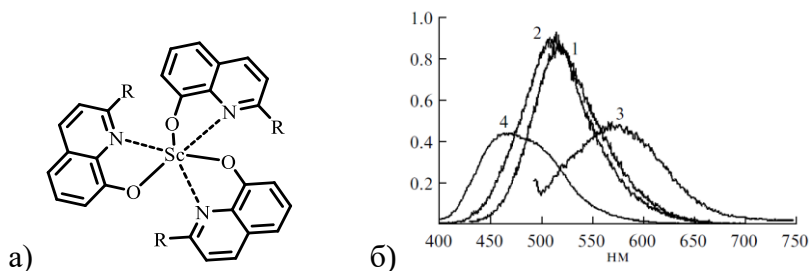


Рисунок 35. Комплексы $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{R}})_3$ (а) и их спектры фотолюминесценции (1 – ScQ_3 , 2 – $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{CH}_3})_3$, 3 – $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{CN}})_3$, 4 – $\text{Sc}(\text{Q}^{2\text{NH}_2})_3$) (б).

Существенное изменение физико-химических свойств оксихинолиновых комплексов происходит при введении нитрогруппы в положение 5 хинолинового ядра. Комплексы иттрия, неодима и иттербия с 8-окси-5-нитрохинолиновыми лигандами $\text{NEt}_4[\text{Y}(\text{Q}^{5\text{NO}_2})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Nd}(\text{Q}^{5\text{NO}_2})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NEt}_4[\text{Yb}(\text{Q}^{5\text{NO}_2})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обладали высокой растворимостью [153]. Другим важным эффектом введения нитрозаместителя являлось смещение полос поглощения в длинноволновую область и значительное увеличение молярных коэффициентов экстинкции. Это позволяет использовать для возбуждения люминесценции излучение видимого диапазона, что является преимуществом для биомедицинских приложений.

Введение различных азот-, кислород- или серосодержащих функциональных групп в положение 2 8-гидроксихинолина позволяет увеличить дентатность лиганда. Это обеспечивает: (I) полное насыщение координационной сферы ионов лантаноидов с образованием стабильных комплексов, (II) контролируемое координационное поведение лигандов, (III) эффективное экранирование первой координационной сферы металла от молекул растворителя.

К тридентатным системам относятся оксихинолинаты с иминовыми [154], пиридинными [155, 156], карбоксилатными [157], карбоксиамидными [158], бензимидазольными [159], бензоксазольными [160], бензотиазольными [161] и тетразольными [157] заместителями (рис. 36). На основе этих лигандов получены

лантаноидные комплексы с соотношением металл:лиганд 1:3. В основном они имеют мономерное строение [156-159], но существуют примеры димерных комплексов [157]. Также известны гетеролигандные комплексы, где оксихинолин выступает в качестве мостикового лиганда [154, 161].

Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов показало, что функционализация лигандов способствует увеличению эффективности металл-центрированной эмиссии Ln^{3+} , излучающих в ИК-области. Наибольшие значения квантовых выходов продемонстрировали комплексы иттербия с лигандами, содержащими пиридилные и карбоксиамидные заместители [155, 156, 158].

Введение семикарбазольного [162] и гидразидного [163] фрагментов позволяет получить дианионные тетрадентатные лиганды на основе 8-гидроксихинолина (рис. 36), которые могут находиться в комплексе в ди- и монодепротонированной форме ($[\text{Y}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]_2\text{Cl}_2$, $[\text{La}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_2(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Gd}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4]$, $[(\text{L})(\text{HL})\text{Y}] \cdot 3\text{MeOH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$), а также выступать в качестве нейтральных лигандов ($[(\text{L}-\text{H})\text{LnCl}_3]$, $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$).

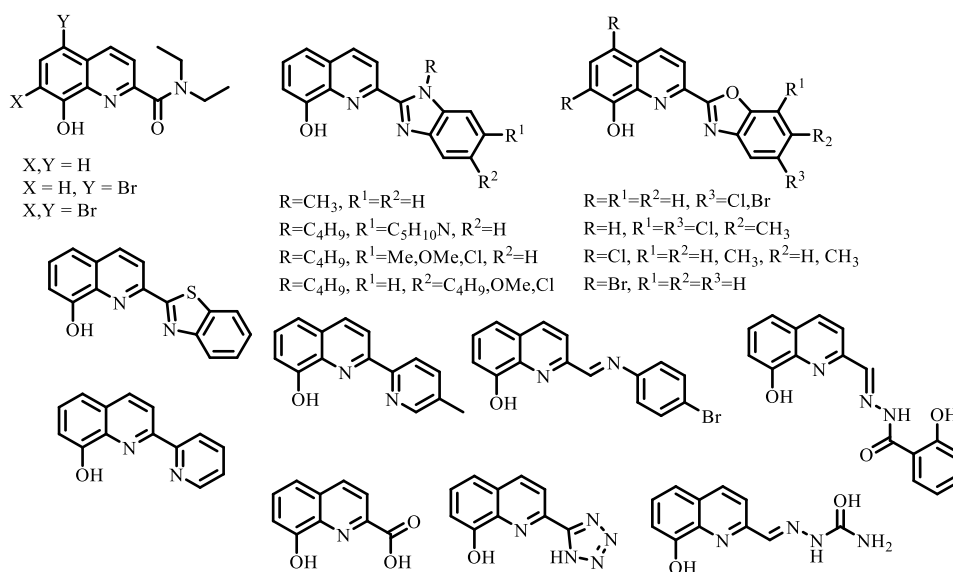


Рисунок 36. Строение замещенных 8-гидроксихинолинов.

Однако устойчивость комплексов с подобными три- или тетрадентатными системами к диссоциации в присутствии влаги остается ограниченной. Поэтому дальнейшее развитие химии координационных соединений сопровождалось использованием гексадентатных лигандов на основе 8-гидроксихинолина (рис. 37) [164-167]. Данная стратегия позволяет синтезировать ИК-излучающие соединения

лантаноидов, устойчивые в водной среде, что создает перспективу их применения в биомедицинских приложениях в качестве биолюминесцентных меток.

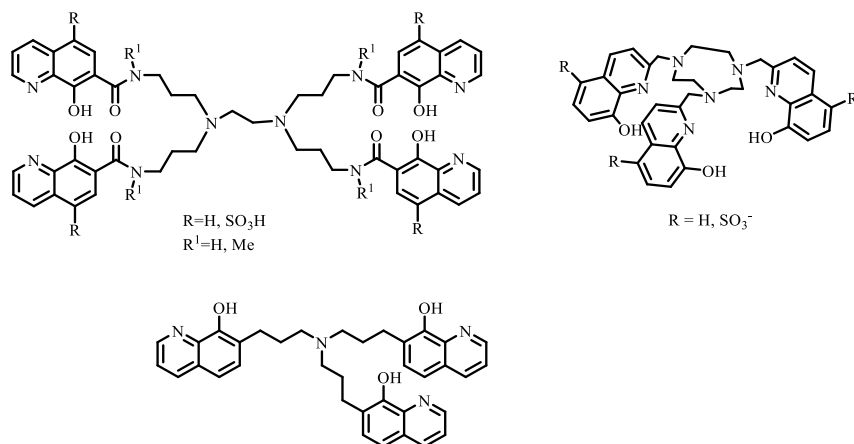


Рисунок 37. Структура замещенных 8-гидроксихинолинов.

На примере соединений неодима и иттербия с 1,4,7-трис-[2-(8-гидроксихинолинил)метил]-1,4,7-триазабициклононаном (H₃thqtcn) (рис. 37) [166] показано, что лиганды подобного типа обладают достаточной гибкостью и координируются с атомом металла тремя оксогруппами хинолиновых фрагментов, суп-расположенными вокруг металлоцентра. Частично протонированный лиганд H_{1.5}thqtcn^{1.5-} также прочно связывается с ионами Ln³⁺. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, комплексы [Ln(H_{1.5}thqtcn)]₂(OTf)₃·3MeOH (Ln = Nd, Yb) кристаллизуются в виде хиральных димеров, в которых два эквивалентных мономера связаны водородными связями, реализующимися между атомами водорода гидроксильных групп и атомами кислорода соседних хинолиновых лигандов.

Помимо высокой стабильности в водных средах комплексы с полидентатными лигандами обнаружили эффективную металл-центрированную люминесценцию ионов Nd³⁺ и Yb³⁺, излучающих в ИК-области спектра, что открывает перспективы их использования в биомедицинских приложениях.

Модификация лигандов является ключевым инструментом для направленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами. Изменяя структуру лиганда можно точно настраивать электронную конфигурацию и пространственную организацию металлокомплексов, что в конечном итоге определяет такие характеристики материала, как устойчивость и люминесценция.

1.3.2. Применение оксихинолинатных комплексов РЗМ

Основной областью применения оксихинолинатов РЗМ является создание материалов для оптоэлектронных устройств, таких как органические светодиоды [146, 168], фотодетекторы [169], планарные оптические усилители [170], что подтверждается количеством научных статей и патентов по этой теме. Комплексы лантаноидов с 8-гидроксихинолином также широко исследуются в области защитных материалов [171, 172], в биомедицинском направлении [173-175], в разработке сенсоров [176].

Ate-комплексы лантаноидов $M[LnQ_4]$ ($M = Li, Na; Ln = Y, La, Lu, Yb; Q = Q, Q^{5,7I}, Q^{5,7Br}$) успешно применены в качестве электрон-транспортных и излучающих слоев в OLED-устройствах [168]. Введение щелочного металла в комплекс улучшает эмиссионные свойства соединений, при этом дополнительный анионный лиганд не приводит к существенным изменениям в фотофизических характеристиках комплексов.

Значительным достижением стало создание OLED-устройства с эффективностью образования экситонов равной 100.8% [177]. В соответствии со спиновой статистикой при рекомбинации зарядов образуется 25% синглетных и 75% триплетных экситонов. Участие в излучательных процессах как синглетных, так и триплетных экситонов обеспечивает квантовую эффективность электролюминесценции, близкую к 100%. Одним из путей преодоления этого предела является процесс синглетного деления, при котором два триплетных экситона образуются из одного синглетного экситона, что достигается при выполнении условия: энергия синглетного состояния $^1S_1 > 2 \times$ энергия триплетного состояния 3T_1 . Для сбора триплетных экситонов, созданных в результате синглетного деления, требуются акцепторные молекулы с триплетным уровнем энергии ниже, чем у синглетно-делящихся сенсibilизаторов. Этому условию удовлетворяет пара рубрен – оксихинолинат эрбия. Энергия триплетных состояний рубрена лежит близко к ближнему инфракрасному диапазону (<1,5 эВ) и, таким образом, ИК-люминофор ErQ_3 подходит в качестве акцептора энергии, передающейся от рубрена (рис. 38).

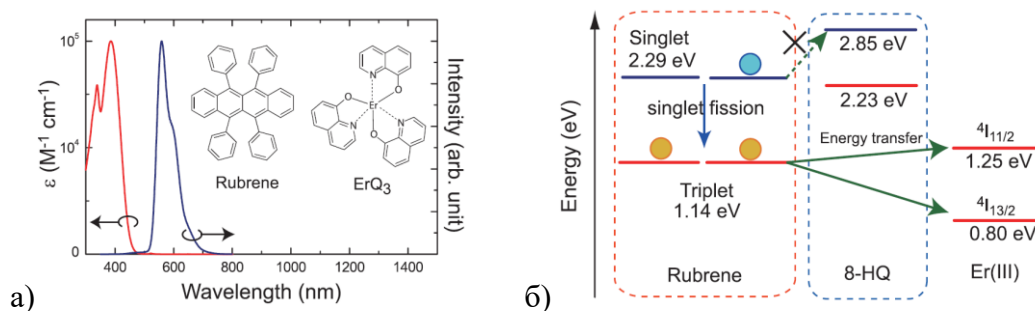


Рисунок 38. Спектр поглощения ErQ₃ в растворе ДМСО и спектр фотолуминесценции твердого образца рубрена (а), диаграмма Яблонского, описывающая процесс синглетного деления для системы рубрен-ErQ₃.

На примере модельного OLED-устройства конфигурации ИТО/ТАРС/ErQ₃:рубрен/T2T/ВРу-TP2/LiQ/MgAg продемонстрирован процесс синглетного деления, приводящий к высокой эффективности образования экситонов.

Отдельное направление исследований связано с созданием антикоррозионных покрытий для алюминия на основе оксихинолината церия [171, 172].

К. Auepattana-Aumrung с соавторами разработали «умное» бифункциональное покрытие (схема 5), в котором содержатся ионы церия, связанные с хинолиновыми фрагментами полимерной матрицы [171]. В начале процесса разрушения металла материал способен избирательно выделять ингибиторы коррозии и автономно восстанавливать механические повреждения.

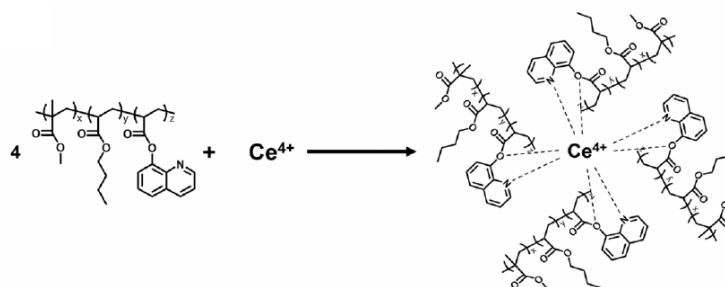


Схема 5. Синтез антикоррозионного полимера, включающего оксихинолилат церия.

Механизм защиты металла основан на том, что чувствительный к рН среды полимер при коррозионных процессах высвобождает ингибиторы коррозии: 8-гидроксихинолин и ионы церия, которые создают защитный слой путем образования нерастворимых металлокомплексов, оксидов и гидроксидов на поврежденных поверхностях металла. Экспериментальные результаты показали, что использование материала снижает скорость коррозии алюминиевого сплава примерно в 31 раз. После

механических повреждений материал способен самовосстанавливаться путем образования координационной связи металл-лиганд между ионами церия и 8-гидроксихинолином, что приводит к восстановлению около 98% антикоррозионных свойств.

В исследовании У. Ну с соавторами [172] был предложен антикоррозионный материал, состоящий из эпоксидной матрицы, модифицированной диспергированным оксихинолином церия. Испытания показали его высокую эффективность: после 504 часов выдержки в солевом тумане площадь коррозионного поражения на защищенном образце была на 90% выше, чем на незащищенном. Также композитное покрытие обнаружило способность к самовосстановлению и выявлению мест коррозии. После того, как покрытие деградирует, находящаяся под ним матрица алюминиевого сплава корродирует с образованием ионов Al^{3+} , которые вытесняют ионы Ce^{3+} в комплексе оксихинолината церия. Образовавшийся AlQ_3 создает защитный слой, останавливающий распространение коррозии, а высвобождающиеся ионы Ce^{3+} препятствуют катодному восстановлению кислорода на алюминии путем образования отложений CeO_2 . В тоже время, оксихинолилат алюминия, позволяет идентифицировать место дефекта посредством флуоресценции при УФ-облучении.

Создание гибридных материалов (полимерные композиции, углеродные нано- и микротрубки, золь-гелевые системы), содержащих люминесцентные комплексы лантаноидов, является перспективным решением проблемы низкой термической стабильности и механической прочности этих соединений. Легирование ионами лантаноидов (Nd, Dy и Yb) микротрубок 12-вольфрамосиликатов с последующей модификацией 8-гидроксихинолином, позволило получить ИК-люминесцентный материал [178]. В работе [179] получен гибридный материал (ксерогель) на основе комплексов Nd, Er и Yb с использованием 8-гидроксихинолин-функционализированного алкоксисилана. Материал проявил интенсивную металл-центрированную люминесценцию в ИК-области при возбуждении λ_{ex} 600 нм, а также высокую механическую прочность и термическую стойкость за счет кремнийсодержащей матрицы. Возможность возбуждения видимым светом упрощает практическое использование материала в оптических приложениях, таких как медицинские диагностические зонды, лазеры и оптические усилители.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе для получения люминесцентных комплексов лантаноидов рассматриваются полициклические ароматические N,O-хелатные лиганды (рис. 39). Выбор данных соединений, с одной стороны, обусловлен тем, что сопряженные ароматические системы благодаря способности эффективно поглощать энергию возбуждения являются классическими сенситизаторами люминесценции Ln^{3+} . С другой стороны, наличие N,O-хелатного фрагмента позволяет формировать прочные связи с ионами лантаноидов и, как следствие, обеспечивать достаточно высокую термическую и химическую устойчивость комплексов. Кроме того, координационные соединения лантаноидов на основе подобных лигандов обладают летучестью, что является важной характеристикой для получения качественных пленок при изготовлении OLED- и OPV-устройств методом испарения-конденсации.

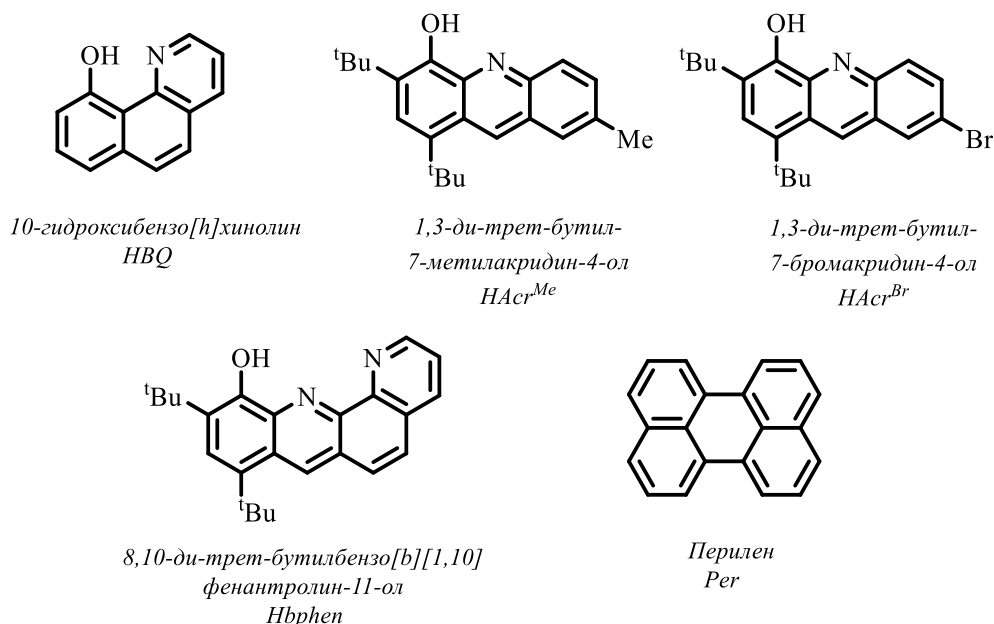


Рисунок 39. Полициклические ароматические лиганды, используемые в работе.

2.1. Оксиакридинатные комплексы РЗМ

Комплексы РЗМ с 8-оксихинолином сыграли важную роль при разработке эмиссионных материалов для органических светодиодов [147, 168, 177, 180]. 10-Гидроксиакридин можно рассматривать как аналог 8-гидроксихинолина с более протяженной ароматической системой.

Существенного изменения физико-химических свойств соединений можно достичь модификацией лиганда путем введения различных заместителей. Так наличие *трет*-бутильных заместителей в лигандах увеличивает растворимость и летучесть металлокомплексов, что имеет важное значение при использовании их в качестве люминесцентных материалов.

Замещенный 4-гидроксиакридин может быть синтезирован путем окислительной циклизации катехоламина, который в свою очередь получается из *о*-хинонметида. Используя данный подход, по реакциям конденсации 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехина с *n*-замещенными анилинами, с последующим окислением промежуточных продуктов, были получены лиганды HAc^{Me} и HAc^{Br} с выходами 20% и 34% соответственно (схема 6). Согласно данным РСА, HAc^{Me} и HAc^{Br} имеют схожее строение. Три ароматических кольца соединений практически плоские. Атом водорода гидроксильной группы лежит в плоскости ОССН-фрагментов в обоих соединениях. Расстояние $\text{N}\cdots\text{H}$ и угол $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ (табл. П1) предполагают наличие внутримолекулярного взаимодействия $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ в HAc^{Me} и HAc^{Br} .

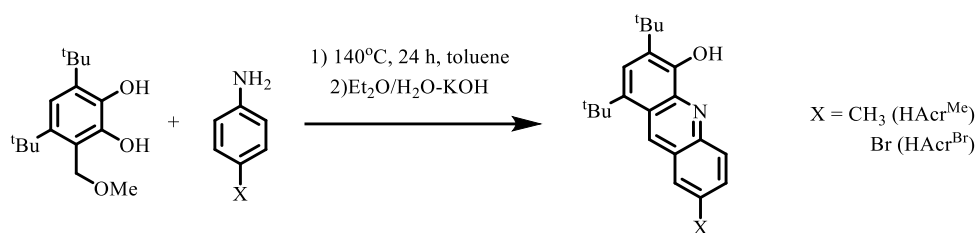


Схема 6. Синтез лигандов HAc^{Me} и HAc^{Br} .

Комплексы РЗМ с оксиакридинатными лигандами были синтезированы несколькими способами согласно схеме 7. Выход целевых продуктов во всех реакциях составил 72–78%.

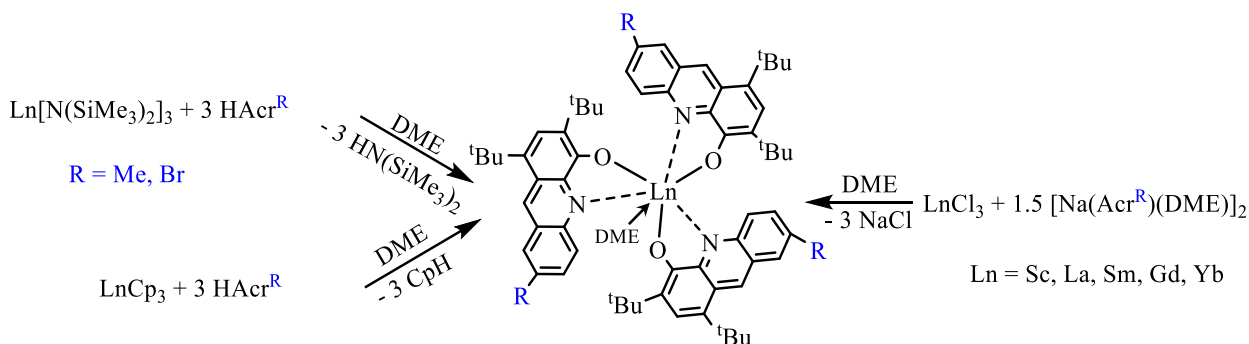


Схема 7. Синтез комплексов **3**, **4**, **6-13**.

Комплексы РЗМ с Ac^{Me} лигандами (**Sc(3)**, **La(6)**, **Sm(8)**, **Gd(10)**, **Yb(12)**) и с Ac^{Br} лигандами (**Sc(4)**, **La(7)**, **Sm(9)**, **Gd(11)**, **Yb(13)**) представляют собой

мелкокристаллические порошки красно-бордового и красно-фиолетового цветов, соответственно. Все соединения хорошо растворимы во многих органических растворителях, устойчивы на воздухе в твердом состоянии, а в растворе разлагаются в течение нескольких минут.

Соединения $[\text{Na}(\text{Acr}^{\text{Me}})(\text{DME})]_2$ (1) и $[\text{Na}(\text{Acr}^{\text{Br}})(\text{DME})]_2$ (2), используемые в качестве прекурсоров, представляют собой фиолетовые кристаллы, полученные в результате реакций HAcR^{R} ($\text{R}=\text{Me}, \text{Br}$) с $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ в ДМЭ.

Согласно данным РСА, комплекс $[\text{Na}(\text{Acr}^{\text{Br}})(\text{DME})]_2$ (2) представляет собой центросимметричный димер (рис. 40а, табл. П2). Два атома натрия соединены двумя мостиковыми лигандами Acr^{Br} , в дополнение, каждый атом натрия координирован одной молекулой ДМЭ. Таким образом, координационное число каждого атома Na равно 6, а координационное окружение представляет собой искаженную одношапочную тригональную бипирамиду, в которой атомы $\text{O}(1)\text{O}(1\text{A})\text{O}(3)$ и $\text{O}(1)\text{O}(1\text{A})\text{O}(3\text{A})$ образуют экваториальные плоскости (рис. 40б).

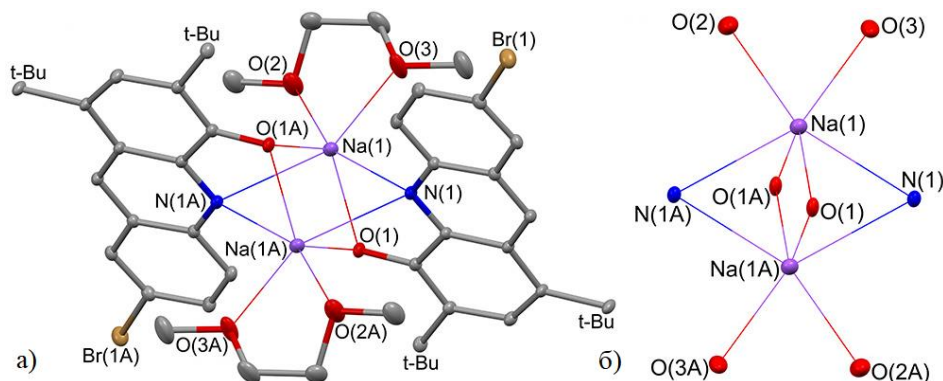


Рисунок 40. Молекулярное строение (а) и координационный полиэдр (б) комплекса $[\text{Na}(\text{Acr}^{\text{Br}})(\text{DME})]_2$ (2).

Кристаллы оксиакридинатных комплексов РЗМ, пригодные для РСА, удалось выделить только для комплексов $\text{Sm}(\text{Acr}^{\text{Me}})_3(\text{DME})$ (8) и $\text{Sc}_2(\text{Acr}^{\text{Br}})_4(\mu_2\text{-OH})_2 \times 5\text{DME}$ (5). Соединение $\text{Sc}_2(\text{Acr}^{\text{Br}})_4(\mu_2\text{-OH})_2 \times 5\text{DME}$ было получено при перекристаллизации комплекса $\text{Sc}(\text{Acr}^{\text{Br}})_3$ (4) в присутствии следовых количеств воды.

Согласно РСА, комплекс $\text{Sc}(5)$ представляет собой центросимметричный димер (рис. 41а, табл. П2). В отличие от $[\text{Na}(\text{Acr}^{\text{Br}})(\text{DME})]_2$ (2), каждый атом скандия в $\text{Sc}(5)$ координирован двумя терминальными лигандами Acr^{Br} и двумя мостиковыми гидроксид анионами $\mu_2\text{-OH}$. Несмотря на разницу в строении димеров $\text{Na}(2)$ и $\text{Sc}(5)$, координационное окружение атомов скандия также представляет собой искаженную

одношапочную тригональную бипирамиду (рис. 41б). Атомы O(1)O(2)O(3A) и O(1A)O(2A)O(3) образуют экваториальные плоскости.

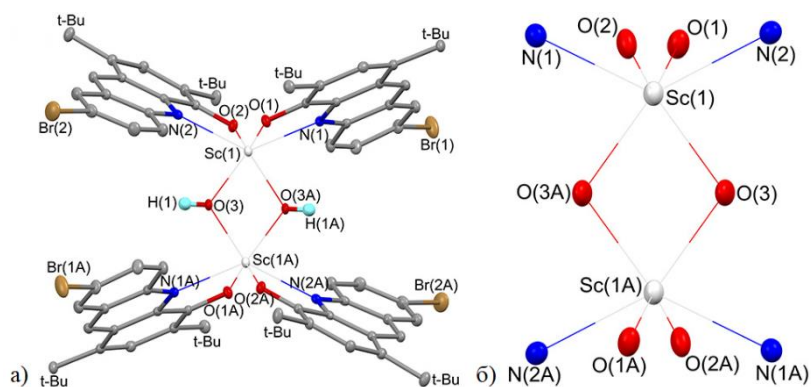


Рисунок 41. Молекулярное строение (а) и координационный полиэдр (б) комплекса $\text{Sc}_2(\text{Acr}^{\text{Br}})_4(\mu_2\text{-OH})_2 \cdot 5\text{DME}$ (5).

Расстояния Sc- $\mu_2\text{-OH}$ в Sc(5) (2.0669(16), 2.0775(16) Å) немного больше, чем расстояния Sc-O с терминальными лигандами Acr^{Br} (2.0114(14), 2.0151(15) Å). Расстояния Sc-N варьируются в более широком диапазоне (2.3573(17) – 2.3946(18) Å). Структурные параметры Sc(5) согласуются с известными в литературе данными для родственных соединений [144, 181].

Комплекс Sm(8) имеет мономерную структуру (рис. 42, табл. П2). Атом самария координирован тремя лигандами Acr^{Me} и одной нейтральной молекулой ДМЭ. Двугранный угол между плоскостями O(1)N(1)O(5)O(4) и O(2)N(2)O(3)N(3) составляет 5.18°. При этом координационное окружение катиона Sm(1) представляет собой искаженную квадратную антипризму, а координационное число равно восьми.

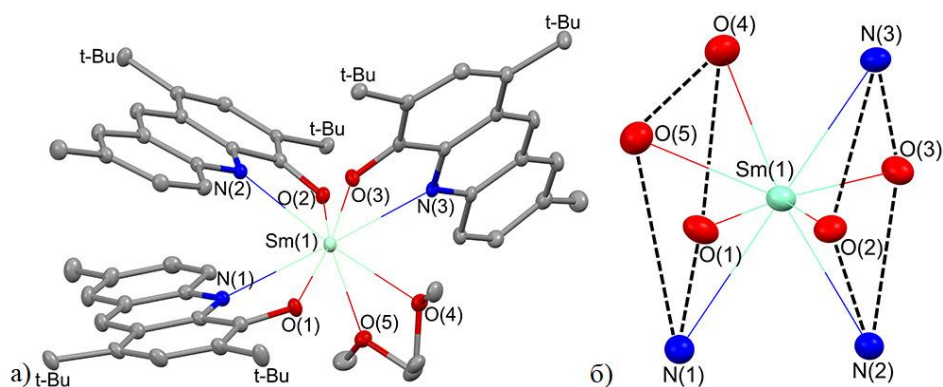


Рисунок 42. Молекулярное строение (а) и координационный полиэдр (б) комплекса $\text{Sm}(\text{Acr}^{\text{Me}})_3(\text{DME})$ (8).

Расстояния Sm-O(Acr^{Me}) лежат в узком диапазоне значений 2.236(2)–2.285(2) Å. В свою очередь, расстояния Sm-N варьируются в диапазоне 2.634(3)–2.777(3) Å. Эти

значения хорошо согласуются с ранее опубликованными данными для родственных комплексов самария [182-184].

Интересно отметить, что все три лиганда Ac^{Me} в комплексе $\text{Sm}(\mathbf{8})$ имеют различную геометрию. Два лиганда ($\text{O}(1)\text{N}(1)$ и $\text{O}(2)\text{N}(2)$) - почти плоские, тогда как третий лиганд ($\text{O}(3)\text{N}(3)$) значительно отклоняется от плоскости. Кроме того, лиганды $\text{O}(2)\text{N}(2)$ и $\text{O}(3)\text{N}(3)$ с атомом самария образуют практически плоские пятичленные металлоциклы. В свою очередь, металлоцикл $\text{Sm}(1)\text{O}(1)\text{CCN}(1)$ не является плоским.

Спектры поглощения в УФ-видимой области HAc^{Me} , HAc^{Br} и комплексов РЗМ на их основе были зарегистрированы в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М) при комнатной температуре (рис. 43).

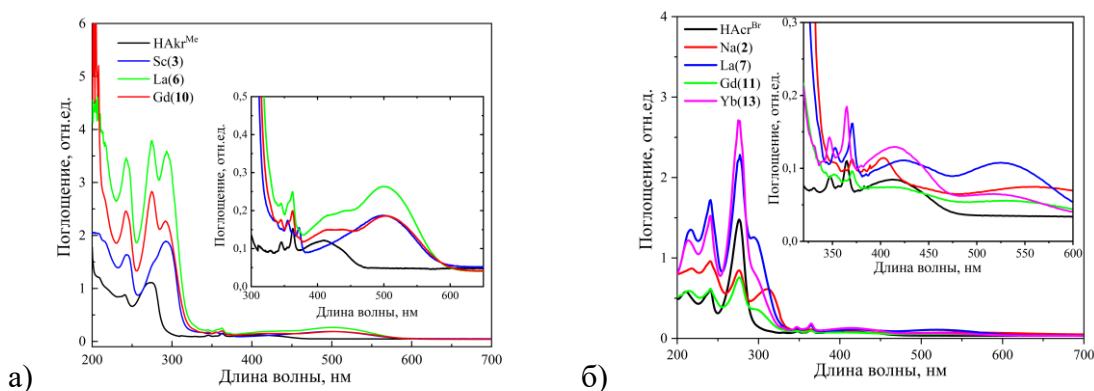


Рисунок 43. Спектры поглощения HAc^{Me} и комплексов $\text{Sc}(\mathbf{3})$, $\text{La}(\mathbf{6})$, $\text{Gd}(\mathbf{10})$ (а), HAc^{Br} и комплексов $\text{Na}(\mathbf{2})$, $\text{La}(\mathbf{7})$, $\text{Gd}(\mathbf{11})$, $\text{Yb}(\mathbf{13})$ (б) в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М).

Спектры поглощения HAc^{Me} и HAc^{Br} содержат три полосы при 243, 274 и 411 нм. Наряду с π - π^* -переходами (243 нм, 274 нм), наиболее характерными для ароматических молекул, наблюдаются длинноволновые полосы n - π^* -переходов (411 нм), соответствующие переходу одного из электронов с несвязывающей fn -орбитали атома азота на разрыхляющую ψ_{π}^* -орбиталь. Полосы с максимумами при ~340 и ~360 нм характерны для акридинового остова и наблюдались в спектрах поглощения некоторых азотсодержащих полициклических соединений, изученных ранее [185, 186].

В отличие от свободных лигандов, спектры комплексов наряду с полосами, относящимися к поглощению лигандов, обнаруживают дополнительную широкую полосу в области 380–600 нм. Данную полосу можно отнести к переходам с переносом заряда, либо между лигандами (ILCT), либо от лиганда к металлу (LMCT). Молярные коэффициенты экстинкции ILCT и LMCT переходов характеризуются более низкими значениями по сравнению с внутрилигандными переходами ($S_0 \rightarrow S_1$). Обычно

низкоэнергетические LMCT переходы наблюдаются для комплексов лантаноидов, содержащих лиганды с низкими потенциалами окисления, которые легко могут быть окислены ионами лантаноидов, такими как Sm^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} [6, 187, 188]. Поскольку все спектры поглощения полученных комплексов РЗМ содержат широкую полосу при 400–450 нм, ее можно отнести к переходу ILST, где фенолятные и хинолиновые компоненты в лигандах служат донором и акцептором электронов соответственно.

На основе спектров поглощения были найдены энергии первых возбужденных синглетных состояний $^1\text{S}_1$ свободных лигандов HAc^{Me} и HAc^{Br} , значения которых составили 21 291 и 20 889 см^{-1} соответственно.

Сходство спектров поглощения производных Ac^{Me} и Ac^{Br} свидетельствует о том, что заместитель в положении 7 акридинового кольца не оказывает существенного влияния на электронную структуру исследуемых соединений.

Для оценки времени жизни возбужденного состояния комплекса самария (**8**) были рассчитаны параметры Джадда-Офеля из спектра поглощения комплекса в растворе ТГФ в ближнем ИК-диапазоне [189] (рис. 44). Спектр содержит шесть полос, относящихся к f-f-переходам $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_J$ ($J=11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$), $^6\text{H}_{15/2}$.

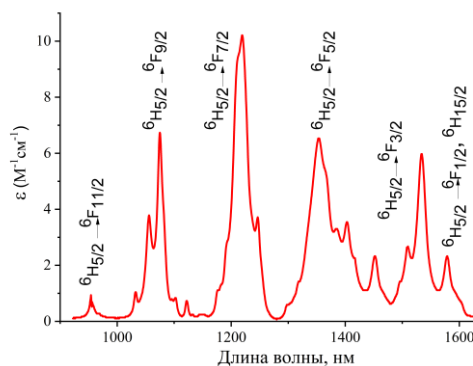


Рисунок 44. Спектр поглощения в ИК-области комплекса $\text{Sm}(\mathbf{8})$ в растворе ТГФ (0.0288 моль/л).

Статистический анализ спектров поглощения с использованием метода регрессии позволил вычислить параметры Джадда-Офеля Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 (таб.1), которые соотносятся с интенсивностью металл-центрированной эмиссии Sm^{3+} в комплексе. Значения параметров Джадда-Офеля $\Omega_2 \approx 1.63$, $\Omega_4 \approx 8.61$ and $\Omega_6 \approx 3.18 (\times 10^{-20}) \text{ см}^2$ были найдены с ошибкой $0.013 \times 10^{-20} \text{ см}^2$. Используя рассчитанные значения параметров Ω_i , были оценены силы линий электродипольных переходов S_{ED} и вероятность спонтанной эмиссии A_{ED} для всех наблюдаемых оптических переходов иона Sm^{3+} . Полученные данные обобщенные в

таблице 1, включают расчетные значения A_{ED} для переходов ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6L_J$, наблюдаемых в видимой и ближней ИК-областях спектра, а также расчеты A_{MD} , основанные на литературных значениях для сил линий магнитнодипольных переходов S_{MD} в спектре люминесценции [190, 191]. Также приведены полная вероятность люминесценции $A_{\Sigma} = A_{ED} + A_{MD}$ и коэффициент ветвления β .

Таблица 1. Параметры люминесценции комплекса самария (**8**) в растворе ТГФ.

${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^2S+1L_J$	λ , нм	$S_{ED} \times 10^{-23}$, см ²	A_{ED} , с ⁻¹	$S_{MD} \times 10^{-23}$, см ²	A_{MD} , с ⁻¹	A_{Σ} , с ⁻¹	β , %
${}^6F_{7/2}$	1038	15.3	4.10	2.67	0.80	4.90	1.47
${}^6F_{5/2}$	958	26.4	9.15	6.62	2.56	11.71	3.52
${}^6F_{3/2}$	933	2.65	1.05	8.46	3.49	4.54	1.37
${}^6H_{13/2}$	795	7.4	4.42	0	0	4.42	1.33
${}^6H_{11/2}$	706	52.3	43.84	0	0	43.84	13.19
${}^6H_{9/2}$	650	82.4	90.01	0	0	90.01	27.08
${}^6H_{7/2}$	605	102.5	141.65	5.81	8.94	150.59	45.31
${}^6H_{5/2}$	568	5.65	9.45	5.73	10.66	20.11	6.05

Электродипольная компонента A_{ED} и магнитнодипольная компонента A_{MD} были рассчитаны стандартным методом с использованием полученных значений Ω_i с учетом того, что A_{MD} имеет ненулевое значение для ряда переходов согласно правилам отбора, типичных для данного класса соединений [192]. Значения вероятности магнитнодипольных переходов не зависят от матрицы в соединениях Ln^{3+} и могут быть взяты из литературы. Значения полученных параметров интенсивности Ω_2 – Ω_6 позволяют оценить суммарную вероятность всех излучательных переходов из возбужденного состояния ${}^4G_{5/2}$ ($A_{rad} \approx 332,8$ с⁻¹) и время жизни этого состояния. Расчетное время жизни состояния ${}^4G_{5/2}$ составляет $\tau_{calc} \approx 3$ мс. Однако комплекс самария (**8**) не обнаружил эмиссии Sm^{3+} . Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями τ_{calc} и интенсивности люминесценции объясняется участием ИЛСТ уровня в процессах переноса энергии возбуждения.

Как и у большинства люминофоров, люминесценция $HAcr$ зависит от природы растворителя, pH среды и температуры. Установлено, что молекула $HAcr$ в основном состоянии существует в виде закрытого конформера с внутримолекулярной водородной связью [193]. В неполярных растворителях флуоресценция отсутствует из-за образования

люминесцентно неактивного димера. В полярных апротонных растворителях наблюдается эмиссия закрытого конформера НАсг при 465 нм. Протонные растворители, такие как метанол и этанол, образуют с акридином сольватированные кластеры, которые демонстрируют низкую интенсивность излучения, проявляющуюся в виде широкой полосы при 480 нм. В воде НАсг проявляет люминесценцию в виде двух полос при 473 и 534 нм, относящихся к эмиссии моногидратного комплекса НАсг с одной молекулой воды и эмиссии кето-таутомера, образующегося в результате переноса протона.

Спектр ФЛ НАсг^{Me} в растворе ТГФ состоит из двух полос при 434 и 462 нм и плеча при 490 нм, которые можно отнести к люминесценции сольватированной формы закрытого конформера (рис. 45а). Спектры возбуждения и испускания комплексов Sc(3), La(6) и Gd(10) подобны друг другу, но существенно отличаются от спектров свободного лиганда (рис. 45б). В спектрах возбуждения комплексов появляется интенсивная полоса при 500 нм, а в спектрах эмиссии присутствует одна полоса с максимумом при 660 нм (λ_{ex} 500 нм) (рис. 45б).

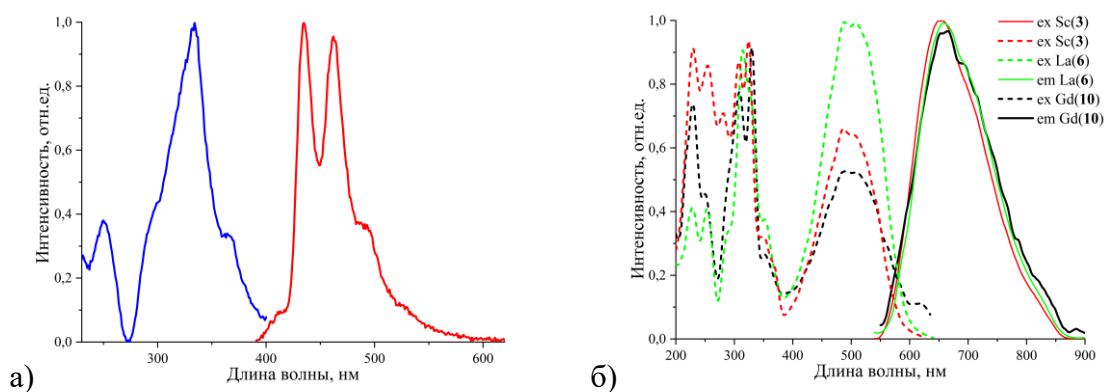


Рисунок 45. Спектры возбуждения и эмиссии НАсг^{Me} (а) и комплексов Sc(3), La(6), Gd(10) (б) в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М), λ_{ex} 500 нм.

Описание механизма сенсibilизации люминесценции органолантаноидных комплексов основано на модифицированной диаграмме Яблонского-Кросби [5], которая включает в себя образование синглетного возбужденного состояния (1S_1) лиганда, интеркомбинационную конверсию (ISC) и перенос энергии с триплетного возбужденного состояния (3T_1) лиганда на резонансные 4f-уровни иона металла. Однако передача энергии на f-уровни Ln³⁺ может осуществляться с участием синглетного возбужденного состояния и состояний с переносом заряда ILCT и LMCT. Стоит отметить, что эффективный перенос энергии не является достаточным условием для разработки люминесцентных комплексов лантаноидов, также необходимо учитывать процессы безызлучательной релаксации возбужденных состояний Ln³⁺, зависящих от наличия групп тушителей.

Для оценки энергии триплетного уровня лиганда Asr^{Me} были проведены кинетические исследования ФЛ комплекса гадолиния (**10**) в твердом состоянии при 300 и 77 К (рис. 46). В полученных времяразрешенных спектрах ФЛ 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. Спектры ФЛ с временным разрешением комплекса самария (**8**) (рис.47) аналогичны спектрам комплекса гадолиния (**10**). Спектры схожи по профилю, расщеплению и энергиям переходов. Времена жизни возбужденных состояний в комплексах $\text{Sm}(\text{8})$ и $\text{Gd}(\text{10})$ короткие и составляют порядка десяти наносекнд. Этот факт, а также отсутствие фосфоресценции комплекса $\text{Gd}(\text{10})$ при низкой температуре указывают на то, что триплетный уровень либо релаксирует относительно быстро, либо не участвует в процессах передачи энергии. Можно предположить, что разность энергий между состояниями $^1\text{S}_1$ и $^3\text{T}_1$ слишком велика для эффективного ISC переноса [194] и последующей передачи энергии $^3\text{T}_1 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$. Вероятно, в данной молекулярной системе диссипативный путь передачи энергии $^1\text{S}_1 \rightarrow \text{ILCT} \rightarrow ^1\text{S}_0$ является доминирующим, что объясняет отсутствие полос металл-центрированной эмиссии в спектрах комплекса $\text{Sm}(\text{8})$. Аналогичный путь тушения люминесценции был установлен для комплексов Sm^{3+} с 2-меркаптобензотиазолом [195].

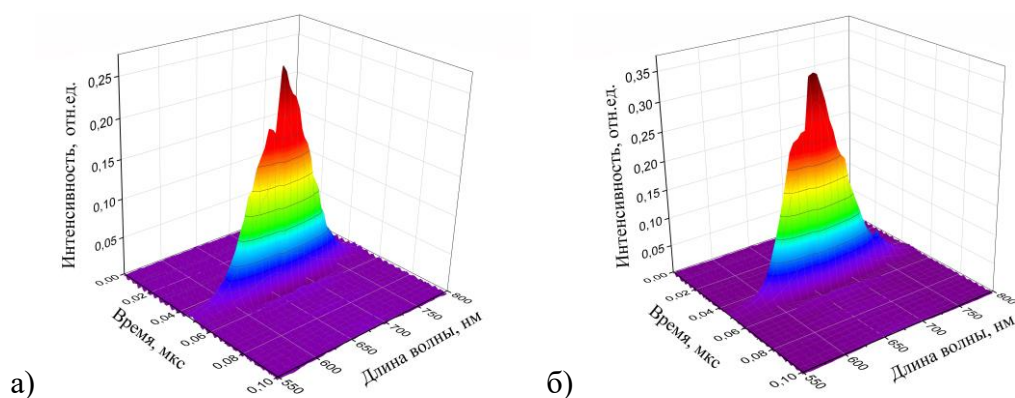


Рисунок 46. Времяразрешенные спектры ФЛ твердого образца комплекса $\text{Gd}(\text{10})$ при 300 К (а) и 77 К (б), λ_{ex} 510 нм.

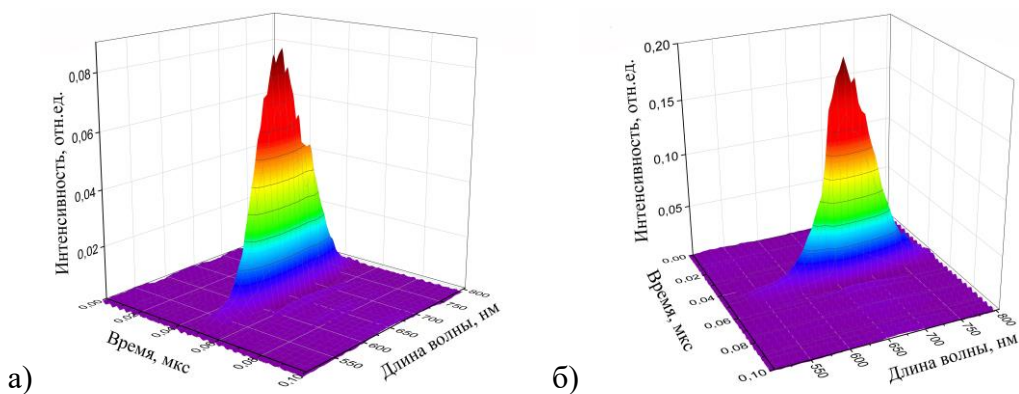


Рисунок 47. Времяразрешенные спектры ФЛ комплекса Sm(8) в растворе ТГФ (0.0288 моль/л) (а) и твердом состоянии (б) при 300 К, λ_{ex} 510 нм.

При расчете параметров интенсивности Джадда-Офелта Ω_2 – Ω_6 не учитываются ILCT состояния и фотоиндуцированные динамические процессы, что привело к значительному завышению расчетной интенсивности металл-центрированной эмиссии по сравнению с экспериментальными данными.

Комплекс Yb(12) при возбуждении 460 нм и регистрации детектором на основе Si спектрофлуориметра Horiba FluoroLog 3 показал люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне при 975 нм, что соответствует переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ в ионе Yb^{3+} (рис. 48). Та же полоса эмиссии наблюдается при возбуждении лазером с λ_{ex} 405 нм и регистрации детектором на основе GaAs спектрофлуориметра Ocean Optics NIR-512, но в этом случае спектр содержит также интенсивные полосы штарковского расщепления. Различие в формах спектров объясняется меньшей чувствительностью кремниевого детектора на длинах волн более 1000 нм. Спектр возбуждения эмиссии комплекса Yb(12), содержащий интенсивную полосу поглощения лиганда в области 300–600 нм, и крайне слабую полосу при 900 нм относящуюся к f-f-переходу в Yb^{3+} , подтверждает перенос энергии от лиганда Asi^{Me} к иону Yb^{3+} .

Поскольку ион Yb^{3+} имеет единственный резонансный уровень $^5F_{2/5}$ ($10\,400\text{ см}^{-1}$), его люминесценция может быть сенсibilизирована только лигандами с низкоэнергетическим 3T_1 состоянием. Комплекс иттербия (12) не удовлетворяет этим условиям, тем не менее, демонстрирует люминесценцию ионов Yb^{3+} . Подобная особенность наблюдалась ранее для ряда других комплексов иттербия [196-198]. Для объяснения этого явления Хорроксом был предложен альтернативный механизм переноса энергии в системах, содержащих Yb^{3+} [199]. Механизм предполагает восстановление Yb^{3+} возбужденными органическими лигандами до иона Yb^{2+} и образование промежуточного состояния, содержащего двухвалентный лантаноид и свободнорадикальный лиганд.

Обратный перенос электрона от Ln^{2+} к лиганду $\text{L}^\cdot$ приводит к образованию анионного лиганда L^- и возбужденного иона Yb^{3+*} , который впоследствии проявляет металл-центрированную эмиссию [199, 200]. Также существует возможность, что состояния с переносом заряда могут участвовать в передаче энергии на Yb^{3+} [201, 202]. По-видимому, этот процесс реализуется в комплексе иттербия (**12**), приводя к интенсивной металл-центрированной эмиссии, аналогично другим комплексам Yb , которые имеют высокий квантовый выход люминесценции Yb^{3+} [203, 204].

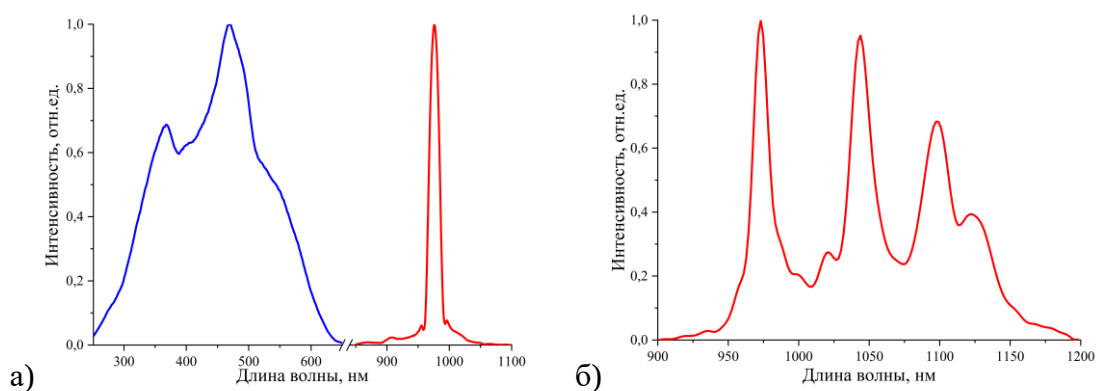


Рисунок 48. Спектры возбуждения и ФЛ при λ_{ex} 460 нм (а) и спектр ФЛ при возбуждении лазером с λ_{ex} 405 нм (б) твердого образца комплекса $\text{Yb}(\mathbf{12})$.

В отличие от HAc^{Me} и комплексов $\text{Ln}(\text{Ac}^{\text{Me}})_3$, лиганд с бромным заместителем HAc^{Br} и комплексы на его основе являются люминесцентно неактивными. Можно предположить, что существенное различие в эффективности люминесценции объясняется различными заместителями в полициклическом фрагменте лигандов. Введение атома брома нарушает планарность системы и приводит к снижению сопряжения, что существенно влияет на люминесцентные свойства.

Ранее было показано [146], что оксихинолинаты скандия в двухслойном OLED-устройстве проявляет электролюминесценцию (ЭЛ), эффективность которой сопоставима с эффективностью широко используемого люминофора AlQ_3 . Тестирование электролюминесцентных свойств синтезированных соединений проводилось на примерах комплексов $\text{Sc}(\mathbf{3})$, $\text{La}(\mathbf{6})$ и $\text{Yb}(\mathbf{12})$, которые были использованы в качестве эмиссионных слоев в трехслойных модельных OLED-устройствах. В спектрах комплексов $\text{Sc}(\mathbf{3})$ и $\text{La}(\mathbf{6})$ наблюдались широкие полосы в диапазоне 550–850 нм низкой интенсивности (рис. 49). Яркость ЭЛ во всех случаях не превышала 20 кд/м². Устройство на основе комплекса $\text{Yb}(\mathbf{12})$ показало слабую ЭЛ Yb^{3+} при 979 нм (рис. 49).

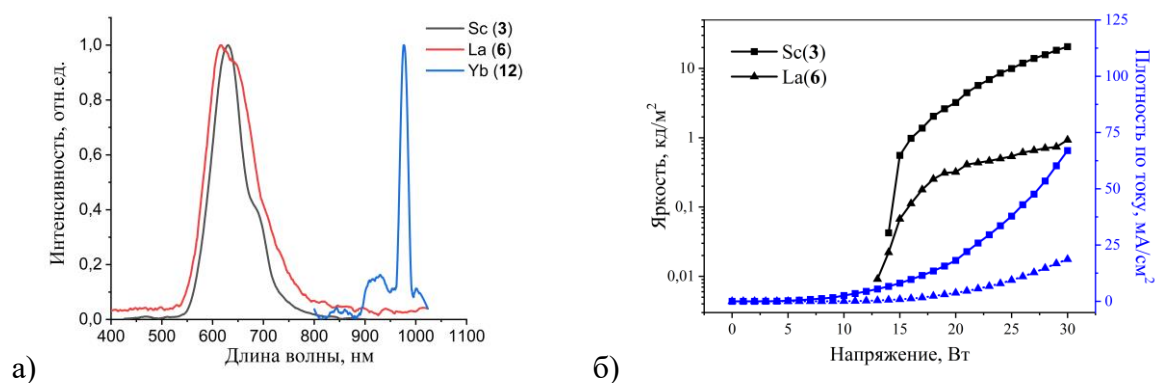


Рисунок 49. Спектр ЭЛ (а) и вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики (б) OLED-устройств ITO/TPD/комплекс/bath/Yb.

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 высокой эффективностью преобразования солнечной энергии. Исследование энергопреобразующих свойств проводилось на примерах комплексов Sc(3), La(6), La(7) и Yb(13), которые были использованы для приготовления фотоактивных слоев в трехслойных устройствах. OPV-устройство на основе комплекса Sc(3) показало высокую проводимость, но нулевую эффективность фотоэлектрического преобразования. Напротив, устройства с производными La и Yb показали удовлетворительные эксплуатационные характеристики, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Значения напряжения холостого хода (U_{oc}), тока короткого замыкания (I_{sc}), эффективности фотоэлектрического преобразования (PCE) и коэффициента заполнения (FF) OPV-ячеек конфигурации ITO/комплекс/ C_{60} /bath/Al.

Комплекс	U_{oc} , ВТ	I_{sc} , $\mu A/cm^2$	PCE, %	FF, %
La(6)	0.1	2.4	0.0002	20
La(7)	0.42	180	0.0075	17
Yb(13)	0.52	6.0	0.0031	15

Примечательно, что в процессах фотон-электронной конверсии комплексы с лигандами Asr^{Br} оказались более эффективными, чем комплексы с лигандами Asr^{Me} в отличие от электрон-фотонных процессов в OLED. Можно предположить, что более полярные производные Asr^{Br} лучше способствуют диссоциации экситонов, чем аналоги с Asr^{Me} . Однако характеристики OPV-ячеек на основе акридинатных комплексов далеки от

характеристик лучших OPV-устройств, созданных ранее [205]. Низкая эффективность фотоконверсии испытанных ячеек, по-видимому, обусловлена высоким удельным сопротивлением слоев, вызванным низкой подвижностью и концентрацией носителей заряда. Наличие объемных *трет*-бутильных заместителей в лиганде препятствует плотному расположению молекул соединения в фотоактивном слое устройства, что затрудняет межмолекулярное π - π взаимодействие между соседними молекулами и приводит к низкой проводимости пленки.

2.2. Оксibenзофенантролиновые комплексы лантаноидов

Лиганд Hbphen можно рассматривать как суперпозицию 8-гидроксихинолина и 1,10-фенантролина, которые относятся к группе эффективных сенсibilizаторов люминесценции ионов лантаноидов и образуют устойчивые на воздухе соединения [127, 146, 150, 206-209]. Подобно 8-гидроксихинолину и 1,10-фенантролину, молекула Hbphen имеет жесткий плоский каркас и может выступать в качестве анионного лиганда в координационных комплексах лантаноидов.

Hbphen был получен аналогично HAc^{Me} и HAc^{Br} из 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехина и аминокхинолина (схема 8).

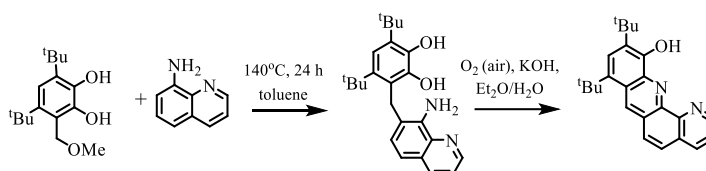


Схема 8. Синтез Hbphen.

Реакции Hbphen и $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) (схема 9) дают целевые продукты в виде темно-коричневых кристаллов или мелкокристаллических порошков с выходом 67–75%. Все соединения хорошо растворимы во многих органических растворителях, устойчивы на воздухе в твердом состоянии, тогда как в растворе разлагаются примерно в течение 30 минут.

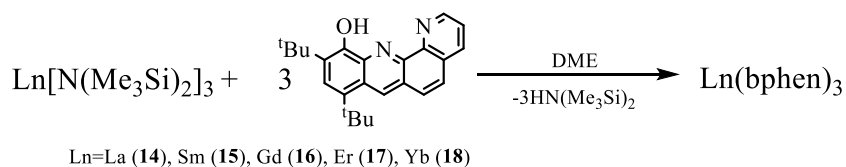


Схема 9. Синтез комплексов лантаноидов 14-18.

Молекулярная структура комплексов Sm(15), Er(17) и Yb(18) была установлена методом РСА, согласно которому комплексы Sm(15), Er(17) и Yb(18) имеют схожее строение (рис. 50). Во всех трех комплексах центральный атом лантаноида координирован тремя тридентатно связанными лигандами hphen. Координационное окружение каждого атома лантаноида представляет собой искаженную двухшапочную пентагональную бипирамиду.

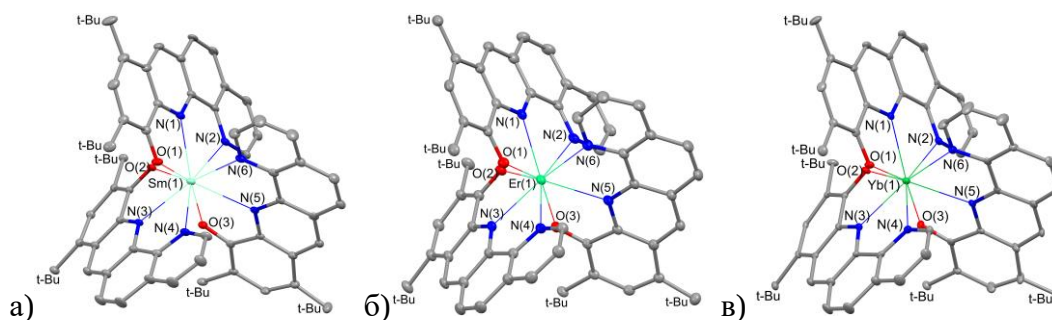


Рисунок 50. Молекулярное строение комплексов Sm(15) (а), Er(17) (б) и Yb(18) (в).

В то же время, комплексы Sm(15) и Yb(18) имеют схожую кристаллическую структуру, а кристаллическая упаковка комплекса Er(17) существенно отличается. Этот факт, вероятно, связан с наличием в кристаллической ячейке различных молекул растворителя. В асимметричной элементарной ячейке во всех трех случаях присутствуют две независимые молекулы комплекса, имеющие схожую молекулярную структуру. Основные геометрические характеристики лиганда практически не изменяются в комплексах Sm(15), Er(17) и Yb(18) по сравнению с некоординированным соединением Hbphen (табл. ПЗ, П4). Длины связей Ln–O и Ln–N систематически укорачиваются в ряду комплексов Sm(15), Er(17) и Yb(18) (табл. П4), что связано с уменьшением ионного радиуса в ряду лантаноидов [210]. Длины координационных связей Ln–N изменяются в более широком диапазоне по сравнению со связями Ln–O. В целом все геометрические характеристики в координационной сфере атомов лантаноидов хорошо согласуются с ранее опубликованными родственными комплексами лантаноидов [156, 159, 166, 183].

За счет реализации сильных межлигандных π - π взаимодействий в кристаллической упаковке комплексов молекулы образуют бесконечные молекулярные цепочки в случае Sm(15) и Yb(18) и димерные пары для Er(17) [211].

Спектры поглощения в УФ-видимой области Hbphen и **14–18** были зарегистрированы в 2.0×10^{-5} М растворе ТГФ при комнатной температуре (рис. 51). В спектре поглощения Hbphen содержатся три полосы с максимумами при 261 нм, 303 нм и 310 нм, и еще одна слабая широкая полоса с максимумом длины волны поглощения при

380 нм. Интенсивные полосы в области 261–310 нм относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в лигандах, наиболее типичных для ароматических молекул. Из-за более протяженной ароматической системы, поглощение тридентатного лиганда Hbphen смещено в более длинноволновую область (310 нм) по сравнению с бидентатными лигандами HAcg^R при 273–276 нм. Длинноволновая полоса 380 нм соответствует переходу с переносом заряда внутри лиганда между фенолятным (донор) и хинолиновым (акцептор) фрагментами. При депротонировании лиганда и образовании лантаноидных комплексов в спектрах наблюдается bathochromic сдвиг этой полосы (440 нм), а также появляется дополнительная широкая полоса в области 540–700 нм, которую можно отнести к межлигандному переносу заряда (ILCT).

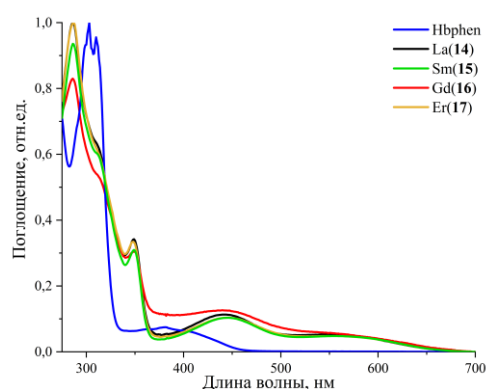


Рисунок 51. Спектр поглощения Hbphen и комплексов на его основе в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М).

Раствор лиганда Hbphen в ТГФ при 300 К обнаруживает фотолуминесценцию при 472 нм (λ_{ex} 355 нм) (рис. 52).

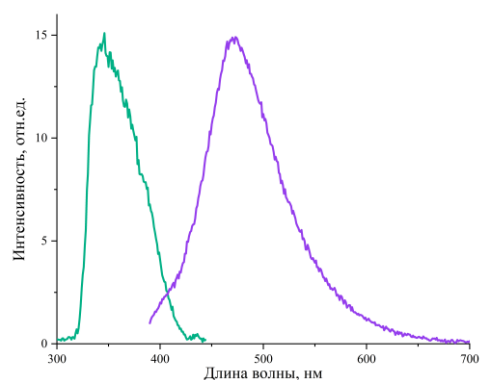


Рисунок 52. Спектры возбуждения и ФЛ Hbphen в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М).

Комплексы лантаноидов в растворах ТГФ и других органических растворителях оказались люминесцентно неактивны. Твердые образцы полученных соединений проявляют лиганд-центрированную эмиссию в области 600–850 нм (рис. 53).

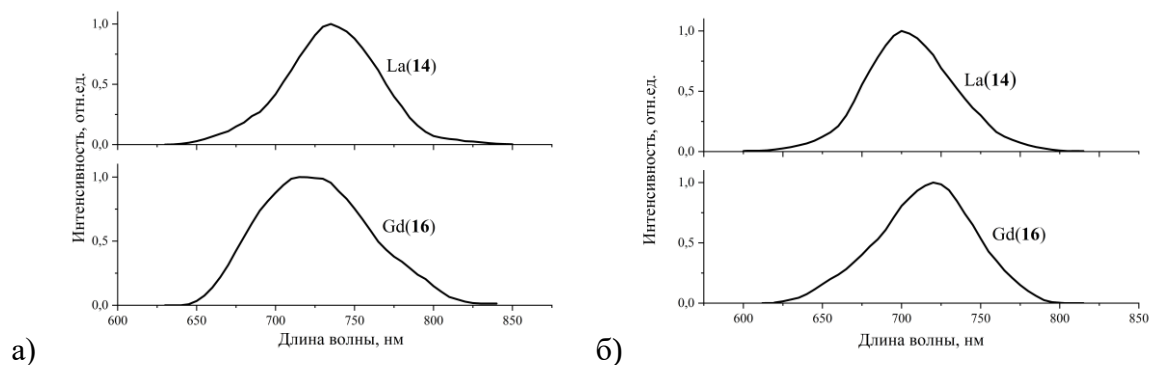


Рисунок 53. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов La(14) и Gd(16) при 300 К (а) и 77 К (б), λ_{ex} 355 нм.

Для оценки энергии триплетного уровня Нвphen были зарегистрированы спектры ФЛ с временным разрешением комплекса La(14) в твердом состоянии при 300 и 77 К (рис. 54). При переходе от комнатной температуры до 77 К максимум полосы люминесценции не изменяется, а время жизни эмиссии составляет около 6 нс, что указывает на отсутствие фосфоресценции в комплексе La(14).

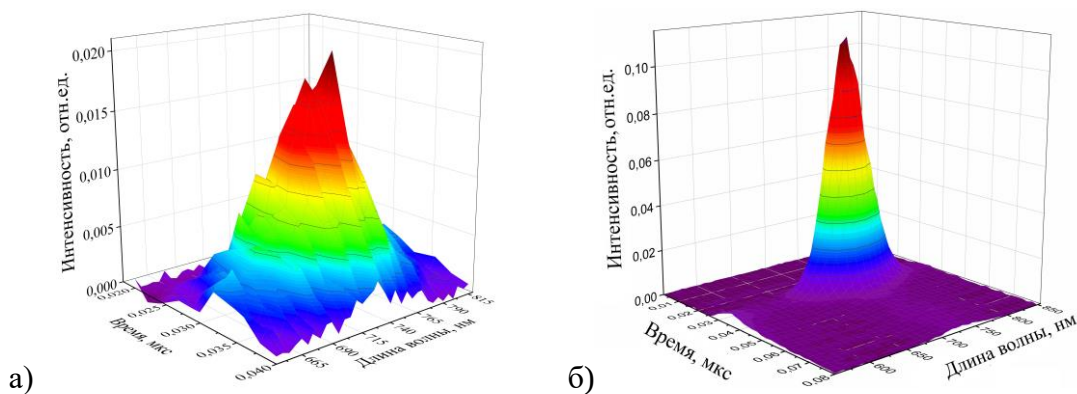


Рисунок 54. Времяразрешенные спектры ФЛ твердого образца комплекса La(14) при 300 К (а) и 77 К (б), λ_{ex} 355 нм.

Таким образом, триплетный уровень лиганда не участвует в процессе передачи энергии. Основываясь на полученных данных, ФЛ кристаллических образцов комплексов La(14) и Gd(16), по-видимому, имеет эксимерную природу.

Для исследования механизма сенсibilизации излучения Ln^{3+} из спектров поглощения были определены энергии $^1\text{S}_1$ уровня ($\approx 21\,800\text{ см}^{-1}$) и ILCT состояния ($\approx 15\,000\text{ см}^{-1}$). Комплекс самария (15) не обнаружил металл-центрированной эмиссии. По-видимому, причиной такого поведения является более низкая энергия состояния ILCT относительно резонансного уровня $^4\text{G}_{5/2}$ иона Sm^{3+} ($\approx 17\,700\text{ см}^{-1}$) (рис. 55) [194].

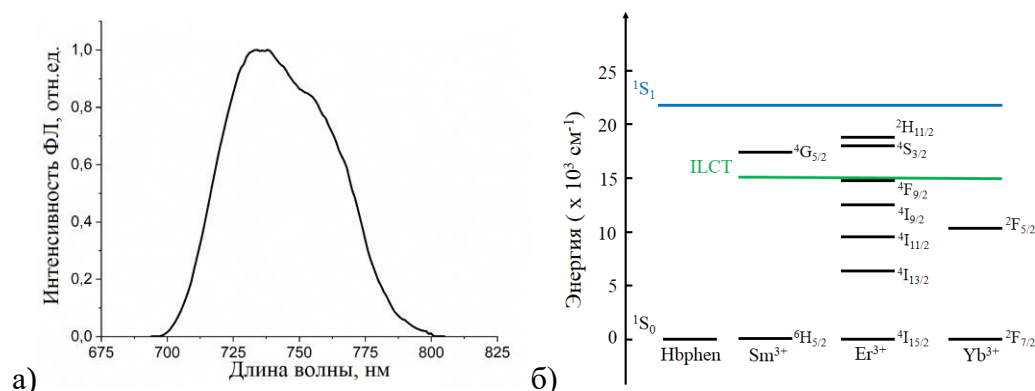


Рисунок 55. Спектр ФЛ твердого образца комплекса самария (**15**) при 300 К, λ_{ex} 355 нм (а) и диаграмма энергетических уровней лиганда Hbphen и ионов Sm^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} (б).

Металл-центрированная ФЛ ионов Ln^{3+} в ближнем ИК-диапазоне была обнаружена для комплексов эрбия и иттербия в твердом состоянии (рис. 56). В этих случаях уровень ILCT лежит выше резонансных уровней ионов Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$) и Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$). Более того, спектр возбуждения ФЛ твердого образца $\text{Yb}(\mathbf{18})$ содержит широкую полосу, которая охватывает весь видимый диапазон (400–750 нм), с максимумом при 650 нм, что указывает на участие лиганда в процессе передачи энергии на ион лантаноида. Следует отметить, что интенсивность металл-центрированной ФЛ Er^{3+} в комплексе (**17**) значительно ниже, чем интенсивность эмиссии Yb^{3+} в комплексе (**18**). Возможным объяснением этого явления может быть реализация различных механизмов возбуждения эмиссии Er^{3+} и Yb^{3+} . Ион иттербия во многих случаях возбуждается нерезонансно [199], тогда как возбуждение эрбия происходит через резонансный механизм [194], который является менее эффективным в случае участия ILCT состояний.

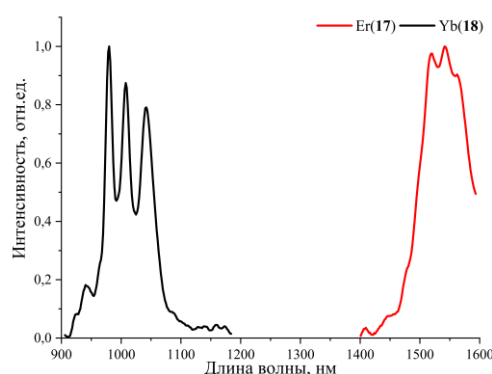


Рисунок 56. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов $\text{Er}(\mathbf{17})$ и $\text{Yb}(\mathbf{18})$, λ_{ex} 405 нм.

Окислительно-восстановительные свойства органических лигандов играют важную роль в люминесцентных процессах, поскольку они определяют положение энергетических уровней лиганда и могут влиять на стабильность координационной сферы металла.

Для определения окислительно-восстановительного потенциала полученных соединений, было изучено их электрохимическое поведение с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе CH_3CN , содержащем тетра-н-бутиламмоний перхлорат (ТБАП) в качестве фонового электролита. Как нейтральный лиганд, так и его комплексы с лантаноидами обнаружили два окислительно-восстановительных активных центра - фенольный и фенантролиновый фрагменты. Установлено, что фенольный фрагмент лиганда способен участвовать в реакциях окисления, тогда как фенантролиновый участвует в реакциях восстановления.

На ЦВА кривых лиганда Hbphen (рис. 57) наблюдаются волны в типичных областях значений потенциалов для фенантролинового и фенольного фрагментов: квазиобратимое восстановление фенантролинового фрагмента наблюдается при 1.85 В, тогда как необратимое окисление фенольного фрагмента происходит при 0.43 В [212, 213].

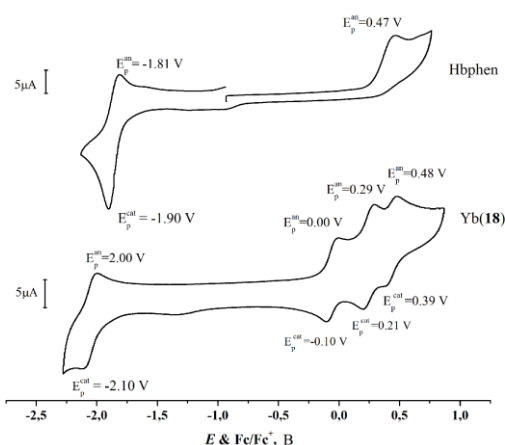


Рисунок 57. Циклические вольтамперограммы растворов Hbphen (2 мМ) и комплекса Yb(18) (0.5 мМ) в CH_3CN , содержащих ТВАР (0.1 М) в качестве поддерживающего электролита. Потенциалы представлены в зависимости от окислительно-восстановительной пары Fc^+/Fc . $T = 298 \text{ K}$, скорость сканирования 0.1 V s^{-1} .

Необратимая форма кривой характерна для фенольных производных и связана с быстрым депротонированием образующегося феноксийного радикала (схема 10а). Кривая ЦВА (18) изображена на рисунке 57, значения потенциалов для комплексов La(14), Sm(15) и Yb(18) суммированы в таблице 3. Комплексы продемонстрировали

сходное поведение при окислении с тремя процессами (табл. 3), соответствующими трем квазиобратимым волнам окисления (рис. 57), каждая из которых вызвана последовательным одноэлектронным окислением фенолятных фрагментов до феноксильных радикалов (схема 10б) [214-217].

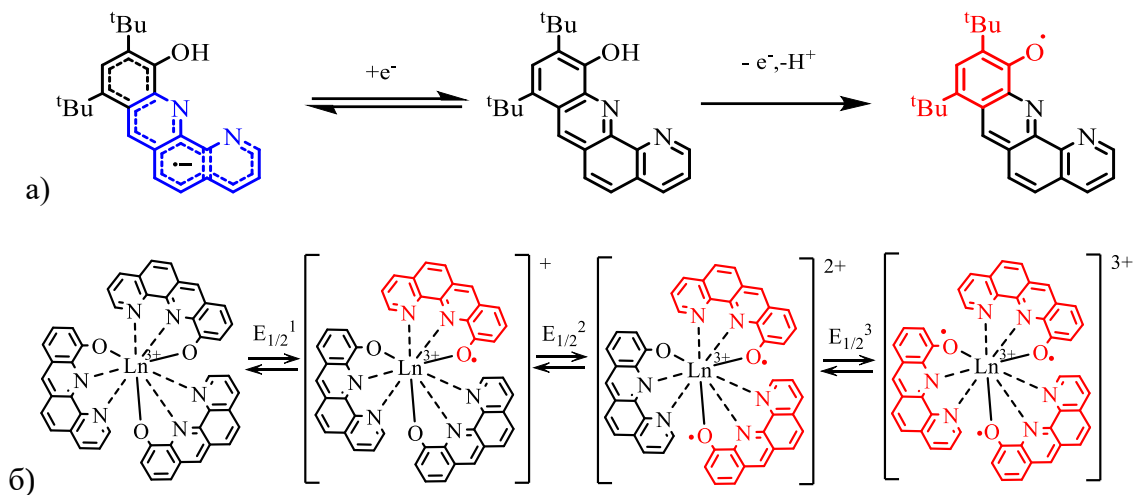


Схема 10. Окислительно-восстановительные процессы в Hbphen (а) и последовательные процессы окисления в комплексах La(**14**), Sm(**15**), Yb(**18**), группы ^tBu опущены для ясности (б).

При восстановлении все комплексы продемонстрировали обратимую моноэлектронную волну восстановления в диапазоне от 2.03 до 2.05 В (табл. 3).

Потенциал восстановления фенантролинового фрагмента в комплексах катодно смещен по сравнению с нейтральным лигандом на 0.2 В, что свидетельствует о более легком протекании процесса восстановления. Окисление фенолятных лигандов в комплексах протекает гораздо легче по сравнению с нейтральным лигандом. Первые потенциалы окисления комплексов лантаноидов анодно смещены на 0.45 В по сравнению с Hbphen.

Обратимый характер ЦВА кривых указывает на относительную стабильность окисленных и восстановленных форм комплексов. Это связано с тем, что как моно-, так и бисфеноксильные радикалы, возникающие при окислении комплексов, стабилизируются за счет координации на металл [218]. Для комплексов Sm(**15**) и Yb(**18**) не наблюдалось металл-центрированных окислительно-восстановительных переходов.

Таблица 3. Электрохимические данные Hbphen и комплексов лантаноидов.

	$E_{1/2}^{\text{Red1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox2}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Ox3}}$, В	НОМО, эВ	LUMO, эВ
Hbphen	-1.85	0.43			-5.23	-2.95
La(14)	-2.04	0.01	0.22	0.41	-4.81	-2.76
Sm(15)	-2.03	-0.02	0.26	0.44	-4.78	-2.77
Yb(18)	-2.05	-0.05	0.25	0.43	-4.75	-2.75

2.3. Оксibenзохинолилатные комплексы РЗМ

Хотя гидроксibenзохинолин является структурным изомером гидроксиакридина, их электронные свойства и стерические характеристики значительно различаются, что приводит к образованию комплексов с принципиально иными фотофизическими свойствами. Металлокомплексы с оксibenзохинолином демонстрируют высокую квантовую эффективность электролюминесценции и термическую стабильность. Например, $\text{Be}(\text{BQ})_2$ оказался люминофором, не уступающим по яркости AlQ_3 [219].

2.3.1. Гомолигандные оксibenзохинолилатные комплексы РЗМ

Целевые комплексы РЗМ были получены реакциями соответствующих силиламидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с 10-гидроксibenзохинолином в растворе ДМЭ (схема 11). Реакции легко протекают при комнатной температуре в течение 30 мин с образованием ожидаемых продуктов в виде желтых кристаллических порошков с выходами 70–80%. Все соединения имеют ограниченную устойчивость на воздухе и плохую растворимость во многих органических растворителях. Исключение составляет комплекс скандия, который хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Альтернативным способом получения комплексов $[\text{Ln}(\text{BQ})_3]_2$ является взаимодействие цикlopентадиенидов Cp_3Ln с HBQ. В этом случае реакции протекают медленнее (в течение нескольких часов), что позволяет получить пригодные для РСА кристаллы комплексов иттрия (20) и иттербия (31), которые не удалось получить, используя в качестве стартовых реагентов силиламидные производные.

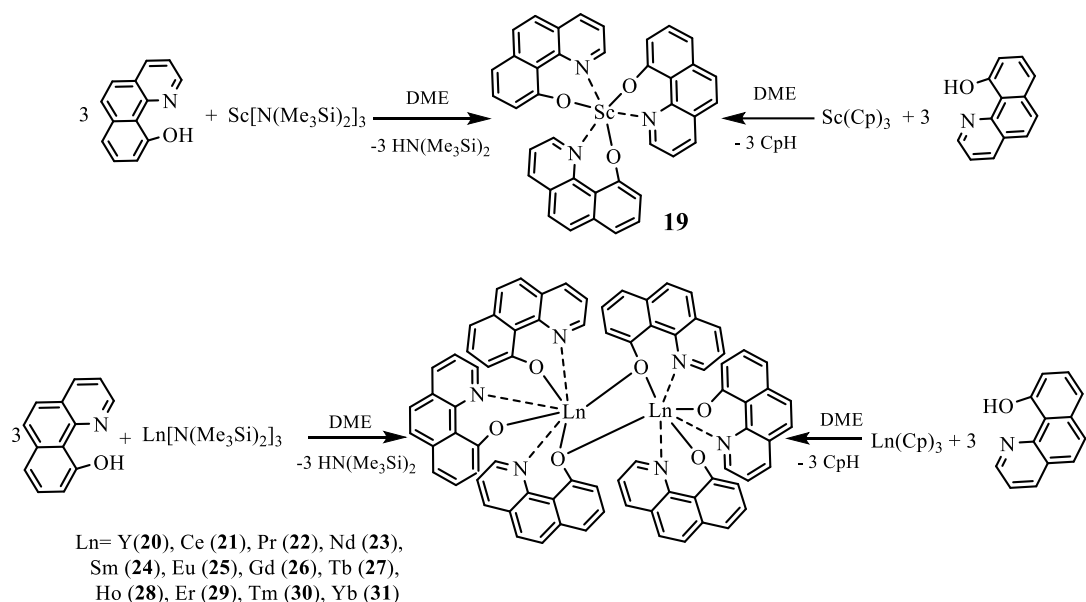


Схема 11. Синтез оксибензохинолинатных комплексов **19-31**.

Согласно РСА, молекулярное строение комплексов Y(**20**) и Yb(**31**) идентично (рис. 58). В асимметричных элементарных ячейках содержится две половины независимых молекул комплексов [M(BQ)₃]₂, структуры которых хорошо согласуются друг с другом.

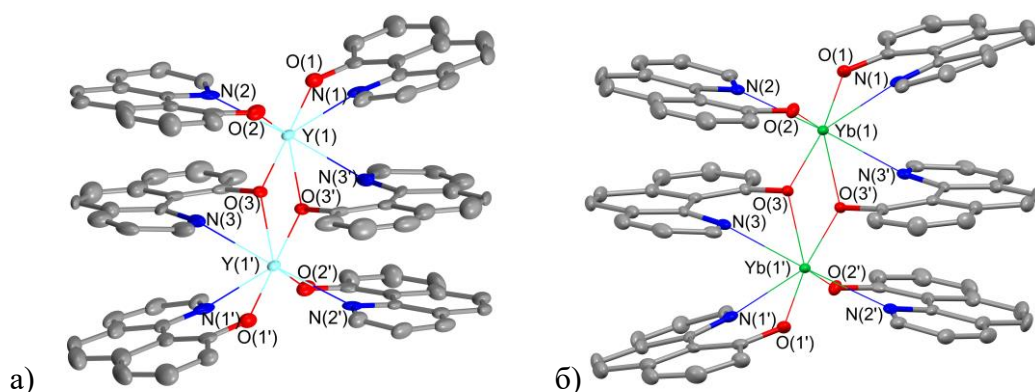


Рисунок 58. Молекулярное строение комплексов Y(**20**) и Yb(**31**).

Комплексы Y(**20**) и Yb(**31**) являются центросимметричными димерами. Каждый атом металла связан с двумя терминальными и двумя мостиковыми лигандами BQ через атомы кислорода и азота. Таким образом, координационное окружение катиона металла представляет собой усеченную квадратную антипризму, а координационное число равно 7. Расстояния M-O и M-N с мостиковыми лигандами немного превышают соответствующие значения для терминальных лигандов (табл. П5). Все расстояния Yb-O и Yb-N в комплексе Yb(**31**) систематически короче расстояний Y-O и Y-N в комплексе Y(**20**) (табл. П5). Этот факт хорошо согласуется с разницей ионных радиусов Yb³⁺ с КЧ = 7 (0.0925 нм) и Y³⁺ с КЧ = 7 (0.0960 нм) [210]. В молекулярных комплексах Y(**20**) и Yb(**31**) оксибензохинолинатные лиганды слегка изогнуты и расположены таким образом, что

ароматические системы соседних лигандов имеют параллельно-смещенную ориентацию. Расстояния между центрами ароматических колец соседних лигандов составляют 0.3351 – 0.3560 и 0.3370 – 0.3566 нм в комплексах Y(20) и Yb(31) соответственно. Данные геометрические характеристики указывают на реализацию сильных внутримолекулярных π - π взаимодействий [211].

В кристаллической упаковке соединений Y(20) и Yb(31) соседние молекулы расположены почти перпендикулярно друг другу. Такое расположение исключает возможность реализации межмолекулярных π - π взаимодействий. Однако расстояния H $\cdots$ C (0.2622, 0.2655, 0.2655, 0.2656, 0.2677, 0.2707, 0.2774 и 0.2823 нм), H $\cdots$ O (0.2504, 0.2528, 0.2670 и 0.2683 нм) и H $\cdots$ N (0.2602 и 0.2613 нм) между соседними молекулами могут указывать на реализацию C-H $\cdots$ π , C-H $\cdots$ O и C-H $\cdots$ N взаимодействий [220-222].

Поскольку кристаллических образцов комплексов 21-30, пригодных для РСА получить не удалось, их димерный состав был установлен на основании данных времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной десорбцией-ионизацией (LDI-TOF). Для анализа были выбраны комплексы Nd(23), Gd(26) и Tm(30), содержащие Ln³⁺ начала, середины и конца ряда, имеющие различные ионные радиусы. Идентификация ионов осуществлялась путем сравнения зарегистрированных изотопных картин и значений m/z с теоретически предсказанными.

Масс-спектр комплекса Tm(30), зарегистрированный в положительном режиме, содержит сигнал, соответствующий катиону [Tm₂(BQ)₅]⁺ (1307.2 m/z), который образуется вследствие отрыва одного лиганда от комплекса Tm(30) [Tm(BQ)₃]₂ (рис. 59). Кроме того, в спектре зарегистрированы сигналы, соответствующие катионам [Tm(BQ)₃]⁺ (556.5 m/z), [Tm(BQ)₂]⁺ (750.7 m/z), образование которых является результатом фрагментации исходного комплекса при лазерном воздействии. Для соединений Nd(23) и Gd(26) масс-спектры имеют схожую структуру и содержат сигналы от ионов с изотопным распределением, согласующимся с теоретически рассчитанным для неодима и гадолиния. Хотя сигнал от молекулярного иона [Ln₂(BQ)₆]⁺ не был детектирован, наличие продуктов фрагментации – [Ln(BQ)₃]⁺ и [Ln₂(BQ)₅]⁺ – убедительно подтверждает димерный состав исследуемых соединений.

Комплекс скандия (19) по своим свойствам отличается от всех полученных соединений. Известно, что оксихинолилат скандия представляет собой димер [144]. Введение в 8-гидроксихинолин заместителей типа CH₃, NH₂, CN приводит к образованию мономерных комплексов скандия [144]. Можно предположить, что бензольный фрагмент

в 10-гидроксibenзохинолине также способствует образованию соединений с мономерной структурой, что подтверждается данными масс-спектрометрии и квантово-химическими расчетами. Об этом также свидетельствует хорошая растворимость комплекса $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ в отличие от димеров $[\text{Ln}(\text{BQ})_3]_2$. В зарегистрированном LDI масс-спектре $\text{Sc}(\mathbf{19})$ основные сигналы наблюдаются при $m/z = 627.1$ и 433.1 , соответствующие $[\text{Sc}(\text{BQ})_3]^+$ и $[\text{Sc}(\text{BQ})_2]^+$ (рис. 59). Согласно расчетам, диссоциация комплекса скандия является термодинамически выгодным процессом: $\text{Sc}_2(\text{BQ})_6 \rightarrow 2\text{Sc}(\text{BQ})_3 + 20,9$ кДж/моль, в отличие от комплекса иттрия, для которого диссоциация невыгодна: $\text{Y}_2(\text{BQ})_6 \rightarrow 2\text{Y}(\text{BQ})_3 - 78,7$ кДж/моль. По-видимому, небольшой ионный радиус скандия и стерические затруднения препятствуют образованию биядерных частиц.

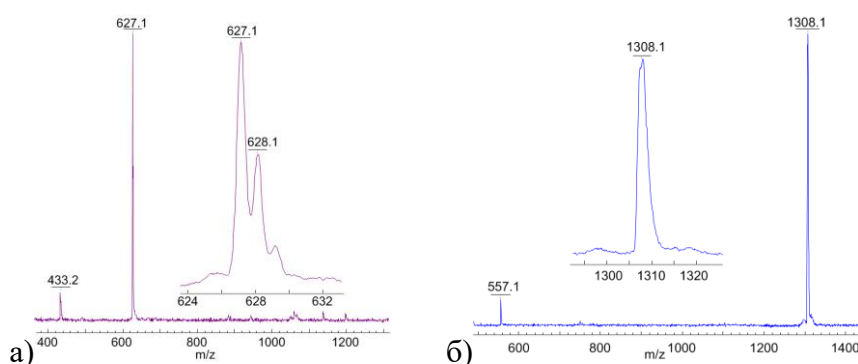


Рисунок 59. Масс-спектры комплексов $\text{Sc}(\mathbf{19})$ (а) и $\text{Tm}(\mathbf{30})$ (б) записанные в положительном режиме.

Также были синтезированы комплексы $\text{NaSc}(\text{BQ})_4(\text{DME})$ (**32**) и $[\text{Na}(\text{BQ})(\text{DME})]_2$ (**33**) по реакциям цикlopentadiенилов натрия и скандия с 10-гидроксibenзохинолином в среде ДМЭ с выходом 75-80%. Целевые продукты выделены в виде ярко-желтых мелкокристаллических порошков. Ранее было показано, что интенсивность лиганд-центрированной эмиссии в ate-комплексах намного выше, чем интенсивность люминесценции их аналогов без щелочного металла [223].

В спектрах поглощения лиганда HBQ и комплексов на его основе в ТГФ при комнатной температуре (рис. 60) наблюдаются две основные полосы: одна интенсивная узкая полоса при 273 нм, другая более слабая широкая полоса в диапазоне от 330 до 400 нм с максимумом при 375 нм, соответствующие $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ переходам в органических лигандах. При депротонировании лиганда и образовании металлокомплексов в видимом диапазоне появляется новая полоса поглощения с максимумом 410-415 нм, которую можно отнести к переходу с переносом заряда между лигандами (ILCT). Обычно эти состояния демонстрируют поглощение на два порядка слабее $\pi-\pi^*$ переходов, но, тем не

менее, играют существенную роль в фотофизических свойствах органолантаноидных комплексов. Та же полоса, относящаяся к депротонированной форме, наблюдается в сильнощелочных водных растворах HBQ [224].

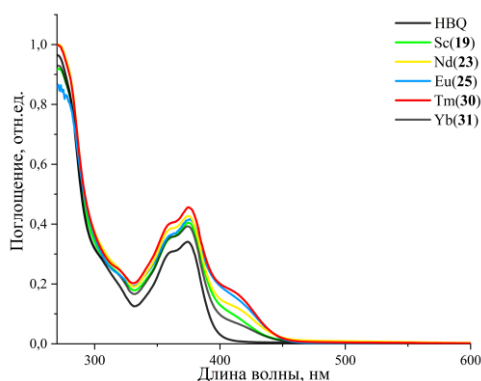


Рисунок 60. Спектры поглощения HBQ и комплексов на его основе в растворе ТГФ (1.0×10^{-5} М).

HBQ является молекулярной системой, в которой возможна реализация ESIPT – внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии. Подобные системы способны генерировать два типа излучения (схема 12) [225]. Коротковолновое испускание возникает из-за наличия енольной формы $E \rightarrow E^*$, в то время как длинноволновое излучение с большим стоксовым сдвигом – это результат флуоресценции кето-формы $K \rightarrow K^*$, которая имеет более слабую интенсивность. Для HBQ ESIPT, то есть переход из формы В в С обычно происходит быстрее релаксации $B \rightarrow A$, поэтому в спектре люминесценции лиганда наблюдается только одна полоса кето-формы (рис. 61). Процесс ESIPT в HBQ обусловлен значительным увеличением кислотности фенольного гидроксила и основности пиридинового азота при переходе системы в возбужденное состояние.

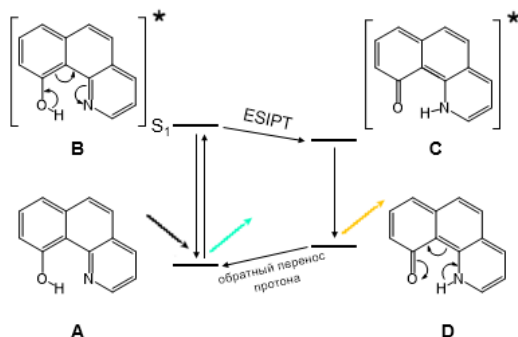


Схема 12. Внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT) в 10-гидроксибензохиолине.

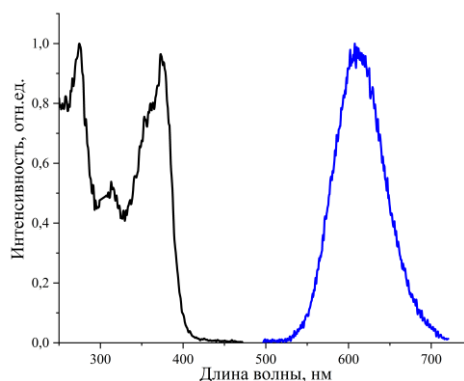


Рисунок 61. Спектры возбуждения и ФЛ NBQ в растворе ТГФ ($1.0 \times 10^{-5} \text{M}$), λ_{ex} 375 нм.

В металлокомплексах реализация процесса ESIPТ невозможна, поскольку в результате реакции комплексообразования происходит депротонирование лиганда. Следовательно, в спектрах ФЛ комплексов можно наблюдать только одну полосу. Такое поведение люминесценции было описано для комплексов $\text{Be}(\text{BQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{BQ})_2$ [220, 226]. Однако интересно отметить, что натриевый комплекс (**33**) демонстрирует двухполосную эмиссию в растворе ТГФ. Более того, спектры возбуждения фотолюминесценции, зарегистрированные на максимумах полос эмиссии 510 и 610 нм, значительно различаются (рис. 62а). Данный факт говорит о сосуществовании в растворе двух форм лиганда. Это может быть обусловлено двумя факторами: (I) интенсивной сольватацией и последующей диссоциацией комплекса, результатом которых является образование свободного депротонированного лиганда, обладающего собственной люминесценцией; (II) термические колебания атома натрия, приводящие к перераспределению электронной плотности и стабилизации кето-формы лиганда BQ. Второе предположение подтверждается люминесцентным поведением комплекса в твердом состоянии (рис. 62б). В спектре фотолюминесценции твердого образца $[\text{Na}(\text{BQ})(\text{DME})]_2$ (**33**) также наблюдается двухполосная эмиссия, и, что еще более важно, вклад эмиссии кето-формы увеличивается с ростом температуры.

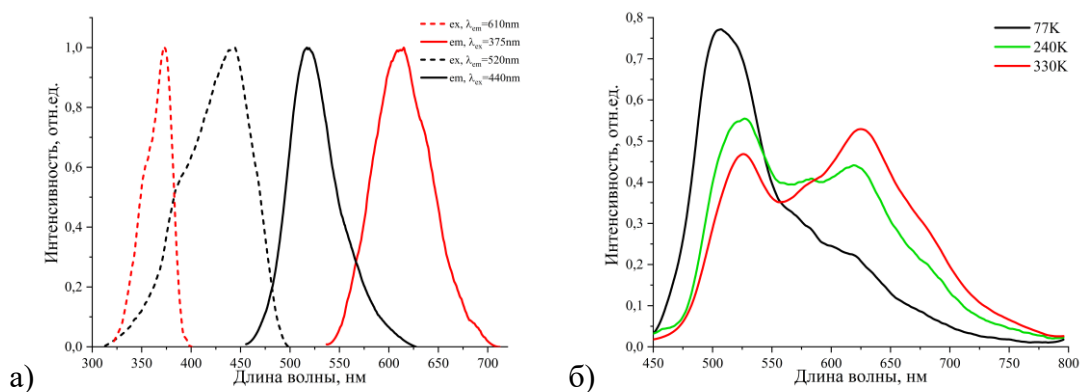


Рисунок 62. Спектры возбуждения и ФЛ комплекса Na(33) в растворе ТГФ (1.0×10^{-5} М) (а) и температурная зависимость спектров фотолюминесценции твердого образца комплекса Na(33), λ_{ex} 405 нм (б).

В спектрах ФЛ полученных комплексов РЗМ в растворе ТГФ наблюдается только лиганд-центрированная эмиссия (рис. 63а). Все исследованные соединения, кроме комплекса скандия, обнаружили двухполосную люминесценцию, аналогичную наблюдаемой для комплекса натрия. При возбуждении 410 нм в спектре ФЛ присутствует только одна полоса при 510 нм, соответствующая эмиссии енольной формы лиганда, тогда как при возбуждении 375 нм спектр ФЛ содержит две полосы: 510 и 610 нм, соотношение интенсивностей которых изменяется с изменением концентрации комплекса (рис. 63в). Иная картина имеет место для комплекса скандия - обнаружена одна полоса люминесценции с максимумом при 510 нм при возбуждении как 375 нм, так и 410 нм. В сильно разбавленных растворах (кроме скандиевого комплекса) всегда наблюдается только одна полоса при 610 нм, соответствующая ФЛ кето-формы лиганда (рис. 63б). Различие в спектрах, вероятно, связано со строением комплексов. Комплекс скандия является мономером, а комплекс иттрия и комплексы лантаноидов - димерами. При растворении происходит частичная диссоциация комплексов и перегруппировка лигандов, в результате чего в спектре ФЛ появляется полоса эмиссии кето-формы лиганда при 610 нм.

Квантовый выход ФЛ комплекса Sc(BQ)₃ (19) в растворе ТГФ равен 9%, для иттриевого комплекса [Y(BQ)₃]₂ (20) эта величина составила 2.5%. Как и ожидалось, ате-комплекс NaSc(BQ)₄(DME) (32) проявил наиболее интенсивную люминесценцию среди полученных соединений с квантовым выходом 26%.

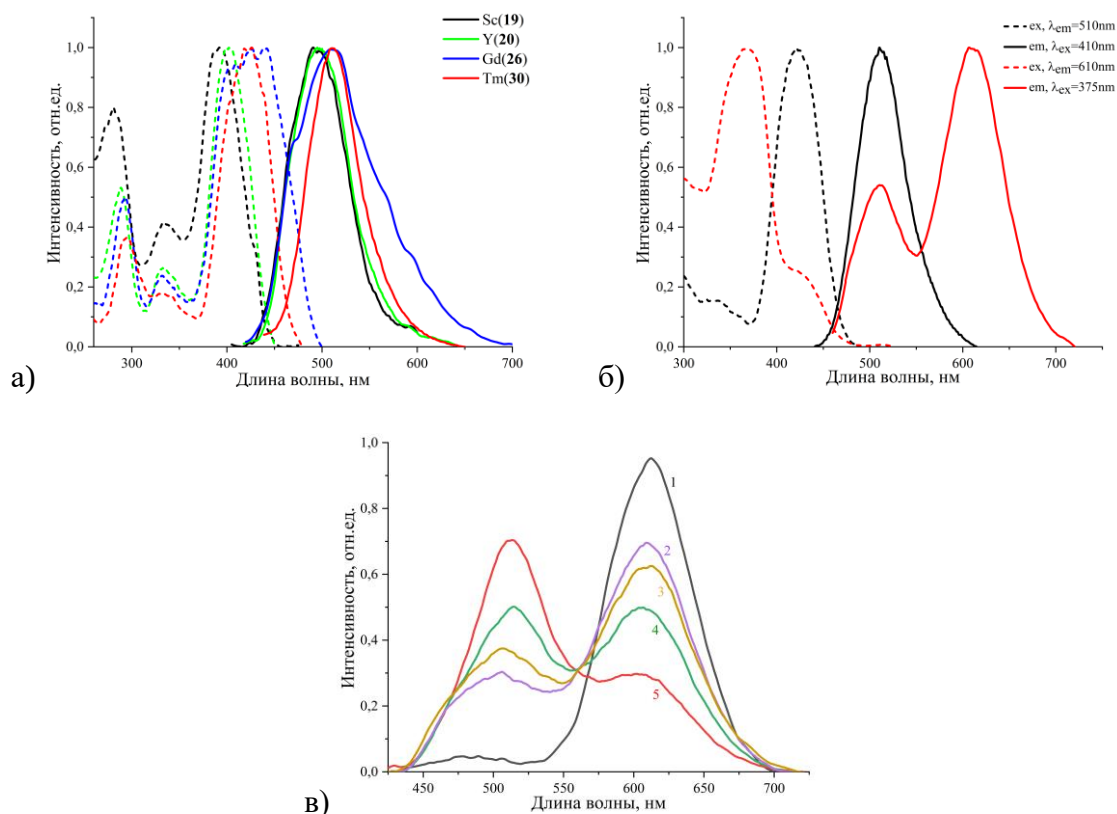


Рисунок 63. Спектры ФЛ комплексов Sc(19), Y(20), Gd(26) и Tm(30) в растворе ТГФ (1.0×10^{-3} М), λ_{ex} 410 нм (а); спектры ФЛ комплекса Sm(24) в растворе ТГФ (1.0×10^{-6} М) при различном возбуждении (б); концентрационная зависимость спектра ФЛ комплекса Gd(26) (λ_{ex} 375 нм) 1– 5.0×10^{-6} М; 2– 1.0×10^{-5} М; 3– 2.0×10^{-5} М; 4– 4.0×10^{-5} М; 5– 8.0×10^{-5} М (в).

Люминесцентные свойства оксibenзохинолилатных комплексов РЗМ были также исследованы для твердых образцов. В спектрах ФЛ комплексов скандия (19) и иттрия (20) наблюдается полоса с максимумом 510 нм, соответствующая люминесценции енольной формы лиганда (рис. 64а). Комплексы Ce(21), Gd(26), Pr(22), Tb(27) и Tm(30) обнаружили только лиганд-центрированную эмиссию с тем же максимумом (рис. 64б). Однако, их спектры ФЛ имеют сложную форму, что, по-видимому, объясняется эффектами кристаллической упаковки и наличием внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Отсутствие металл-центрированной люминесценции в видимой области для комплекса Tb(27), а также в ИК-области для комплексов Pr(22) и Tm(30) может быть связано с участием тушащих ILCT состояний в процессах переноса энергии возбуждения.

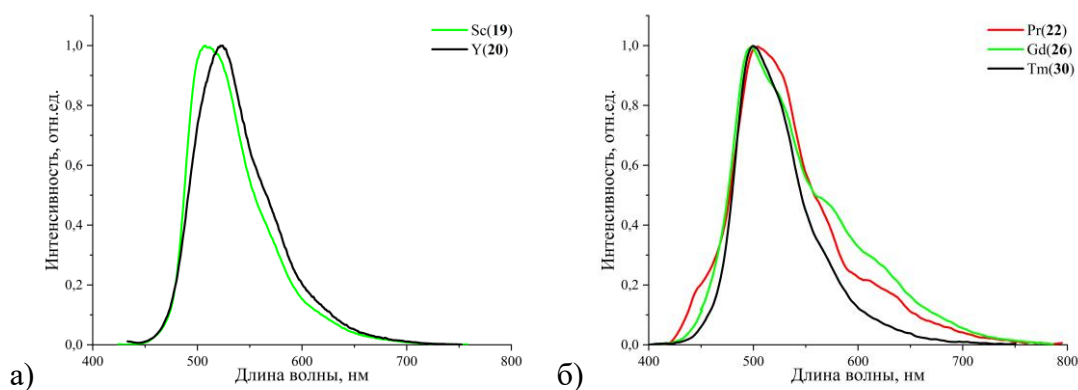


Рисунок 64. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов Sc(19), Y(20) (а) и Pr(22), Gd(26), Tm(30) (б), λ_{ex} 405 нм.

В спектрах ФЛ твердых образцов Sm(24), Eu(25) и Ho(28) кроме лиганд-центрированной эмиссии, наблюдаются полосы, характерные для ионов лантаноидов Sm^{3+} , Ho^{3+} и Eu^{3+} (рис. 65). Спектр комплекса Sm(24) в видимой области содержит полосы металл-центрированной эмиссии Sm^{3+} , относящиеся к переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ и $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (рис. 65а). Металл-центрированная эмиссия комплекса европия при 616 нм, соответствующая переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, наблюдалась только при 77 К (рис. 65б), что, вероятно, связано с минимизацией колебательных процессов и уменьшением вероятности безызлучательной релаксации при низких температурах.

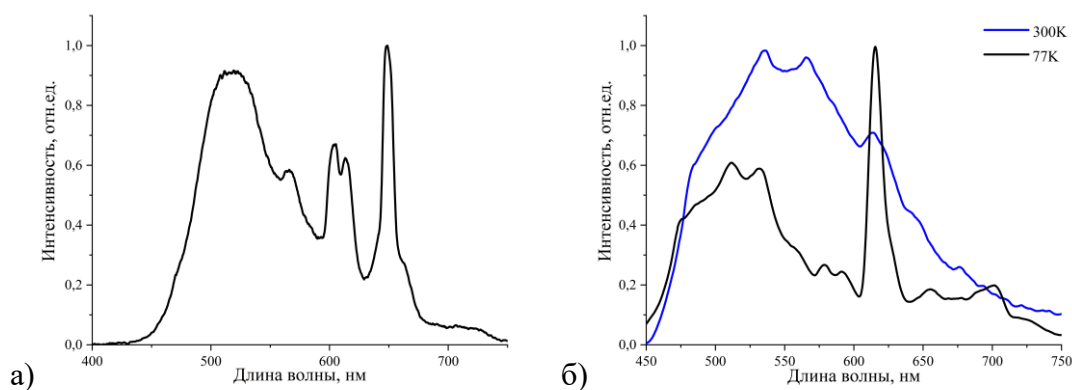


Рисунок 65. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов Sm(24) (а) и Eu(25) (б), λ_{ex} 405 нм.

Комплексы Nd(23), Er(29) и Yb(31) проявили металл-центрированную люминесценцию в ИК-области (рис. 66). Наиболее интенсивная полоса в спектре ФЛ комплекса Nd(23) с максимумом 1066 нм относится к переходу $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{I}_{11/2}$. Комплекс Yb(31) 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.

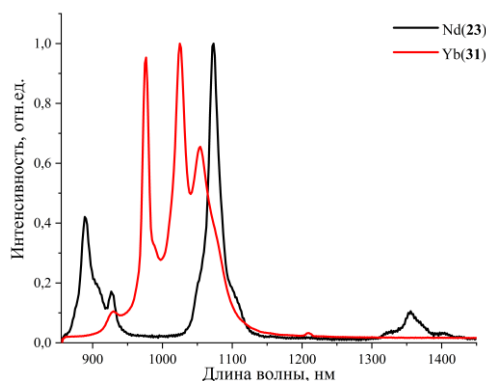


Рисунок 66. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов Nd(23) и Yb(31), λ_{ex} 405 нм.

Комплексы Ho(28) и Er(29) продемонстрировали металл-центрированную люминесценцию слабой интенсивности.

Триплетный уровень HBQ лиганда не удалось установить из-за отсутствия фосфоресценции гадолиниевого комплекса (26). Времяразрешенные спектры люминесценции комплекса гадолиния при комнатной температуре и 77 К практически не различаются по профилю, а время жизни возбужденного состояния составляет 5 нс. Вероятной причиной наблюдаемого 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 переходное состояние ILCT, энергия которого была определена из спектров поглощения и составляет $22\,600\text{ см}^{-1}$ (2.80 эВ). Через это состояние происходит частичное тушение люминесценции, что объясняет ее невысокую интенсивность для комплексов Ce(21), Pr(22), Gd(26), Tb(27), Tm(30).

Электролюминесцентные свойства синтезированных соединений исследованы на примере комплексов Sc(19), Y(20) и Yb(31), используемых в качестве эмиссионных слоев в трехслойных модельных OLED-устройствах.

В спектрах ЭЛ Sc(19) и Y(20) наблюдается широкая полоса с максимумом в диапазоне 510-610 нм, обусловленная эмиссией лиганда BQ (рис. 67а). В отличие от спектров ФЛ, спектры ЭЛ комплексов иттрия и скандия имеют существенные различия. Форма и положение полосы с максимумом при 610 нм в спектре ЭЛ комплекса иттрия, по-видимому, связаны с его частичным распадом при приготовлении образца OLED. Анализ данных ТГА показывает, что разрушение комплекса Y(20) начинается при 623 К. Частичное разложение комплекса иттрия, очевидно, приводит к низкой эффективности устройства (рис. 68а, табл. 4) по сравнению с модельным OLED-устройством на основе

[YQ₃]₂ (эффективность по току 2.5 кд/А, эффективность по мощности 1.1 лм/Вт) [146]. OLED-устройство с Yb(31) продемонстрировало очень слабую люминесценцию ионов Yb³⁺ при 979 нм, соответствующую f-f переходу ²F_{5/2}→²F_{7/2} (рис. 67б, 68б, табл. 5), что, также вероятно, связано с низкой термостабильностью комплекса иттербия (температура разложения 623 К).

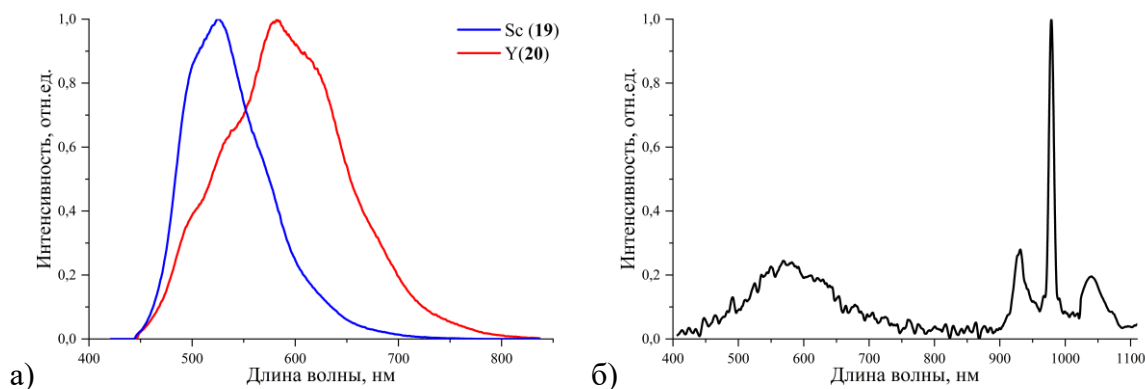


Рисунок 67. Спектры ЭЛ OLED-устройств ITO/TPD/комплекс/bath/Yb на основе соединений Sc(19), Y(20) (а) и Yb(31) (б).

Устройство ITO/TPD/Sc(BQ)₃/bath/Yb показало заметно лучшие характеристики (яркость ЭЛ 1593 кд/м² при 26 Вт) (рис. 68а) по сравнению с димерным иттриевым аналогом, что может быть следствием более высокой проводимости мономерного комплекса скандия. Интенсивность ЭЛ комплекса Sc(BQ)₃ сопоставима с лучшими результатами, наблюдаемыми для комплексов скандия с другими органическими лигандами.

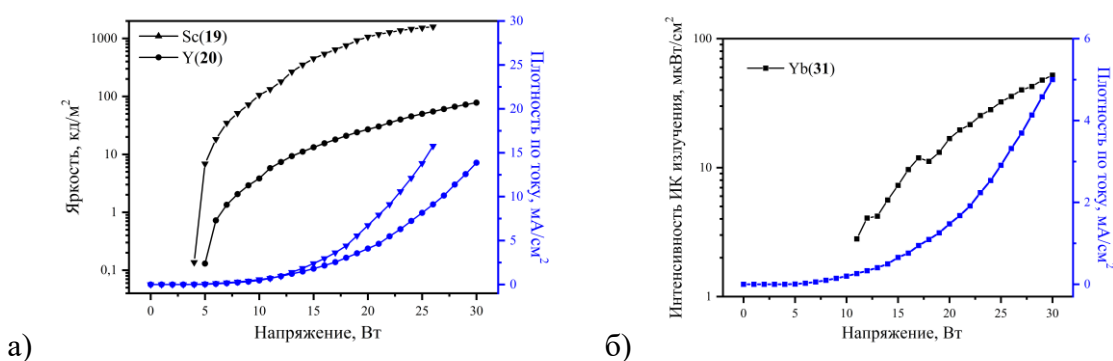


Рисунок 68. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики устройств ITO/TPD/комплекс/bath/Yb.

Таблица 4. Рабочие характеристики OLED-устройств на основе комплексов Sc(1) и Y(2).

Комплекс	Напряжение включения, Вт	Максимальная интенсивность (при напряжении), кд/м ²	Эффективность по току, кд/А	Эффективность по мощности, лм/Вт
Y(20)	6	77.8 (30)	0.17 *	0.06 *
Sc(19)	5	1593 (26)	3.57 *	3.61 *

* - для интенсивности 20 кд/м²

Таблица 5. Рабочие характеристики диода на основе комплекса Yb(31).

Комплекс	Напряжение включения, Вт	Максимальная интенсивность (при напряжении)		Эффективность по току, кд/А	Эффективность по мощности, лм/Вт
		Видимый диапазон, кд/м ²	ИК-диапазон, мкВт/см ²		
Yb(31)	10	2.1 (30)	52	0.011*	0.003*

* - для интенсивности 1 кд/м²

2.3.2. Гетеролигандные оксибензохинолинатные комплексы лантаноидов

Реакционная способность и свойства, в частности фотофизические, органолантаноидных соединений часто зависят от структурных особенностей комплексов, которые можно контролировать, варьируя лигандное окружение ионов Ln³⁺ [227, 228]. Так на основе анализа экспериментальных рентгеноструктурных данных, характеристик люминесценции и квантово-химических расчетов показано, что на люминесцентные свойства большое влияние оказывает возникновение новых промежуточных состояний, вызванных π - π стекингом и водородными связями в комплексах лантаноидов [229, 230]. Поэтому представляется интересным изучение влияния внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий на процессы переноса энергии и люминесцентные свойства в гетеролигандных комплексах лантаноидов.

Для получения гетеролептических оксибензохинолинатных комплексов в качестве исходных реагентов были выбраны циклопентадиенильные производные лантаноидов. Проведение реакций при соотношении реагентов 1:2 дает ожидаемые продукты с хорошими выходами (около 80%) (схема 13). Чтобы избежать образования

гомолептических комплексов $\text{Ln}(\text{BQ})_3$, во всех реакциях использовался избыток Cr_3Ln . Соединения были выделены в виде желтых или желто-зеленых кристаллов, слабо растворимых в диэтиловом эфире, ТГФ, ДМЭ и MeCN.

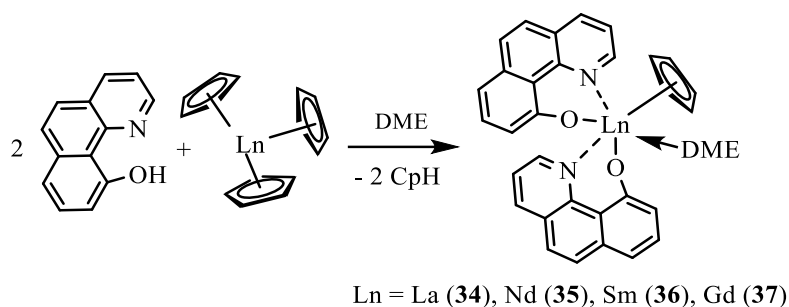


Схема 13. Синтез комплексов **34–37**.

В случае иттербия в аналогичных условиях соединение состава $\text{Yb}(\text{BQ})_2\text{Cr}(\text{DME})$ не образуется. Основным продуктом реакции является гомолигандный комплекс $[\text{Yb}(\text{BQ})_3]_2$ (**31**), несмотря на избыток Cr_3Yb . В качестве второго продукта реакции было выделено дициклопентадиенильное производное $\text{Yb}(\text{Cp})_2(\text{BQ})(\text{DME})$ (**38**) (схема 14). По-видимому, меньший размер иона Yb^{3+} способствует образованию гомолигандного биядерного соединения (**31**).

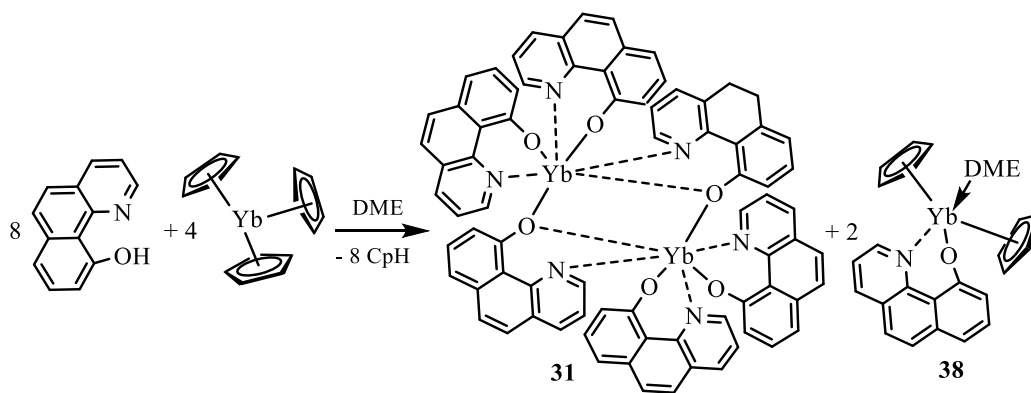


Схема 14. Синтез комплексов **31** и **38**.

Строение комплексов $\text{La}(\text{34})$, $\text{Nd}(\text{35})$ и $\text{Sm}(\text{36})$ было определено методом РСА.

Монокристаллы комплексов **34–36** имеют схожую молекулярную структуру (рис. 69). Атом лантаноида координирован двумя лигандами BQ, одним лигандом Cr и нейтральной молекулой ДМЭ. Таким образом, координационное число атома лантаноида во всех трех соединениях равно 9. Асимметричные элементарные ячейки соединений $\text{La}(\text{34})$ и $\text{Nd}(\text{35})$ содержат две независимые молекулы комплексов.

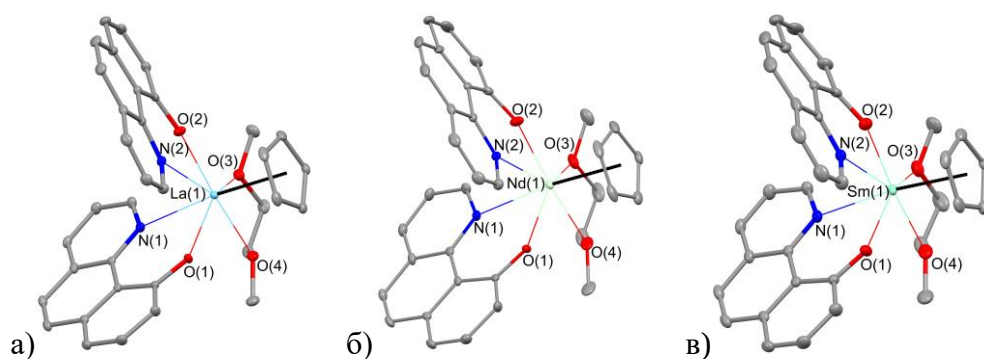


Рисунок 69. Молекулярное строение комплексов La(**34**) (а), Nd(**35**) (б), Sm(**36**) (в).

Длины связей Ln–O и Ln–N систематически уменьшаются в ряду комплексов **34–36** (табл. П6) в соответствии с уменьшением ионных радиусов лантаноидов [210]. Расстояния Ln–C^{Cr} изменяются в более широких пределах (табл. П6), но остаются в диапазоне, характерном для родственных цикlopентадиенильных производных Ln³⁺ [231–235].

Плоскости лигандов в молекулах комплексов **34–36** практически перпендикулярны друг другу, соответствующие двугранные углы составляют 82.83° - 89.04°. В то же время, в кристаллической упаковке плоскости лигандов BQ соседних молекул расположены параллельно друг другу (рис. 70) и смещены таким образом, что расстояния между центрами ароматических колец исключают возможность реализации межмолекулярных π - π взаимодействий [211].

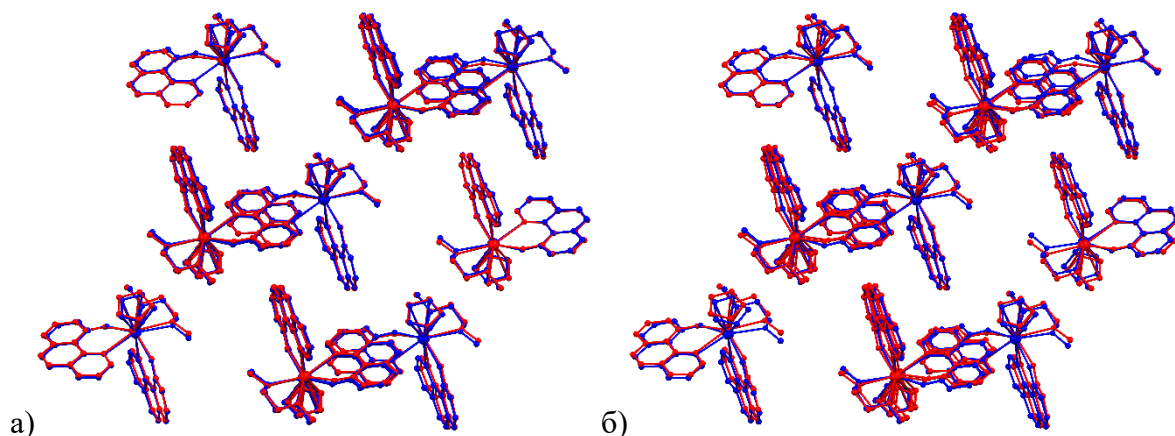


Рисунок 70. Наложение кристаллических упаковок комплексов La(**34**) (красный) и Nd(**35**) (синий) (а), La(**34**) (красный) и Sm(**36**) (синий) (б).

Спектры поглощения комплексов **31**, **34–38** в растворе ТГФ в УФ-видимой области были зарегистрированы при комнатной температуре (рис. 71). Несмотря на различный состав и строение гетеролигандных LnCr(BQ)₂(DME) и гомолигандных [Ln(BQ)₃]₂ комплексов, они характеризуются схожими спектрами поглощения, так как основной хромофорной единицей в исследуемых соединениях является BQ лиганд. Спектры

содержат интенсивную полосу поглощения с максимумом около 273 нм и более слабую широкую полосу в диапазоне от 330 до 400 нм с максимумом при 375 нм, а также плечо в области 400–450 нм, относящееся к переходу с переносом заряда между лигандами (ILCT).

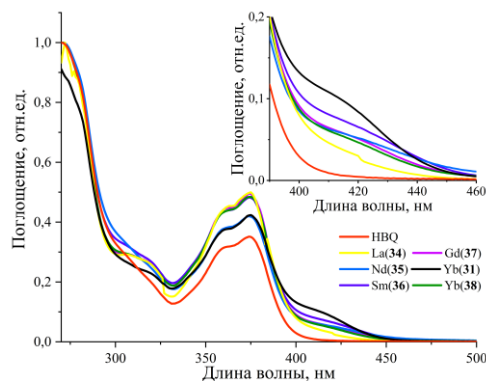


Рисунок 71. Спектры поглощения HBQ и комплексов **31**, **34–38** в растворе ТГФ ($1.0 \times 10^{-5} \text{M}$).

ФЛ 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(**35**), Sm(**36**) и Yb(**38**) также проявили металл-центрированную люминесценцию.

Комплекс Nd(**35**) генерирует слабую металл-центрированную эмиссию в ближнем инфракрасном диапазоне при 1070 нм, относящуюся к $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ переходу в Nd^{3+} (рис. 72).

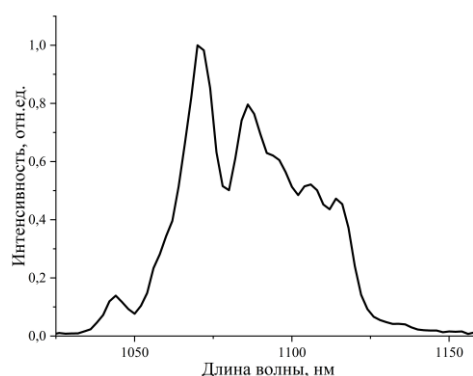


Рисунок 72. Спектр ФЛ твердого образца комплекса Nd(**35**), λ_{ex} 405 нм.

Спектр ФЛ комплекса Sm(**36**) состоит из малоинтенсивной широкой полосы лиганд-центрированной эмиссии при 500 нм и набора полос средней интенсивности 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 люминесценцию в

ближней ИК-области, вызванную переходами ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, ${}^6H_{13/2}$, ${}^6F_{1/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^6H_{15/2}$, ${}^6F_{5/2}$ и ${}^6F_{11/2}$ (рис. 73). Малоинтенсивная лиганд-центрированная полоса излучения в спектре комплекса самария свидетельствует об эффективной передаче энергии возбуждения к ионам Sm^{3+} .

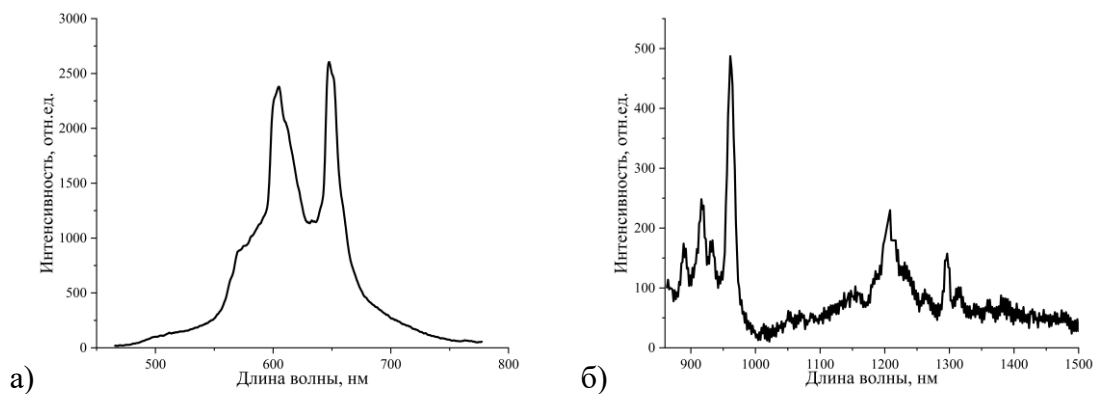


Рисунок 73. Спектры ФЛ твердого образца комплекса $Sm(36)$ в видимой (а) и ближней ИК (б) областях, λ_{ex} 405 нм.

Расположение энергетических уровней является важным параметром в процессах переноса энергии и связано с геометрической структурой комплексов. Для детального изучения механизмов фотовозбуждения и релаксации в комплексах $La(34)$, $Nd(35)$, $Sm(36)$, $Gd(37)$, $Yb(31,38)$ найдены энергии возбужденных 1S_1 , 3T_1 и ILCT состояний. Значения энергий возбужденных 1S_1 и ILCT состояний были определены из спектров поглощения по краю длинноволновой полосы и составили 25 400 и 22 000 cm^{-1} соответственно. Энергия триплетного уровня лиганда BQ была определена по коротковолновому плечу низкотемпературных спектров фосфоресценции производных $Gd(37)$ и $La(34)$ и составила 18 800 cm^{-1} . Таким образом, положение триплетного уровня не является оптимальным для передачи энергии возбуждения на ионы Nd^{3+} (${}^4G_{5/2}$, 17 050 cm^{-1}) и Sm^{3+} (${}^4G_{5/2}$, 17 900 cm^{-1}) (рис. 74). Небольшая разница в энергиях 1T_2 лиганда и резонансных уровней Nd^{3+} и Sm^{3+} приводит к возможности обратного переноса энергии $Ln^{3+} \rightarrow {}^3T_1$, что объясняет относительно низкую интенсивность металл-центрированной люминесценции этих ионов.

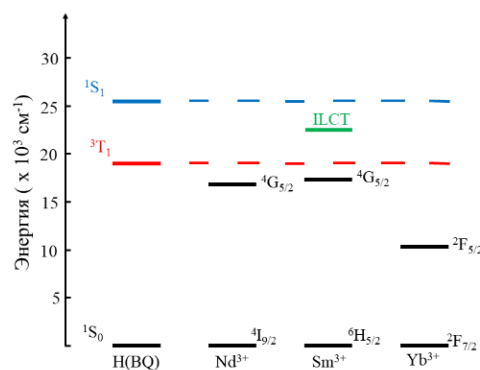


Рисунок 74. Диаграмма энергетических уровней лиганда HBQ и ионов Nd^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} .

Тем не менее, гетеролигандный комплекс $\text{Sm}(\mathbf{36})$, в отличие от гомолигандного, обнаружил эмиссию Sm^{3+} не только в видимой, но и ИК-области спектра. Вероятно, это связано с участием триплетного уровня в процессах передачи энергии наряду с ILCT состоянием.

Положение резонансного уровня Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$, $10\,400\text{ см}^{-1}$) исключает возможность резонансного переноса энергии с триплетного уровня лиганда BQ, в связи с чем сенсibilизация эмиссии Yb^{3+} , по-видимому, осуществляется по окислительно-восстановительному механизму.

Как было описано ранее, гомолигандный комплекс $\text{Yb}(\mathbf{31})$ обнаружил интенсивную люминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне (рис. 75). Гетеролигандный комплекс $\text{Yb}(\text{Cp})_2(\text{BQ})(\text{DME})$ ($\mathbf{38}$) продемонстрировал металл-центрированную эмиссию Yb^{3+} гораздо меньшей интенсивности (рис. 75). Низкая интенсивность эмиссии Yb^{3+} и Nd^{3+} в гетеролигандных комплексах $\text{Yb}(\mathbf{38})$ и $\text{Nd}(\mathbf{35})$ по сравнению с их гомолигандными аналогами свидетельствует о том, что Cp-лиганды не участвуют в процессах сенсibilизации эмиссии Ln^{3+} . Кроме того, они выступают в роли тушителей люминесценции за счет безызлучательной передачи энергии на высокочастотные колебания C-H связей, что особенно важно для ИК-излучающих лантаноидов.

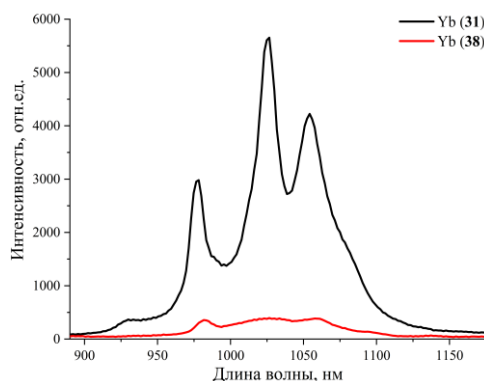


Рисунок 75. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов Yb(31) и Yb(38) при комнатной температуре, λ_{ex} 405 нм.

Спектры ФЛ комплекса Gd(37) при 300 и 77 К представлены на рисунке 76. Было обнаружено, что низкотемпературный спектр не имеет существенных отличий от спектра при 300 К.

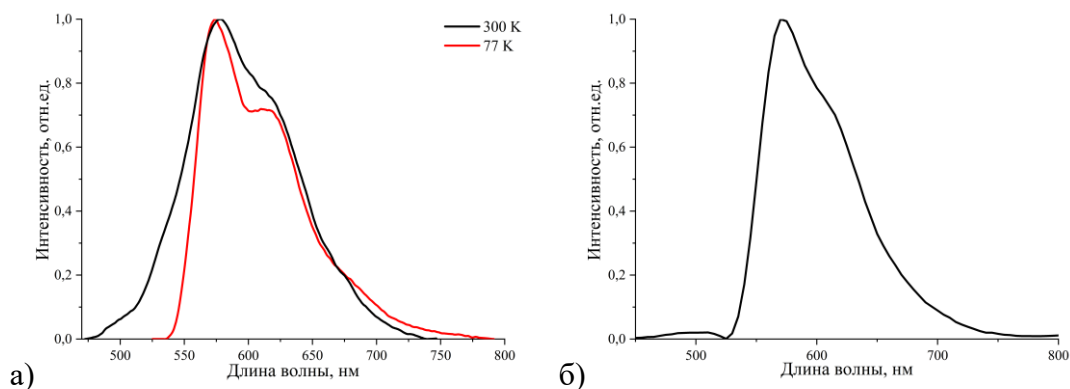


Рисунок 76. Спектры ФЛ при 300 и 77 К твердого образца комплекса Gd(37) при возбуждении диодным лазером с λ_{ex} 405 нм (а); спектр фосфоресценции при 77 К твердого образца комплекса Gd(37) при возбуждении импульсным лазером с λ_{ex} 355 нм (б).

Для лучшего разделения флуоресцентных и фосфоресцентных компонент спектров были проведены измерения ФЛ с временным разрешением при 300 и 77 К (рис. 77).

Низкотемпературные спектры люминесценции комплекса Gd(37) содержат 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(37) проявляет фосфоресценцию при комнатной температуре, что свидетельствует об эффективной интеркомбинационной конверсии.

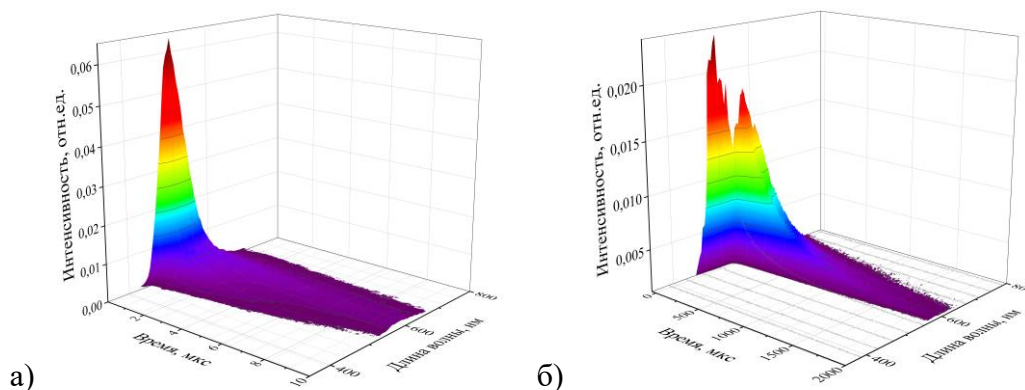


Рисунок 77. Времяразрешенные спектры ФЛ твердого образца комплекса Gd(37) при 300 К (а) и 77 К (б), λ_{ex} 355 нм.

Спектр ФЛ комплекса La(34) зарегистрированный при 300 К содержит лиганд-центрированную полосу эмиссии при 500 нм. При 77 К в спектре появляется дополнительная полоса фосфоресценции в области 500–600 нм, время жизни возбужденного состояния которой составляет 13 мс. Столь длительную фосфоресценцию можно наблюдать невооруженным глазом при выключенном источнике возбуждения (рис. 78).

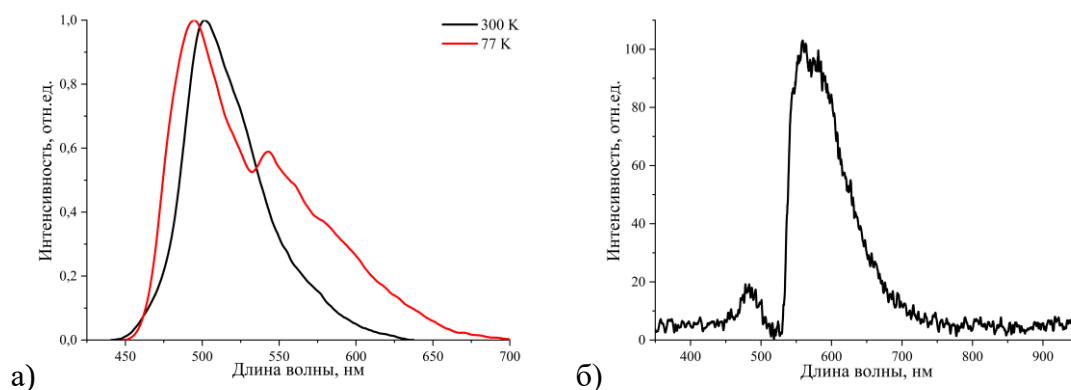


Рисунок 78. Спектры ФЛ при 300 и 77 К твердого образца комплекса La(34) при возбуждении λ_{ex} 405 нм (а) и спектр фосфоресценции комплекса La(34) при выключенном источнике возбуждения.

Для комплексов Nd(35), Sm(36) и Yb(31) времена жизни возбужденных состояний составили 0.21, 0.96 и 4.65 мкс при 300 К и 0.21, 6.76 и 4.82 мкс при 77 К соответственно. Это согласуется с данными, имеющимися для других комплексов тех же ионов Ln^{3+} .

Таким образом замена одного лиганда в гомолептических комплексах Ln^{3+} кардинально меняет не только строение соединений, но и их фотофизические свойства.

2.4. Комплексы лантаноидов с периленом

Полициклические ароматические лиганды могут рассматриваться не только как сенсбилизирующие лиганды, но и как структурные фрагменты, приводящие к формированию упорядоченных надмолекулярных структур и возникновению люминесценции другой природы.

Ранее было показано, что ионы лантаноидов, такие как Tm, Dy и Nd в низких степенях окисления, а именно +2, обладают высокими восстановительными потенциалами ($E_0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$ –2.3, –2.45 и –2.62 В для Tm, Dy и Nd соответственно [236]). Это было продемонстрировано на примере реакций восстановления циклических ароматических углеводородов, таких как нафталин и антрацен дийодидами неодима и диспрозия до дианионов с образованием продуктов состава $[\text{NdI}_2(\text{THF})_3]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$, $[\text{NdI}_2(\text{THF})_3]_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10})$, $\text{DyI}(\text{DME})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ [236]. В аналогичных условиях, дийодид тулия, несмотря на высокий потенциал восстановления $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}$, не восстанавливает нафталин и антрацен при непосредственной реакции в эфирных растворителях.

При изучении реакций дийодидов двухвалентных лантаноидов с периленом было установлено, что NdI_2 и DyI_2 также восстанавливают перилен до дианиона. Предположительно реакция протекает через образование промежуточного продукта, содержащего один фрагмент $[\text{LnI}_2]^+$ и анион-радикал перилена ($\text{Per}^{\bullet-}$) (схема 15), о чем свидетельствуют синий цвет раствора и сигнал ЭПР, который пропадает в течение нескольких минут, и цвет реакционной смеси становится темно-бордовым. Спектр ЭПР предполагаемого промежуточного продукта $[\text{LnI}_2(\text{Per}^{\bullet-})(\text{DME})_2]$ при комнатной температуре (рис. 79) представляет собой синглет с $g_i = 2.0038$ и шириной линии ~ 12 Э.

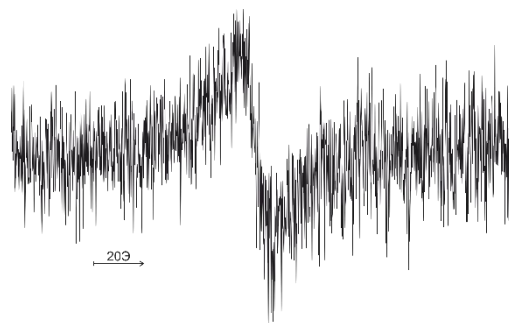


Рисунок 79. Спектр ЭПР реакционной смеси ($\text{LnI}_2 + \text{Per}$) в ДМЭ при 290 К.

В результате дальнейших превращений образуются мооядерные соединения LnI(Per)(DME)_2 , содержащие дианион перилена, а также трийодиды $\text{LnI}_3(\text{DME})_2$, являющиеся результатом диспропорционирования (схема 15). Способность к реакциям диспропорционирования в присутствии органических субстратов характерна для дийодидов неодима и диспрозия [236, 237].

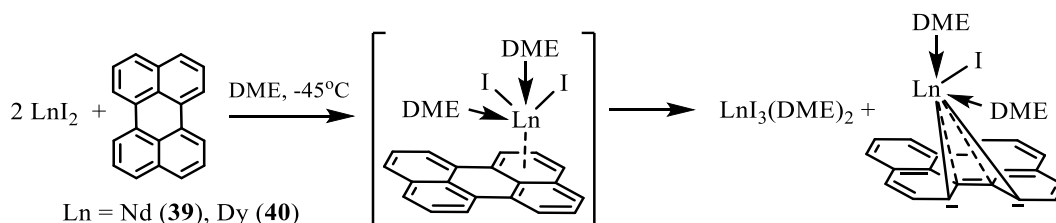


Схема 15. Синтез комплексов LnI(Per)(DME)_2 .

Аналогичный путь протекания реакции наблюдался при взаимодействии DyI_2 с нафталином в ДМЭ [238]. Комплекс Dy(40) был выделен в виде темно-фиолетовых кристаллов с выходом 60%. Соединение чрезвычайно чувствительно к кислороду и влаге воздуха и мгновенно распадается с выделением свободного перилена. Периленовый лиганд в Dy(40) находится в форме дианиона, о чем свидетельствует отсутствие ЭПР сигнала как в растворе, так и в твердом состоянии. Молекулярная структура комплекса DyI(Per)(DME)_2 (40) определена методом РСА (рис. 80, табл. П7).

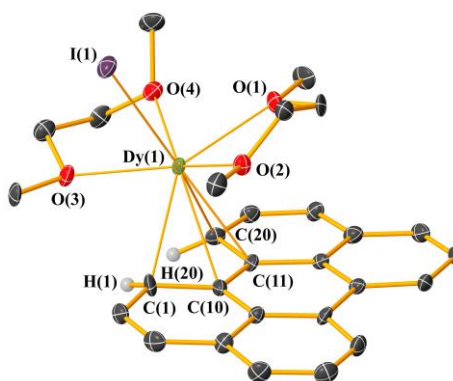


Рисунок 80. Молекулярная структура комплекса DyI(Per)(DME)_2 (40).

Атом Dy(1) координирован периленовым лигандом, атомом иода 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) , сохраняя все протоны, в том числе H(1) и H(20) . Длины периферийных связей металл–перилен Dy(1)–C(1) и Dy(1)–C(20) (2.584(7), 2.529(7) Å) короче внутренних связей Dy(1)–C(10) и Dy(1)–C(11) (2.686(6), 2.638(6) Å). Отметим, что значения расстояний Dy(1)–C(10, 11) меньше суммы ионного радиуса катиона Dy^{3+} (1.027 Å с КЧ 8 [210]) и ван-

дер-ваальсового радиуса атома углерода (1.7 Å [239]), равного 2.727 Å. В асимметричной части ячейки кристалла, помимо молекулы комплекса DyI(Per)(DME)₂, обнаружена некоординированная нейтральная молекула перилена (рис. 81а). Анализ геометрии периленового лиганда показывает, что наиболее заметные изменения в длинах связей С–С по сравнению с некоординированным Per наблюдаются в координированной части лиганда Per (между атомами C(1)–C(10), C(10)–C(11) и C(11)–C(20)) (рис. 81а и 81б).

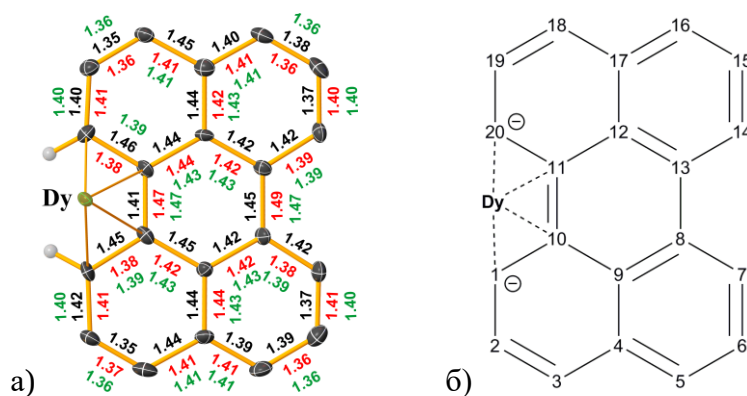


Рисунок 81. Длины связей С–С в лиганде Per (черный шрифт) и аналогичные значения длин связей для некоординированного Per (красный шрифт). Зеленым шрифтом показаны средние расстояния С–С в перилене [240] (а); нумерация атомов углерода и формальная схема распределения двойных и одинарных связей в перилен-дианионе по данным PCA (б).

В периленовом лиганде связи C(1)–C(10) и C(11)–C(20) удлинены, а связь C(10)–C(11) укорочена по сравнению с аналогичными связями в нейтральном перилене (рис. 81а). Координация перилен-дианиона на диспрозий не приводит к выравниванию С–С расстояний в металлоцикле Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20). Наблюдается альтернация связей C(1)–C(10), C(10)–C(11) и C(11)–C(20). Согласно формальной схеме распределения двойных и одинарных связей в периленовом лиганде, отрицательные заряды перилен-дианиона локализованы на атомах C(1) и C(20) (рис. 81б). Помимо двух пар электронов от атомов C(1) и C(20), в координации лиганда Per с атомом Dy дополнительно участвует пара электронов от связи C(10)–C(11), следовательно, координационное число перилен-дианиона равно 3 [241].

Отметим, что молекулы перилена в нейтральной и дианионной форме плоские, выходы атомов углерода из плоскости перилена отличаются незначительно (0.036 и 0.078 Å соответственно).

В координированной части периленового лиганда атомы водорода Н(1) и Н(20) отклоняются от плоскости перилена в противоположную сторону от атома Dy на 0.20 и 0.41 Å соответственно. Среднее значение для аналогичных атомов водорода в некоординированном перилене составляет 0.06 Å.

В кристаллической упаковке комплекса Dy(40) наблюдается центросимметричный π - π стэкинг нейтральных периленовых молекул попарно (рис. 82). Периленовые молекулы при π - π взаимодействии перекрываются 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 (3.3–3.8 Å [211]) и близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов С (3.4 Å [239]). Межплоскостное расстояние между периленовыми молекулами, участвующих в π - π стэкинге, равно 3.29 Å.

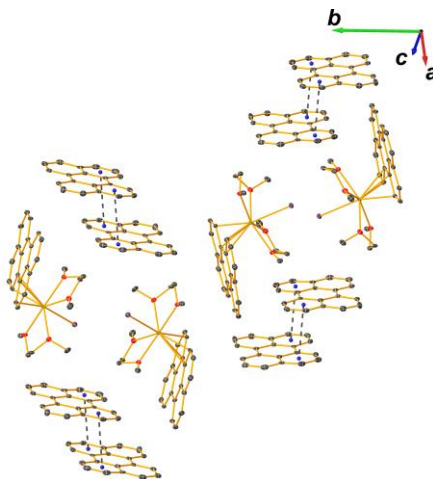


Рисунок 82. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса Dy(40).

Магнитные моменты комплексов Nd(39) и Dy(40) (3.1 и 10 М.Б. соответственно) находятся в области значений, характерных для органических соединений соответствующих металлов в трехвалентном состоянии (Nd 2.98–3.7 и Dy 9.9–10.6 М.Б.) [242].

Рентгеноструктурное исследование комплекса неодима Nd(39) выполнить не удалось, однако метод получения, элементный анализ, ИК-спектр, магнитные измерения, отсутствие спектра ЭПР позволяют предположить состав и строение, схожее с комплексом Dy(40).

Дийодид тулия TmI₂ с периленом в растворе ДМЭ не реагирует как при пониженной температуре, так и в более жестких условиях (30°C в ультразвуковой бане).

Спектры поглощения комплексов Nd(39) и Dy(40) в растворах ДМЭ при комнатной температуре являются суперпозицией поглощения нейтрального перилена, который всегда содержится в комплексах, и поглощения координационного соединения лантаноида, содержащего дивосстановленный перилен (рис. 83). Наряду с интенсивными острыми полосами при 409 и 436 нм и полосой при 387 нм, относящимися к π - π^* переходам в нейтральном перилене, наблюдаются интенсивные широкие полосы с максимумами при 533 нм для комплекса Dy(40) и 555 нм для комплекса Nd(39), а также менее интенсивные полосы в области 600–800 нм, которые следует отнести к электронным переходам внутри координационных соединений.

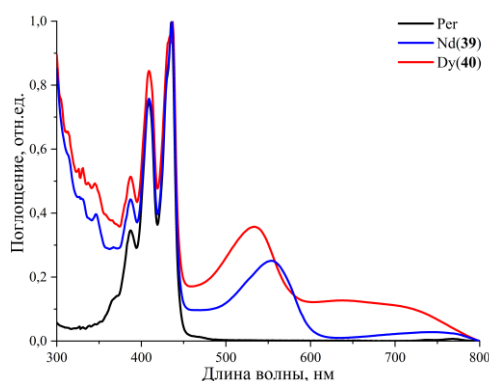


Рисунок 83. Спектры поглощения перилена и комплексов Nd(39) и Dy(40) в растворе ДМЭ (2.0×10^{-5} М).

Соединения Nd(39) и Dy(40) проявили фотолюминесценцию в твердом состоянии.

Спектры флуоресценции твердого образца свободного перилена, его разбавленного раствора в ДМЭ, а также твердых образцов комплексов неодима и диспрозия приведены на рисунке 84. В спектре ФЛ разбавленного раствора перилена в ДМЭ наблюдается колебательная структура из четырех пиков при 442, 470, 500 и 550 нм, которые могут быть отнесены к излучению сольватированной молекулы перилена [243]. Известно, что кристаллы перилена имеют стабильную α -фазу, имеющую димерную структуру, и метастабильную β -фазу с мономерной структурой, максимумы излучения для которых составляют 600 и 520 нм соответственно [244]. Спектр твердого образца перилена, представленного на рисунке 84, с максимумом 580 и плечом 614 нм можно отнести к флуоресценции α -фазы. На флуоресценцию полициклических ароматических углеводородов сильное влияние оказывает ближайшее пространственное окружение. Несмотря на одинаковый состав, спектры люминесценции комплексов неодима и диспрозия существенно различаются (рис. 84). Спектр ФЛ твердого образца комплекса Nd имеет максимум эмиссии при 490 нм.

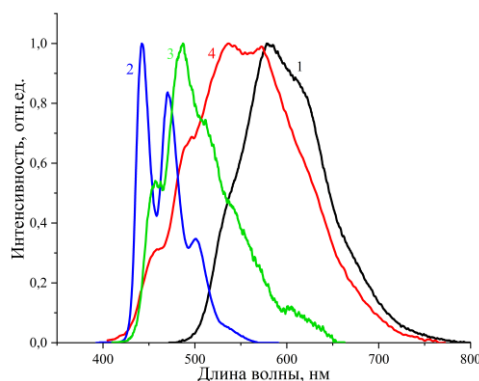


Рисунок 84. Спектры ФЛ твердого образца перилена (1), перилена в растворе ДМЭ (2.0×10^{-5} М) (2), и твердых образцов комплексов Nd(39) (3) и Dy(40) (4), λ_{ex} 405 нм при комнатной температуре.

Спектр ФЛ комплекса Dy содержит широкую полосу с двумя максимумами при 536 и 573 нм. Известно, что такие полициклические ароматические соединения, как пирен и α -модификация перилена, могут давать эксимерную эмиссию Y- и E-типа [245] в твердом состоянии при нормальных условиях [246] с λ_{em} около 560–590 нм [243]. Возникновение эксимерной флуоресценции связано со структурными особенностями соединений, а именно образованием пар, в которых существуют короткие контакты и реализуется π – π стекинг между соседними молекулами [247].

Следовательно, люминесцентные свойства периленовых комплексов Nd(39) и Dy(40) могут быть обусловлены люминесценцией содержащихся в кристалле молекул перилена в различном химическом окружении. В пользу этого предположения свидетельствует также отсутствие какой-либо ФЛ соединений Nd(39) и Dy(40) в растворах ДМЭ, кроме ФЛ свободного перилена.

Поскольку восстановительный потенциал самария(II) по сравнению с неодимом(II) и диспрозием(II) недостаточен для восстановления перилена, для получения комплекса самария с периленом была использована реакция дийодида самария с калиевой солью перилена.

Реакция одноэлектронного восстановления перилена ($E_0(\text{Per}/\text{Per}^{\cdot-}) = -1,98$ эВ) [248], металлическим калием протекает при комнатной температуре в среде эфирного растворителя при постоянном перемешивании и дает раствор фиолетово-синего цвета, из которого при охлаждении выпадают фиолетовые кристаллы в форме иголок. Соединение представляет собой сольваторазделенную ионную пару, состоящую из катиона калия, координированного четырьмя молекулами ДМЭ, и анион-радикала перилена (рис. 85, табл. П7). Такое строение выгодно благодаря делокализации отрицательного заряда на

$\text{Per}^{\bullet-}$, что предотвращает образование контактной ионной пары с локализованным отрицательным зарядом в центре молекулы перилена [249].

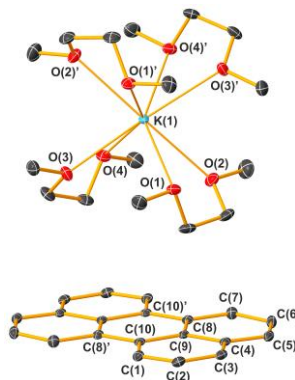


Рисунок 85. Молекулярное строение комплекса $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ (**41**).

$\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ (**41**) в растворе ДМЭ демонстрирует хорошо разрешенный спектр ЭПР (рис. 86), который представляет собой мультиплет ($g_i = 2.0033$) с сверхтонким расщеплением на три группы из четырех эквивалентных атомов водорода и одного ядра калия ($a_{\text{H1}} = 0.345$ мТл (9.673 МГц), $a_{\text{H2}} = 0.305$ мТл (8.552 МГц), $a_{\text{H3}} = 0.045$ мТл (1.262 МГц) и $a_{\text{K}} = 0.045$ мТл (1.262 МГц)).

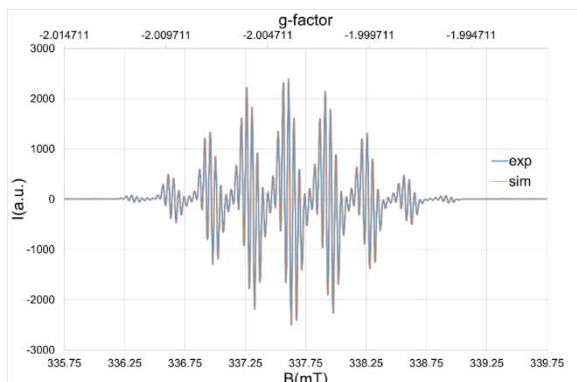


Рисунок 86. ЭПР спектр $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ (**41**) в растворе ДМЭ при -33°C .

Такая форма спектра ЭПР и его параметры, характерные для анион-радикала перилена, наблюдались ранее, например, в реакциях гидридов металлов с периленом [250].

Комплекс самария получен реакцией $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ с $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ в растворе ДМЭ или ТГФ (схема 16). Выход целевого продукта в виде темно-фиолетовых кристаллов или мелкокристаллического порошка составил 60%. Аналогично комплексам неодима и диспрозия с периленом, комплекс самария чрезвычайно чувствителен к кислороду и влаге воздуха и мгновенно распадается с выделением свободного перилена.

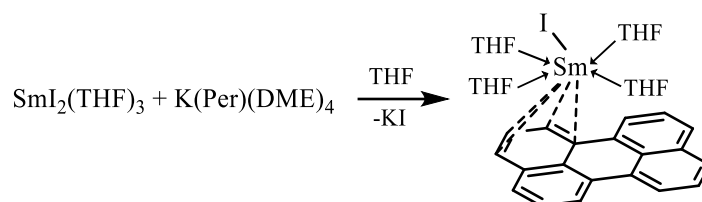


Схема 16. Синтез комплекса $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (42).

Подобно производному калия, комплекс Sm демонстрирует разрешенный ЭПР спектр (рис. 87), который содержит мультиплет с $g_i = 2.0045$ с сверхтонким расщеплением на три группы из четырех эквивалентных водородов и сателлитов одного ядра самария ($a_{\text{H1}} = 0.340$ мТл (9.540 МГц), $a_{\text{H2}} = 0.305$ мТл (8.557 МГц), $a_{\text{H3}} = 0.045$ мТл (1.262 МГц), $a_{\text{Sm}} = 0.140$ мТл (3.928 МГц)).

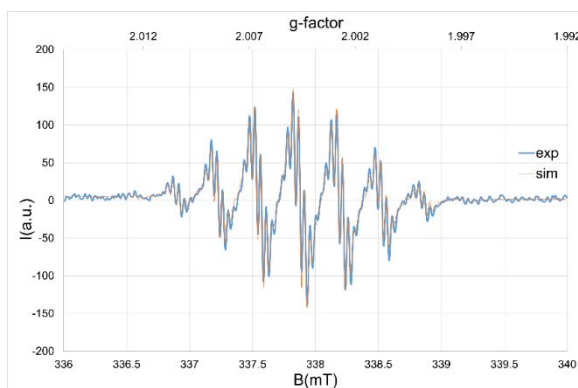


Рисунок 87. ЭПР спектр $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (42) в растворе ДМЭ при -73°C .

Примечательно, что замена иона калия на металлофрагмент самария приводит к существенному увеличению g -фактора (с 2.0033 до 2.0045), а сверхтонкое расщепление на периленовых водородах сохраняется примерно на том же уровне.

По данным PCA атом $\text{Sm}(1)$ в $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (42) имеет искаженное октаэдрическое окружение, в котором атом металла координируется периленовым лигандом и атомом йода в апикальных положениях. Координационная сфера $\text{Sm}(1)$ дополняется четырьмя нейтральными молекулами ТГФ, расположенными в экваториальной плоскости (рис. 88, табл. П7).

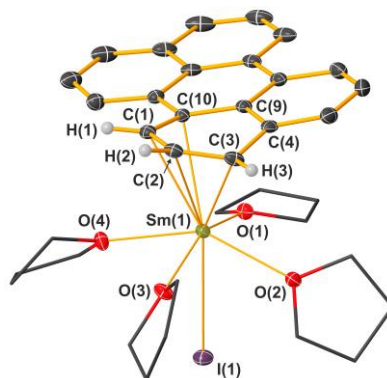


Рисунок 88. Молекулярная структура комплекса SmI(Per)(THF)_4 (**42**).

Перилен связан с атомом Sm(1) по η^4 -типу с одним ароматическим кольцом нафталинового фрагмента через четыре атома углерода C(1–3) и C(10). Длины связей Sm(1)–C(1) и Sm(1)–C(2) составляют 2.717(4) и 2.728(4) Å соответственно. Расстояние Sm(1)–C(10) равно 2.745(4) Å близко к расстояниям Sm(1)–C(1) и Sm(1)–C(2), в то время как связь Sm(1)–C(3) имеет самую короткую длину 2.653(4) Å. Расстояния от Sm(1) до атомов C(4) и C(9) заметно больше и составляют 3.032(4) и 3.037(4) Å соответственно. Кольцо C(1–4,9,10) не имеет плоской геометрии, наблюдается изгиб по линии C(3)⋯C(10), угол которого равен 19.3°. Анализ распределения длин связей в цикле C(1–4,9,10) комплекса SmI(Per)(THF)_4 (**42**) выявил некоторое удлинение связей C(2)–C(3), C(3)–C(4) и C(9)–C(10), C(10)–C(1) по сравнению с этими же связями в фрагменте $[\text{Per}]^{+}$ комплекса K(Per)(DME)_4 (**41**).

В кристалле молекулы комплекса SmI(Per)(THF)_4 (**42**) упакованы в стопки вдоль оси a (рис. 89).

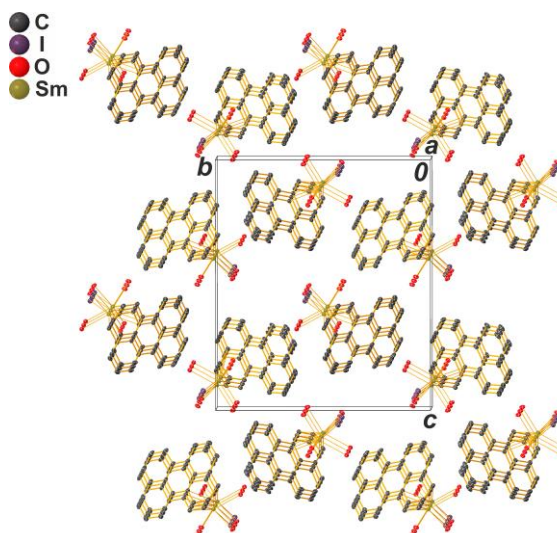


Рисунок 89. Фрагмент кристаллической упаковки SmI(Per)(THF)_4 (**42**) вдоль оси a.

Для понимания электронной структуры и распределения зарядов в комплексе $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**) были выполнены DFT расчеты, которые однозначно свидетельствуют о двухвалентном состоянии самария и анион-радикальной форме лиганда в комплексе, а также об ионной природе взаимодействий металл-лиганд.

Спектры поглощения в УФ-видимой области комплексов $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ (**41**), $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ и $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**) были зарегистрированы в 2.0×10^{-5} М растворе ТГФ при комнатной температуре (рис. 90).

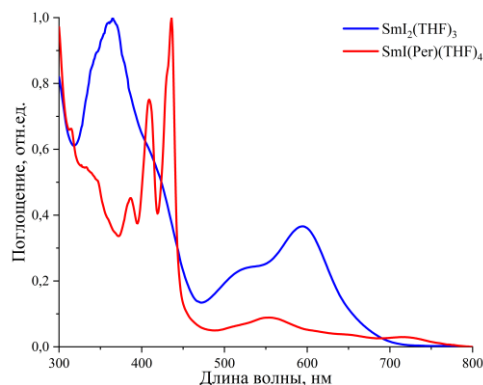


Рисунок 90. Спектры поглощения $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ (**41**), $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ и $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**) в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М).

Спектр поглощения $\text{K}(\text{Per})(\text{DME})_4$ (**41**), наряду с малоинтенсивными узкими полосами при 387, 409 и 436 нм, относящимися к $\pi-\pi^*$ переходам в молекуле перилена, содержит интенсивную полосу при 577 нм. Эта полоса относится к электронному переходу в анион-радикале перилена $\text{Per}^{\bullet-}$ [251]. В спектре комплекса $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ присутствуют две интенсивные широкие полосы при 518 и 593 нм, относящиеся к разрешенным по спине f-d переходам, [252-255], которые характерны для производных двухвалентных лантаноидов, в отличие от трехвалентных [254-256]. Для $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**) в спектре поглощения также наблюдаются две широкие полосы при 552 и 624 нм, которые можно отнести к f-d переходам Sm^{2+} . Батохромный сдвиг максимумов поглощения можно объяснить различным координационным окружением иона самария в комплексах $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ и $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**), поскольку энергия 5d оболочки в значительной степени зависит от анионных лигандов и координированных молекул растворителя [257, 258].

Описанные в литературе люминесцентные свойства соединений двухвалентного самария были изучены в основном на примере твердых неорганических матриц, легированных ионами Sm^{2+} [259-261]. Спектрально-люминесцентные характеристики соединений Sm^{2+} в растворе изучены значительно меньше [262], что обусловлено их

низкой стабильностью в растворе и невысокими квантовыми выходами люминесценции. В спектре ФЛ $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ в растворе ТГФ [262] содержится широкая полоса эмиссии с максимумом при 769 нм, что соответствует переходу $4f^55d \rightarrow 4f^6$.

Спектр ФЛ комплекса $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**) при комнатной температуре содержит полосу f–d эмиссии (λ_{em} 758 нм) (рис. 91). Эта полоса смещена в красную область по сравнению с полосой люминесценции $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ (λ_{em} 725 нм). Аналогичное смещение f–d излучения наблюдалось для комплексов $\text{Sm}(\text{II})$ с краун-эфирами [261].

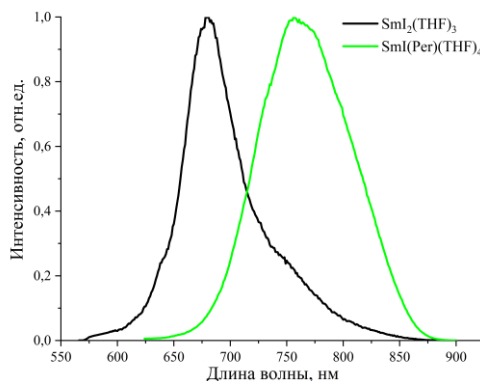


Рисунок 91. Спектр ФЛ комплексов $\text{SmI}_2(\text{THF})_3$ и $\text{SmI}(\text{Per})(\text{THF})_4$ (**42**) в растворе ТГФ (2.0×10^{-5} М), λ_{ex} 395 нм.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общая техника выполнения эксперимента

Все манипуляции проводились в вакууме или инертной атмосфере с использованием техники Шленка или в перчаточном боксе. Растворители диметоксиэтан (ДМЭ) и тетрагидрофуран (ТГФ) сушили бензофенонкетилем натрия, пентан и гексан сушили над металлическим натрием по стандартной методике и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. Трис(силиламидные)- и циклопентадиенильные производные РЗМ, диiodиды неодима, самария, диспрозия и тулия получали по известным методикам [262-266]. 3,5-Ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин получали по известной методике [267]. Бензо[h]хиолин-10-ол, перилен – коммерчески доступные реактивы (CAS № 33155-90-7, № 198-55-0).

Элементный анализ проводили на приборе Elementar Vario EL cube. **Содержание РЗМ** анализировали методом комплексонометрического титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. **ИК-спектры** были зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на KBr пластинах. **Спектры ЯМР** ¹H и ¹³C регистрировали на приборах Bruker Avance 200, Bruker Avance NEO 300 и Bruker Avance III 400. Химические сдвиги приведены в миллионных долях и соотнесены с химическими сдвигами остаточных протонов дейтерированных растворителей. Дейтерированные растворители сушили калиевым зеркалом (THF-d₈), гидридом кальция (Pyг-d₅), хлоридом кальция (CDCl₃). Дейтерированный диметилсульфоксид (DMCO-d₆) был использован без дополнительной очистки. **Рентгеноструктурный анализ** соединений выполнен на дифрактометрах Rigaku OD Xcalibur E, Bruker D8 Quest. Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC - 2023832 (HAc^{Br}), 2023833 (HAc^{Me}), 2207800 (Hbphen), 2009833 (2), 2009834 (5), 2009835 (8), 2207801 (15), 2207802 (17), 2207803 (18), 2087760 (20), 2120693 (31), 2115757 (34), 2087761 (35), 2115758 (36), 2184200 (40), 2266981 (41), 2266982 (42) и доступны по адресу <http://ccdc.cam.ac.uk/structures>. **MALDI-TOF** спектры регистрировали с использованием масс-спектрометра Bruker Microflex, оснащенного азотным лазером. Образцы возбуждались на длине волны 337 нм при максимальной интенсивности импульсного лазерного луча 150 мДж/импульс на частоте 60 Гц. **Спектры ЭПР** регистрировали на спектрометре Bruker Magnettech MS5000, оснащенным стандартным резонатором на рабочей частоте ~9.5 ГГц. Измерение **магнитных моментов** выполняли при комнатной температуре на изготовленном в лаборатории

приборе, основанном на методе Фарадея, с использованием сравнения с известными образцами [268]. Ошибка измерений не превышает 5%. **Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции** регистрировали на спектрофлуориметрах Perkin-Elmer Fluorescence LS-55, Zolix LSP-990, Ocean Optics USB2000 (видимая область), Ocean Optics NIR-512 и Horiba FluoroLog 3 (ближняя ИК-область). Регистрацию **электронных спектров поглощения** проводили на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 900 UV-Vis. **Относительные квантовые выходы** фотолюминесценции синтезированных комплексов измеряли в растворе ТГФ при комнатной температуре (λ_{ex} 390 нм), в качестве стандарта использовали родамин 6G в этаноле ($F = 0,95$) [269, 270]. **Времяразрешенные спектры фотолюминесценции** были зарегистрированы для твердых образцов и растворов в кварцевых трубках при облучении импульсным лазером Spectra-Physics Nd:YAG с длиной волны 355 нм или с помощью оптического параметрического осциллятора Spectra-Physics. Длительность возбуждающего импульса составляла 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.

Конструирование модельных OLED- и OPV-устройств. Образцы изготовлены путем последовательного термического осаждения нанослоев органических материалов и верхнего контакта из алюминия или иттербия методом термического осаждения. Скорость напыления не превышала 0.2 нм/с. Толщина слоев контролировалась во время напыления при помощи генератора с кварцевым резонатором 10.000 МГц. Активная область устройств представляла собой квадрат размером 5 мм $\times$ 5 мм. Основой устройств являлись стеклянные подложки, покрытые слоем оксида индия олова ИТО (анод, поверхностное сопротивление 15 Ом/см², Lumtec). Конфигурация OLED-устройств: ИТО/TPD (20 нм)/комплекс (40 нм, 45 нм)/bath (20 нм)/Yb (150 нм), OPV-устройств: ИТО/комплекс (25 нм)/C60 (35 нм)/bath (8 нм)/Al (100 нм). **Спектры электролюминесценции и вольт-амперные характеристики** измеряли с помощью флуориметра Ocean Optics USB-2000. **Фотовольтаические характеристики** измеряли с помощью мультиметра GDM-8246 с имитатором солнечного света ксеноновой дуговой лампы по стандарту AM 1.5 G мощностью 100 мВт/см². Измерения проводились на неинкапсулированных ячейках.

Электрохимические исследования были выполнены с использованием с помощью потенциостата Smartstat PS-50. Измерения проводили в растворе ацетонитрила с концентрацией Hbphen 2 mM и 0.5 mM для комплексов лантаноидов с добавлением 0.1 M

тетра-*n*-бутиламмония перхлората (ТВАР) в качестве фонового электролита. Эксперимент проводили в стандартной трёхэлектродной ячейке в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода для экспериментов с *Nbphen* использовали стеклоуглеродный дисковый электрод (диаметром 2 мм). В качестве рабочего электрода для экспериментов с комплексами использовали платиновый электрод (диаметром 3 мм). Вспомогательным электродом выступала платиновая проволока. Электродом сравнения служил электрод Ag/AgCl/KCl(насыщ.). Потенциалы скорректированы относительно пары Fc/Fc^+ . Все измерения проводили при комнатной температуре.

3.2. Описание методик синтеза

Синтез лигандов

Синтез 1,3-ди-*трет*-бутил-7-метилакридин-4-ола (HAc^{Me}).

3,5-Ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехин (2.66 г, 0.01 моль) и *n*-метиланилин (1.07 г, 0.01 моль) растворили в толуоле (20 мл). Смесь довели до кипения и медленно кипятили при 140°C в течение 24 часов. Затем смесь охладили до 60°C и добавили гексан (20 мл). Бело-желтое твердое вещество - 3-(2-амино-5-метилбензил)-4,6-ди-*трет*-бутилкатехол - отфильтровали, промыли гексаном и высушили в вакууме. Выход 0.5 г (15%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2$: С, 62.07; Н, 6.95; N, 3.45. Найдено (%) С, 62.57; Н, 7.05; N, 3.35. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3476 (с), 3401 (с), 335 (с), 2750-2400 (сл), 1607 (ср), 1410 (с), 1337 (сл), 1292 (с), 1260 (ср), 1211 (ср), 1175 (ср), 1163 (ср), 1061 (ср), 1042 (с), 974 (с), 928 (сл), 918 (сл), 880 (с), 860 (ср), 809 (ср), 747 (сл), 699 (сл), 652 (сл), 631 (сл), 614 (сл), 538 (ср), 517 (ср), 469 (сл). ^1H ЯМР (200 МГц, DMSO-d_6): δ =7.81 (s, 2H, NH_2), 6.95 (dd, J = 8.4, 2.2 Гц, 1H, аром), 6.85 (s, 1H, аром), 6.58 (d, J = 8.4 Гц, 1H, аром), 6.25 (d, J = 2.2 Гц, 1H, аром), 5.22 (s, 2H, OH), 3.80 (s, 2H, CH_2), 1.38 (s, 9H, ^tBu), 1.22 (s, 9H, ^tBu) м.д.

3-(2-амино-5-метилбензил)-4,6-ди-*трет*-бутилкатехол (0.20 г, 0.5 ммоль) растворили в диэтиловом эфире и интенсивно перемешивали в течение 1 часа с раствором KOH (0.002 моль) в H_2O (5 мл). Смесь экстрагировали, промыли водой и высушили над Na_2SO_4 . Продукт HAc^{Me} был выделен колоночной хроматографией (элюент – гексан) в виде желтого твердого вещества. Выход 0.15 г (96%). Синтез акридинола HAc^{Me} без выделения продукта конденсации дает выход 0.64 г (20%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$: С, 82.20; Н, 8.47; N, 4.36. Найдено (%) С, 82.25; Н, 8.50; N, 4.38. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3266 (ср), 1639 (ср), 1520 (с), 1396 (с), 1369 (с), 1352 (с), 1318 (сл), 1290 (ср), 1266 (ср), 1227 (с),

1195 (сл), 1177 (сл), 1165 (ср), 1140 (ср), 1096 (ср), 1037 (ср), 1029 (ср), 994 (ср), 952 (сл), 920 (с), 902 (ср), 885 (ср), 859 (сл), 819 (с), 801 (ср), 735 (с), 672 (ср), 645 (с), 633 (ср), 621 (ср), 563 (ср), 519 (сл), 505 (сл), 478 (ср), 466 (сл). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ =9.2-9.9 (s, 1H, OH), 9.21 (s, 1H, аром), 7.90-8.1 (s, 1H, аром), 7.80 (s, 1H, аром), 7.50-7.65 (m, 2H, аром), 2.58 (s, 3H, CH_3), 1.68 (s, 9H, ^tBu), 1.58 (s, 9H, ^tBu) м.д.

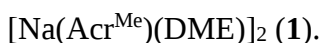
Синтез 1,3-ди-*трет*-бутил-7-бромакридин-4-ола (HAc^{Br}).

Акридинол HAc^{Br} был синтезирован тем же методом, который описан для HAc^{Me} из 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехина (2.66 г, 0.01 моль) и *n*-броманилина (1.72 г, 0.01 моль). Выход 1.32 г (34%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrNO}$: C, 65.29; H, 6.26; N, 3.63. Найдено (%) C, 65.35; H, 6.38; N, 3.50. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3323 (ср), 1628 (ср), 1609 (сл), 1572 (сл), 1557 (сл), 1513 (ср), 1418 (с), 1389 (с), 1363 (с), 1346 (с), 1287 (ср), 1273 (ср), 1262 (ср), 1229 (с), 1205 (с), 1156 (с), 1132 (ср), 1094 (ср), 1049 (ср), 1024 (сл), 991 (ср), 964 (сл), 950 (сл), 935 (сл), 917 (с), 891 (ср), 869 (сл), 855 (ср), 824 (с), 803 (ср), 733 (с), 697 (сл), 635 (с), 625 (с), 615 (с), 561 (ср), 541 (сл), 516 (сл), 499 (сл), 477 (ср). ^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3): δ = 9.39 (s, 1H, OH), 9.19 (s, 1H, аром), 8.23 (d, J = 2.0 Гц, 1H, аром), 8.05 (d, J = 9.1 Гц, 1H, аром), 7.78 (dd, J = 9.1 Гц, 2.0, 1H, аром), 7.60 (s, 1H, аром), 1.66 (s, 9H, ^tBu), 1.57 (s, 9H, ^tBu) м.д.

Синтез 8,10-ди-*трет*-бутилбензо[b][1,10]фенантролин-11-ола (Hbphen).

Hbphen был синтезирован тем же методом, который описан для HAc^{Me} из 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехина (2.66 г, 0.01 моль) и 8-аминохинолин (1.44 г, 0.01 моль). Выход 1.11 г (31%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 76.56; H, 7.50; N, 7.44. Найдено (%) C, 62.57; H, 7.05; N, 3.35. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3060–3540 (с), 1777 (сл), 1739 (сл), 1623 (ср), 1586 (ср), 1532 (ср), 1420 (с), 1380 (с), 1364 (с), 1337 (с), 1312 (ср), 1294 (ср), 1256 (ср), 1231 (с), 1215 (с), 1200 (с), 1173 (с), 1115 (ср), 1104 (ср), 1048 (ср), 1042 (сл), 1025 (сл), 971 (ср), 948 (ср), 915 (с), 878 (ср), 830 (ср), 818 (ср), 805 (ср), 790 (ср), 773 (ср), 714 (с), 670 (ср), 640 (ср), 632 (ср), 569 (ср), 513 (сл), 490 (сл), 457 (сл). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ =10.19 (s, 1H, OH), 9.08 (dd, 1H, J = 4.5, 1.3 Гц, аром), 8.16 (dd, 1H, J = 8.0, 1.3 Гц, аром), 7.85 (d, 1H, J = 9.0 Гц, аром), 7.71 (s, 1H, аром), 7.60 (dd, 1H, J = 8.0, 4.5 Гц, аром), 7.56 (d, 1H, J = 9.0 Гц, аром), 1.70 (s, 9H, ^tBu), 1.62 (s, 9H, ^tBu) м.д.

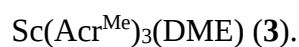
Синтез комплексов с оксиакридинатными лигандами.



Раствор HAc^{Me} (70 мг, 0.218 ммоль) в ДМЭ (10 мл) добавили к раствору $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (40 мг, 0.218 ммоль) в ДМЭ (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Раствор концентрировали до 2 мл. Кристаллы комплекса **1**, полученные при охлаждении сконцентрированного раствора до 5°C, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 72 мг (76 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6$ (867.14) С, 72.03; Н, 8.37; N, 3.23. Найдено (%) С, 72.07; Н, 8.30; N, 3.28. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 1705 (ср), 1790 (сл), 1628 (сл), 1568 (ср), 1546 (сл), 1507 (с), 1411 (с), 1363 (с), 1346 (с), 1303 (сл), 1283 (ср), 1249 (с), 1206 (ср), 1194 (ср), 1179 (ср), 1144 (ср), 1127 (сл), 1108 (сл), 1089 (с), 1024 (ср), 985 (ср), 932 (с), 913 (ср), 898 (ср), 884 (сл), 844 (с), 822 (с), 809 (с), 774(сл), 744 (ср), 685 (сл), 630 (сл), 562 (ср), 518 (сл), 506 (сл), 480 (сл). ^1H ЯМР (400 МГц, Pyr-d_5 , 25°C): δ =9.27 (s, 1H, аром), 8.62 (d, J = 8.8 Гц, 1H, аром), 8.03 (s, 1H, аром), 7.70 (s, 1H, аром), 7.25 (d, J = 8.4 Гц, 1H, аром), 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.01 (s, 9H, ^tBu), 1.83 (s, 9H, ^tBu) м.д.



Комплекс **2** был получен аналогично комплексу **1** из HAc^{Br} (118 мг, 0.305 ммоль) и $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (56 мг, 0.305 ммоль). Выход 114 мг (75 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6$ (996.87) С, 60.24; Н, 6.67; N, 2.81. Найдено (%) С, 60.26; Н, 6.71; N, 2.84. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 1608 (сл), 1566 (ср), 1541 (ср), 1496 (ср), 1431 (пл), 1408 (с), 1366 (с), 1347 (с), 1291 (сл), 1269 (сл), 1249 (ср), 1236 (ср), 1207 (ср), 1194 (сл), 1143 (сл), 1126 (сл), 1105 (ср), 1085 (с), 1051 (сл), 1026 (ср), 989 (ср), 938 (ср), 931 (ср), 890 (с), 861 (ср), 853 (пл), 833 (с), 819 (сл), 741 (с), 703 (сл), 632 (с), 563 (ср), 531 (сл), 515 (сл), 508 (сл), 493 (сл). ^1H ЯМР (400 МГц, Pyr-d_5 , 25°C): δ =9.27 (s, 1H, аром), 8.57 (s, 1H, аром), 8.30 (s, 1H, аром), 8.00 (s, 1H, аром), 7.24 (s, 1H, аром), 1.94 (s, 9H, ^tBu), 1.76 (s, 9H, ^tBu) м.д.



Раствор HAc^{Me} (77 мг, 0.239 ммоль) в ДМЭ (10 мл) добавили к раствору $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (42 мг, 0.079 ммоль) в ДМЭ (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Раствор концентрировали до 2 мл. Мелкокристаллический порошок комплекса **3**, полученный при охлаждении сконцентрированного раствора до 5°C, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 68 мг (78 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{70}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_5\text{Sc}$ (1096.45) С, 76.68; Н, 8.09; N, 3.83; Sc, 4.10. Найдено (%) С, 76.62; Н, 8.14; N, 3.78; Sc, 4.14. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 1634 (сл), 1578 (ср), 1551 (сл), 1510 (с), 1409 (с), 1365 (ср), 1348 (с), 1301 (сл), 1285 (ср), 1241 (ср), 1209 (ср), 1144 (ср), 1111 (ср), 1066 (ср), 1027 (сл), 991 (ср), 918 (ср), 901 (ср), 863 (сл), 821 (с),

805 (с), 750 (с), 688 (сл), 632 (сл), 618 (сл), 563 (сл), 525 (ср), 509 (сл), 480 (сл). ^1H ЯМР (400 МГц, Pyr-d_5 , 25°C): δ = 9.35 (s, 1H, аром), 8.16 (d, J = 9.1 Гц, 1H, аром), 7.78 (s, 1H, аром), 7.49 (s, 1H, аром), 7.31 (d, J = 8.9 Гц, 1H, аром), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.71 (s, 9H, ^tBu), 1.63 (s, 9H, ^tBu) м.д.

$\text{Sc}(\text{Acr}^{\text{Br}})_3(\text{DME})$ (**4**).

Комплекс **4** получен аналогично комплексу **23** из 86 мг (0.222 ммоль) HAcr^{Br} и 39 мг (0.074 ммоль) $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. Выход 74 мг (77 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{67}\text{H}_{79}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{Sc}$ (1291.05) С, 62.33; Н, 6.17; N, 3.25; Sc, 3.48. Найдено (%) С, 62.38; Н, 6.12; N, 3.29; Sc, 3.44. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 1614 (сл), 1578 (ср), 1552 (ср), 1506 (ср), 1436 (ср), 1405 (ср), 1343 (ср), 1311 (сл), 1282 (сл), 1244 (с), 1208 (ср), 1171 (сл), 1145 (ср), 1110 (ср), 1057 (сл), 1027 (сл), 993 (ср), 941 (сл), 925 (ср), 891 (с), 826 (ср), 802 (ср), 760 (с), 751 (с), 709 (сл), 637 (с), 618 (сл), 562 (сл), 537 (сл), 520 (сл), 481 (сл). ^1H ЯМР (400 МГц, Pyrid-d_5 , 25°C): δ = 9.35 (s, 1H, аром), 8.16 (d, J = 9.1 Гц, 1H, аром), 8.04 (s, 1H, аром), 7.82 (s, 1H, аром), 7.31 (dd, J = 8.7, 1.7 Гц, 1H, аром), 1.74 (s, 9H, ^tBu), 1.63 (s, 9H, ^tBu) м.д.

При перекристаллизации комплекса **4** из смеси растворителей ДМЭ-гексан в присутствии небольшого количества воды, были получены кристаллы комплекса $\text{Sc}_2(\text{Acr}^{\text{Br}})_4(\mu_2\text{-OH})_2 \times 5\text{DME}$ (**5**).

$\text{La}(\text{Acr}^{\text{Me}})_3(\text{DME})$ (**6**).

Раствор HAcr^{Me} (93 мг, 0.289 ммоль) в ДМЭ (10 мл) добавили к раствору $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (60 мг, 0.096 ммоль) в ДМЭ (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Раствор сконцентрировали до 1 мл и добавили к нему 5 мл гексана. Мелкокристаллический осадок **6**, полученный из смеси ДМЭ-гексан при охлаждении до 5°C , промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 79 мг (75%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{70}\text{H}_{88}\text{LaN}_3\text{O}_5$ (1190.40) С, 70.63; Н, 7.45; La, 11.67; N, 3.53. Найдено (%) С, 70.60; Н, 7.49; La, 11.60; N, 3.58. ^1H ЯМР (400 МГц, THF-d_8 , 25°C): δ = 8.97 (s, 1H, аром), 8.65 (d, J = 8.8 Гц, 1H, аром), 7.54 (s, 1H, аром), 7.49 (s, 1H, аром), 7.00 (d, J = 8.9 Гц, 1H, аром), 1.56 (s, 9H, ^tBu), 1.53 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 9H, ^tBu) м.д.

Комплексы **7-13** получены аналогично.

Синтез $\text{La}(\text{Acr}^{\text{Br}})_3(\text{DME})$ (**7**).

Комплекс **7** получен из 155 мг (0.401 ммоль) HAcr^{Br} и 83 мг (0.133 ммоль) $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. Выход 124 мг (72%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{67}\text{H}_{79}\text{Br}_3\text{LaN}_3\text{O}_5$ (1385.00) С, 58.10; Н, 5.75; La, 10.03; N, 3.03. Найдено (%) С, 58.09; Н, 5.72; La, 10.08; N, 3.08. ^1H ЯМР

(400 МГц, THF-d₈, 25°C): δ =8.98 (s, 1H, аром), 8.47 (d, J = 9.3 Гц, 1H, аром), 8.01 (d, J = 2.0 Гц, 1H, аром), 7.54 (s, 1H, аром), 7.07 (dd, J=9.0, 3.0, 2.1 Гц, 1H, аром), 1.55 (s, 9H, ^tBu), 1.38 (s, 9H, ^tBu) м.д.

Синтез Sm(Acr^{Me})₃(DME) (**8**).

Комплекс **8** получен из 122 мг (0.379 ммоль) HAc^{Me} и 80 мг (0.126 ммоль) Sm[N(SiMe₃)₂]₃. Выход 108 мг (71%). Рассчитано (%) для C₇₀H₈₈N₃O₅Sm (1201.85) C, 69.96; H, 7.38; N, 3.50; Sm, 12.51. Найдено (%) C, 69.99; H, 7.37; N, 3.49; Sm, 12.49.

Синтез Sm(Acr^{Br})₃(DME) (**9**).

Комплекс **9** получен из 169 мг (0.437 ммоль) HAc^{Br} и 92 мг (0.145 ммоль) Sm[N(SiMe₃)₂]₃. Выход 152 мг (75%). Рассчитано (%) для C₆₇H₇₉Br₃N₃O₅Sm (1396.46) C, 57.63; H, 5.70; N, 3.01; Sm, 10.77. Найдено (%) C, 57.58; H, 5.77; N, 3.06; Sm, 10.81.

Синтез Gd(Acr^{Me})₃(DME) (**10**).

Комплекс **10** получен из 98 мг (0.305 ммоль) HAc^{Me} и 65 мг (0.101 ммоль) Gd[N(SiMe₃)₂]₃. Выход 88 мг (72%). Рассчитано (%) для C₇₀H₈₈GdN₃O₅ (1208.74) C, 69.56; H, 7.34; Gd, 13.01; N, 3.48. Найдено (%) C, 69.53; H, 7.39; Gd, 13.05; N, 3.42.

Синтез Gd(Acr^{Br})₃(DME) (**11**).

Комплекс **11** получен из 101 мг (0.261 ммоль) HAc^{Br} и 56 мг (0.087 ммоль) Gd[N(SiMe₃)₂]₃. Выход 94 мг (77%). Рассчитано (%) для C₆₇H₇₉Br₃GdN₃O₅ (1403.35) C, 57.34; H, 5.67; Gd, 11.21; N, 2.99. Найдено (%) C, 57.30; H, 5.69; Gd, 11.25; N, 3.01.

Синтез Yb(Acr^{Me})₃(DME) (**12**).

Комплекс **12** получен из 62 мг (0.192 ммоль) HAc^{Me} и 42 мг (0.064 ммоль) Yb[N(SiMe₃)₂]₃. Выход 57 мг (73%). Рассчитано (%) для C₇₀H₈₈N₃O₅Yb (1224.54) C, 68.66; H, 7.24; N, 3.43; Yb, 14.13. Найдено (%) C, 68.67; H, 7.27; N, 3.47; Yb, 14.18.

Синтез Yb(Acr^{Br})₃(DME) (**13**).

Комплекс **13** получен из 120 мг (0.310 ммоль) HAc^{Br} и 68 мг (0.104 ммоль) Yb[N(SiMe₃)₂]₃. Выход 112 мг (76%). Рассчитано (%) для C₆₇H₇₉Br₃N₃O₅Yb (1419.15) C, 56.71; H, 5.61; N, 2.96; Yb, 12.19. Найдено (%) C, 56.77; H, 5.65; N, 2.97; Yb, 12.23.

ИК-спектры комплексов **6**, **8**, **10** и **12** идентичны спектру комплексу **3**.

ИК-спектры комплексов **7**, **9**, **11** и **13** идентичны спектру комплекса **4**.

Синтез комплексов с оксибензофенантролиновыми лигандами.

Синтез La(bphen)₃ (**14**).

Раствор La[N(SiMe₃)₂]₃ (50 мг, 0.081 ммоль) в ДМЭ (5 мл) добавили к раствору Hbphen (87 мг, 0.243 ммоль) в ДМЭ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Раствор сконцентрировали до 1 мл и добавили к нему 5 мл пентана. Кристаллы **14** коричневого цвета получены из смеси ДМЭ-пентан при охлаждении раствора до 5°C. Полученный продукт отделили от раствора декантацией, промыли холодным гексаном и высушили в вакууме. Выход 71 мг (72%). Рассчитано (%) для C₇₂H₇₅LaN₆O₃ (1211.34) C, 71.39; H, 6.24; La, 11.47; N, 6.94. Найдено (%) C, 71.42; H, 6.26; La, 11.34; N, 6.83. ИК (KBr, ν, см⁻¹): 1621 (сл), 1561 (с), 1528 (ср), 1446 (с), 1419 (с), 1389 (ср), 1363 (с), 1341 (с), 1307 (ср), 1261 (ср), 1241 (ср), 1207 (сл), 1196 (сл), 1163 (ср), 1143 (ср), 1125 (ср), 1110 (с), 1082 (ср), 1045 (ср), 1022 (ср), 974 (ср), 954 (сл), 942 (сл), 913 (ср), 880 (ср), 827 (с), 802 (с), 742 (с), 688 (ср), 645 (ср), 612 (сл), 601 (ср), 572 (сл), 540 (сл), 521 (ср). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ=9.21 (d, 2H, J = 23.8 Гц, аром), 8.65 (s, 1H, аром), 7.99 (d, 1H, J = 8.8 Гц, аром), 7.84 (s, 1H, аром), 7.66 (d, 2H, J = 9.0 Гц, аром), 1.71 (s, 9H, ^tBu), 1.63 (s, 9H, ^tBu) м.д.

Комплексы **15-18** получены аналогично **14**.

Синтез Sm(bphen)₃ (**15**).

Комплекс **15** получен из 53 мг (0.084 ммоль) Sm[N(SiMe₃)₂]₃ и 90 мг (0.252 ммоль) Hbphen. Выход 77 мг (75%). Рассчитано (%) для C₇₂H₇₅N₆O₃Sm (1222.79) C, 70.72; H, 6.18; N, 6.87; Sm, 12.30. Найдено (%) C, 70.75; H, 6.25; N, 6.99; Sm, 12.22.

Синтез Gd(bphen)₃ (**16**).

Комплекс **16** получен из 63 мг (0.099 ммоль) Gd[N(SiMe₃)₂]₃ и 106 мг (0.297 ммоль) Hbphen. Выход 89 мг (73%). Рассчитано (%) для C₇₂H₇₅GdN₆O₃ (1229.51) C, 70.33; H, 6.15; Gd, 12.79; N, 6.83. Найдено (%) C, 70.28; H, 6.20; Gd, 12.72; N, 6.87.

Синтез Er(bphen)₃ (**17**).

Комплекс **17** получен из 45 мг (0.069 ммоль) of Er[N(SiMe₃)₂]₃ and 74 мг (0.207 ммоль) Hbphen. Выход 57 мг (67%). Рассчитано (%) для C₇₂H₇₅ErN₆O₃ (1237.52) C, 69.76; H, 6.10; Er, 13.49; N, 6.78. Найдено (%) C, 69.77; H, 6.14; Er, 13.53 N, 6.84.

Синтез Yb(bphen)₃ (**18**).

Комплекс **18** получен из 58 мг (0.089 ммоль) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 96 мг (0.267 ммоль) Hbphen. Выход 83 мг (75%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{72}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_3\text{Yb}$ (1245.53) С, 69.43; Н, 6.07; N, 6.75; Yb, 13.89. Найдено (%) С, 69.47; Н, 6.09; N, 6.74; Yb, 13.95.

ИК-спектры комплексов **15–18** идентичны ИК-спектру комплекса **14**.

Синтез комплексов с оксибензохинолиновыми лигандами.

Синтез $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ (**19**).

Раствор $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (80 мг, 0.152 ммоль) в ДМЭ (5 мл) добавили к раствору HBQ (89 мг, 0.456 ммоль) в ДМЭ (10 мл). Через сутки из реакционного раствора выпали светло-желтые кристаллы комплекса **19**, которые отделили от раствора декантацией, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 69 мг (72%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{39}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sc}$ (627.6) С, 74.64; Н, 3.85; N, 6.70. Найдено (%) С, 74.62; Н, 3.79; N, 6.68. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3043 (сл), 1623 (сл), 1573 (с), 1493 (сл), 1429 (с), 1395 (с), 1333 (с), 1323 (с), 1284 (с), 1274 (ср), 1236 (сл), 1207 (сл), 1174 (сл), 1141 (ср), 1134(ср), 1089 (сл), 1080 (ср), 1029 (с), 1013 (сл), 971 (сл), 865 (сл), 829 (с), 818 (с), 780 (сл), 759 (ср), 699 (с), 681 (сл), 643 (ср), 620 (с), 573 (сл), 552 (ср), 539 (сл), 514 (сл).

Комплексы **21-23, 25-28, 30** получены аналогично.

Синтез $[\text{Y}(\text{BQ})_3]_2$ (**20**).

Раствор YSr_3 (54 мг, 0.190 ммоль) в ДМЭ (5 мл) добавили к раствору HBQ (111 мг, 0.570 ммоль) в ДМЭ (10 мл). Через сутки из реакционного раствора выпали желтые кристаллы комплекса **20**, которые отделили от раствора декантацией, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 97 мг (76%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{Y}_2$ (1343.0) С, 69.75; Н, 3.60; N, 6.26; Y, 13.24. Найдено (%) С, 69.68; Н, 3.56; N, 6.22; Y, 12.94. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3046 (сл), 1623 (сл), 1573 (с), 1494 (сл), 1435 (с), 1420 (с), 1397 (с), 1348 (с), 1313 (сл), 1290 (ср), 1271 (ср), 1233 (сл), 1207 (сл), 1141 (сл), 1131 (сл), 1088 (ср), 1078 (ср), 1025 (ср), 1012 (сл), 953 (сл), 862 (сл), 826 (с), 768 (сл), 694 (с), 685 (сл), 646 (ср), 604 (ср), 590 (сл), 553 (ср), 535 (сл), 513 (сл).

Комплексы **24, 29, 31** получены аналогично.

Синтез $[\text{Ce}(\text{BQ})_3]_2$ (**21**).

Комплекс **21** получен из 67 мг (0.108 ммоль) $\text{Ce}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 63 мг (0.324 ммоль) HBQ. Выход 61 мг (78 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Ce}_2\text{N}_6\text{O}_6$ (1445.52) С, 64.81; Н, 3.35; N, 5.81. Найдено (%) С, 64.75; Н, 3.15; N, 5.77. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3043 (сл), 1621 (ср), 1571

(с), 1511 (сл), 1494 (сл), 1428 (с), 1418 (с), 1395 (ср), 1343 (с), 1311 (сл), 1286 (с), 1270 (с), 1234 (сл), 1208 (сл), 1173 (сл), 1140 (ср), 1131 (ср), 1086 (ср), 1076 (ср), 1023 (ср), 1010 (ср), 955 (сл), 859 (сл), 826 (с), 816 (ср), 771 (сл), 753 (сл), 691 (с), 681 (ср), 661 (ср), 643 (ср), 588 (ср), 551 (ср), 532 (сл), 509 (сл), 479 (сл).

Синтез $[\text{Pr}(\text{BQ})_3]_2$ (**22**).

Комплекс **22** получен из 75 мг (0.121 ммоль) $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 71 мг (0.362 ммоль) HBQ. Выход 66 мг (75 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pr}_2$ (1447.18) С, 64.73; Н, 3.34; N, 5.81; Pr, 19.47. Найдено (%) С, 64.81; Н, 3.17; N, 5.78; Pr, 19.15

Синтез $[\text{Nd}(\text{BQ})_3]_2$ (**23**).

Комплекс **23** получен из 59 мг (0.095 ммоль) $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 55 мг (0.282 ммоль) HBQ. Выход 56 мг (73 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{Nd}_2\text{O}_6$ (1453.8) С, 64.44; Н, 3.33; N, 5.78; Nd, 19.84. Найдено (%) С, 64.52; Н, 3.28; N, 5.73; Nd, 19.79.

Синтез $[\text{Sm}(\text{BQ})_3]_2$ (**24**).

Комплекс **24** получен из 65 мг (0.188 ммоль) SmCr_3 и 110 мг (0.564 ммоль) HBQ. Выход 118 мг (76 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{Sm}_2$ (1466.0) С, 63.91; Н, 3.30; N, 5.73; Sm, 20.51. Найдено (%) С, 64.01; Н, 3.37; N, 5.75; Sm, 20.47.

Синтез $[\text{Eu}(\text{BQ})_3]_2$ (**25**).

Комплекс **25** получен из 108 мг (0.171 ммоль) $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 99 мг (0.512 ммоль) HBQ. Выход 106 мг (75 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_6$ (1469.2) С, 63.77; Н, 3.29; Eu, 20.69; N, 5.72. Найдено (%) С, 63.89; Н, 3.32; Eu, 20.77; N, 5.76.

Синтез $[\text{Gd}(\text{BQ})_3]_2$ (**26**).

Комплекс **26** получен из 72 мг (0.113 ммоль) $\text{Gd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 66 мг (0.338 ммоль) HBQ. Выход 68.6 мг (73 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Gd}_2\text{N}_6\text{O}_6$ (1479.8) С, 63.31; Н, 3.27; Gd, 21.25; N, 5.68. Найдено (%) С, 63.26; Н, 3.33; Gd, 21.18; N, 5.72.

Синтез $[\text{Tb}(\text{BQ})_3]_2$ (**27**).

Комплекс **27** получен из 48 мг (0.075 ммоль) $\text{Tb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 44 мг (0.225 ммоль) HBQ. Выход 46.9 мг (75 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{Tb}_2$ (1483.2) С, 63.17; Н, 3.26; N, 5.67; Tb, 21.43. Найдено (%) С, 63.10; Н, 3.22; N, 5.65; Tb, 21.51.

Синтез $[\text{Ho}(\text{BQ})_3]_2$ (**28**).

Комплекс **28** получен из 21 мг (0.033 ммоль) $\text{Ho}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 19 мг (0.097 ммоль) HBQ. Выход 20 мг (76 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Ho}_2\text{N}_6\text{O}_6$ (1495.2) С, 62.66; Н, 3.24; Ho, 22.06; N, 5.62. Найдено (%) С, 62.65; Н, 3.29; Ho, 21.99; N, 5.62.

Синтез $[\text{Er}(\text{BQ})_3]_2$ (**29**).

Комплекс **29** получен из 60 мг (0.166 ммоль) ErCr_3 и 97 мг (0.497 ммоль) HBQ. Выход 105 мг (76 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{Er}_2\text{N}_6\text{O}_6$ (1499.8) С, 62.47; Н, 3.23; Er, 22.30; N, 5.60. Найдено (%) С, 62.48; Н, 3.28; Er, 22.36; N, 5.66.

Синтез $[\text{Tm}(\text{BQ})_3]_2$ (**30**).

Комплекс **30** получен из 97 мг (0.149 ммоль) $\text{Tm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ и 87 мг (0.448 ммоль) HBQ. Выход 93 мг (74 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{Tm}_2$ (1503.2) С, 62.33; Н, 3.22; N, 5.59; Tm, 22.48. Найдено (%) С, 62.36; Н, 3.27; N, 5.65; Tm, 22.53.

Синтез $[\text{Yb}(\text{BQ})_3]_2$ (**31**).

Комплекс **31** получен из 72 мг (0.195 ммоль) YbCr_3 и 114 мг (0.585 ммоль) HBQ. Выход 110 мг (75 %). Рассчитано (%) для $\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{Yb}_2$ (1511.4) С, 61.99; Н, 3.20; N, 5.56; Yb, 22.90. Найдено (%) С, 62.03; Н, 3.22; N, 5.55; Yb, 22.96.

ИК-спектры комплексов **22-31** идентичны спектрам комплексов **19-21**.

Синтез $\text{NaSc}(\text{BQ})_4$ (**32**).

Раствор ScCr_3 (39 мг, 0.163 ммоль) и NaCr (14 мг, 0.163 ммоль) в ДМЭ (5 мл) добавили к раствору HBQ (127 мг, 0.650 ммоль) в ДМЭ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Растворитель отделили декантацией от образовавшегося мелкокристаллического осадка **32**. Мелкокристаллический осадок промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 99 мг (72%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{NaO}_4\text{Sc}$ (844.8) С, 73.93; Н, 3.82; N, 6.63. Найдено (%) С, 74.04; Н, 3.88; N, 6.70. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3041 (сл), 1623 (ср), 1572 (с), 1519 (сл), 1494 (сл), 1436 (с), 1347 (ср), 1338 (ср), 1328 (сл), 1311 (сл), 1291 (ср), 1268 (ср), 1234 (сл), 1204 (сл), 1142 (ср), 1131 (ср), 1088 (ср), 1078 (ср), 1027 (с), 1013 (ср), 972 (сл), 956 (сл), 943 (сл), 867 (сл), 829 (с), 820 (с), 781 (ср), 760 (ср), 699 (с), 644 (ср), 604 (сл), 577 (сл), 553 (ср), 538 (сл), 515 (сл).

Синтез $[\text{Na}(\text{BQ})(\text{DME})]_2$ (**33**).

Раствор NaCr (49 мг, 0.557 ммоль) в ДМЭ (5 мл) добавили к раствору HBQ (109 мг, 0.557 ммоль) в ДМЭ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Раствор сконцентрировали до 2 мл и медленно добавили к нему гексан (1 мл). Образовавшийся мелкокристаллический осадок **33** отделили от раствора декантацией, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 121 мг (71%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6$ (614.62) С, 66.44; Н, 5.90; N, 4.56. Найдено (%) С, 66.50; Н, 5.88; N, 4.52. ИК (KBr , ν , cm^{-1}): 3040 (сл), 1622 (сл), 1597 (сл), 1564 (с), 1558 (с), 1532 (сл), 1514 (сл), 1490 (сл), 1434 (с), 1414 (ср), 1387 (ср), 1352 (ср), 1338 (сл), 1322 (сл), 1273 (ср), 1247 (сл), 1221 (сл), 1205 (сл), 1194 (сл), 1183 (сл), 1170 (сл), 1140 (ср), 1126 (ср), 1085 (ср), 1075 (ср), 1035 (сл), 1022 (ср), 1002 (сл), 982 (сл), 864 (сл), 853 (сл), 830 (с), 809 (сл), 780 (сл), 757 (сл), 677 (сл), 650 (сл), 576 (сл), 548 (сл), 511 (сл), 499 (сл), 482 (сл). ^1H ЯМР (300 МГц, THF-d_8): δ =8.64 (s, 1H, аром), 7.86 (d, J = 7.1 Гц, 1H, аром), 7.59 (d, J = 8.3 Гц, 1H, аром), 7.33 (d, J = 8.4 Гц, 1H, аром), 7.27 (t, J = 7.5 Гц, 1H, аром), 7.00 (d, J = 7.6 Гц, 1H, аром), 6.87 (s, 1H, аром), 6.78 (d, J = 6.6 Гц, 1H, аром) м.д.

Синтез $\text{La}(\text{BQ})_2(\text{Cr})(\text{DME})$ (**34**).

Раствор HBQ (74 мг, 0.379 ммоль) в ДМЭ (10 мл) добавили к раствору LaCr_3 (63 мг, 0.189 ммоль) в ДМЭ (5 мл). Через сутки из реакционной смеси выпали кристаллы **34** желтого цвета. Полученный продукт отделили от раствора декантацией, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 107 мг (83%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{LaN}_2\text{O}_4$ (682.52) С, 61.59; Н, 4.58; La, 20.35; N, 4.10. Найдено (%) С, 61.62; Н, 4.60; La, 20.22; N, 3.99. ИК (KBr , ν , cm^{-1}): 3047 (сл), 1907 (сл), 1622 (сл), 1595 (сл), 1567 (ср), 1547 (сл), 1519 (сл), 1493 (ср), 1431 (ср), 1418 (ср), 1394 (сл), 1344 (ср), 1326 (сл), 1284 (ср), 1246 (сл), 1233 (ср), 1205 (сл), 1189 (ср), 1174 (сл), 1145 (ср), 1129 (сл), 1114 (сл), 1106 (сл), 1084 (ср), 1061 (ср), 1027 (ср), 1011 (ср), 988 (сл), 864 (с), 836 (с), 817 (ср), 790 (сл), 762 (с), 724 (с), 688 (с), 683 (сл), 647 (сл), 600 (с), 551 (ср), 533 (сл), 518 (ср).

Комплексы **35–37** получены аналогично.

Синтез $\text{Nd}(\text{BQ})_2(\text{Cr})(\text{DME})$ (**35**).

Комплекс **35** получен из 58 мг (0.171 ммоль) NdCr_3 и 67 мг (0.342 ммоль) HBQ . Выход 97 мг (82%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{NdO}_4$ (687.89) С, 61.11; Н, 4.54; N, 4.07; Nd, 20.97. Найдено (%) С, 61.07; Н, 4.50; N, 3.99; Nd, 21.05.

Синтез $\text{Sm}(\text{BQ})_2(\text{Cr})(\text{DME})$ (**36**).

Комплекс **36** получен из 83 мг (0.240 ммоль) SmCr_3 и 94 мг (0.480 ммоль) HBQ. Выход 122 мг (73%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sm}$ (694.00) C, 60.57; H, 4.50; N, 4.04; Sm, 21.67. Найдено (%) C, 60.52; H, 3.53; N, 3.98; Sm, 21.65.

Синтез $\text{Gd}(\text{BQ})_2(\text{Cr})(\text{DME})$ (**37**).

Комплекс **37** получен из 108 мг (0.308 ммоль) GdCr_3 и 120 мг (0.615 ммоль) HBQ. Выход 155 мг (72%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{GdN}_2\text{O}_4$ (700.94) C, 59.98; H, 4.46; Gd, 22.44; N, 4.00. Найдено (%) C, 59.93; H, 4.39; Gd, 22.38; N, 3.92.

ИК-спектры комплексов **35–37** идентичны спектру комплекса **34**.

Синтез $\text{Yb}(\text{BQ})(\text{Cr})_2(\text{DME})$ (**38**).

Раствор HBQ (106 мг, 0,543 ммоль) в ДМЭ (10 мл) добавили к раствору YbCr_3 (100 мг, 0,272 ммоль) в ДМЭ (5 мл). В течение суток из реакционной смеси выпали кристаллы желтого цвета, которые отделили декантацией. Кристаллы промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме, получив 40 мг (61%) комплекса **31**.

После отделения кристаллов из оставшейся реакционной смеси были полностью удалены летучие продукты (CrH) и растворитель. Полученный некристаллический продукт **38** оранжевого цвета промыли пентаном и высушили в вакууме. Выход 43 мг (84%). Рассчитано (%) для $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{Yb}$ (587.6) C, 55.19; H, 4.80; N, 2.38; Yb, 29.45. Найдено (%) C, 55.22; H, 4.87; N, 2.32; Yb, 29.50. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3046 (сл), 1626 (сл), 1575 (с), 1519 (сл), 1494 (сл), 1433 (с), 1392 (ср), 1341 (ср), 1285 (ср), 1273 (пл), 1235 (сл), 1205 (сл), 1174 (сл), 1143 (ср), 1132 (сл), 1106 (сл), 1080 (сл), 1030 (ср), 1011 (с), 943 (сл), 891 (сл), 864 (сл), 833 (с), 818 (сл), 778 (с), 700 (ср), 664 (сл), 645 (сл), 613 (ср), 551 (сл), 531 (сл), 506 (сл).

Синтез комплексов с периленом.

Синтез $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2 \cdot \text{Per}$ (**40**).

К смеси порошков перилена (0.0273 г, 0.11 ммоль) и DyI_2 (0.090 г, 0.26 ммоль) наконденсировали ДМЭ (15 мл). При непрерывном перемешивании и нагревании реакционной смеси от -45 до -10°C раствор постепенно приобрел фиолетово-бордовый цвет. После выдерживания в течение 2 ч при -10°C выпал светло-серый осадок $\text{DyI}_3(\text{DME})_3$. Раствор слили с осадка, который промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Выход 70 мг (89%). Раствор сконцентрировали до половины объема. При охлаждении до -20°C выпало небольшое количество кристаллов, пригодных для РСА.

Кристаллы отделили декантацией, промыли холодным ДМЭ и высушили в вакууме. Из раствора полностью удалили растворитель, оставшееся темно-бордовое твердое вещество промыли холодным ДМЭ и высушили. Выход 67 мг (63%). Рассчитано (%) для $C_{48}H_{44}O_4IDy$ (973.4) Dy 16.68; I, 13.03. Найдено (%) Dy, 16.37; I, 13.61. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 1282 (ср), 1249 (сл), 1237 (ср), 1206 (сл), 1187 (ср), 1153 (сл), 1111 (ср), 1083 (ср), 1068 (с), 1023 (с), 969 (ср), 850 (с), 826 (с), 809 (с), 572 (сл), 556 (ср), 462 (ср).

Из-за крайней неустойчивости полученных соединений **39-42** на воздухе данные элементного C,H-анализа оказались плохо воспроизводимыми.

Синтез $NdI(Per)(DME)_2 \cdot Per$ (**39**)

Комплекс **39** получен аналогично **40** из 34 мг (0.13 ммоль) перилена и 107 мг (0.27 ммоль) NdI_2 . Выход 76 мг (61%). Рассчитано (%) для $C_{48}H_{44}O_4INd$ (955.1) Nd, 15.09; I, 13.27. Найдено (%) Nd, 15.34; I, 13.55.

ИК-спектр комплекса **39** аналогичен спектру соединения **40**.

Синтез $K(Per)(DME)_4$ (**41**)

Перилен (50 мг, 0.198 ммоль) и металлический калий (7.7 мг, 0.198 ммоль) перемешивали в ДМЭ (3 мл) при комнатной температуре до полного исчезновения металла. Фиолетовые кристаллы комплекса **41** в форме иголок выпали из синего раствора при охлаждении до 5°C. Выход 110 мг (85 %). ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3048 (сл), 1923 (сл), 1856 (сл), 1783 (сл), 1740 (сл), 1690 (сл), 1660 (сл), 1634 (сл), 1605 (сл), 1591 (сл), 1565 (сл), 1536 (сл), 1493 (сл), 1408 (сл), 1331 (ср), 1280 (ср), 1244 (сл), 1214 (сл), 1191 (ср), 1127 (ср), 1114 (ср), 1083 (ср), 1021 (ср), 980 (сл), 854 (ср), 810 (с), 790 (ср), 765 (с), 751 (ср), 742 (ср), 569 (сл), 544 (ср), 488 (сл), 456 (ср). Рассчитано (%) для $C_{36}H_{52}KO_8$ (651.90) C, 66.33; H, 8.04; K, 6.00; O, 19.63. Найдено (%) C, 66.28; K, 6.09.

Синтез $SmI(Per)(THF)_4$ (**42**).

Раствор $K(Per)(THF)_4$ (100 мг, 0.173 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляли к раствору $SmI_2(THF)_3$ (107 мг, 0.173 ммоль) в ТГФ (3 мл) при -30°C при непрерывном перемешивании. После выдерживания реакционной смеси при -16°C в течение суток образовался белый осадок йодида калия. Раствор отделили от осадка декантацией и сконцентрировали до 3 мл. При выдерживании раствора при -20°C образовалось небольшое количество синих кристаллов, пригодных для РСА, которые отделили декантацией, промыли холодным ТГФ и высушили в вакууме. Выход кристаллов 10 мг

(7%). Из оставшегося маточного раствора удалили растворитель, полученный мелкокристаллический осадок промыли холодным ТГФ и высушили в вакууме. Выход 75 мг (53%). ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3048 (сл), 1923 (сл), 1866 (сл), 1785 (сл), 1605 (сл), 1590 (сл), 1565 (сл), 1494 (сл), 1344 (сл), 1281 (сл), 1260 (сл), 1214 (сл), 1185 (сл), 1074 (сл), 1019 (с), 966 (сл), 917 (сл), 869 (с), 811 (с), 765 (с), 672 (сл), 583 (сл), 561 (сл), 541 (ср), 497 (ср), 487 (ср), 462 (сл). Рассчитано (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{IO}_4\text{Sm}$ (818.01) С, 52.86; Н, 5.42; I, 15.51; О, 7.82; Sm, 18.38. Найдено (%) С, 52.81; I, 15.46; Sm, 18.34.

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 $\text{Gd}(\text{BQ})_2\text{Cp}(\text{DME}) - 18\,800\text{ см}^{-1}$.
5. Пр 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+} .

Результаты исследований Поляковой С.К. по теме диссертации опубликованы в статьях [270-271].

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 1-naph** – нафталин-1-карбоновая кислота
- 1-Hdnm** – 1,3-ди(нафталин-1-ил)пропан-1,3-дион
- 2-naph** – нафталин-2-карбоновая кислота
- 2-Hatfb** – 1-(антрацен-2-ил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандион
- 2-Hdnm** – 1,3-ди(нафталин-2-ил)пропан-1,3-дион
- 26DCzPPy** – 2,6-бис(3-(карбазол-9-ил)фенил)пиридин
- 8-HQ** – 8-гидроксихинолин
- 9-Hant** – антрацен-9-карбоновая кислота
- 9-Hatfb** – 1-(антрацен-9-ил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандион
- CN-PPP** – поли[2-(6'-циано-6'-метилгептилокси)-1,4-фенилен]
- bath** – 4,7-дифенил-1,10-фенантролин
- bipy** – 2,2'-бипиридин
- BPy-TP2** – 2,7-бис(2,2'-бипиридин-5-ил)трифенилен
- bpe** – 1,2-бис(4-пиридил)этилен
- DPEPO** – бис(2-(дифенилфосфино)фенил)эфир-оксид
- dpq** – дипиридо[3,2-d:2',3'-f]хиноксалин
- bpyr** – 2,2'-бипиримидин
- ESIPT** – внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии
- HAc^{Me}** – 1,3-ди-*трет*-бутил-7-метилакридин-4-ол
- HAc^{Br}** – 1,3-ди-*трет*-бутил-7-бромакридин-4-ол
- Hbphen** – 8,10-ди-*трет*-бутилбензо[b][1,10]фенантролин-11-ол
- HBQ** – бензо[h]хинолин-10-ол
- Hhfnh** – 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(нафталин-2-ил)гексан-1,3-дион
- Hnbm** – 1-(нафталин-2-ил)-3-фенилпропан-1,3-дионом

Hpfnd – 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-пентадекафтор-1-(нафталин-2-ил)декан-1,3-дион

Hpfnd – 4,4,5,5,5-пентафтор-1-(нафталин-2-ил)пентан-1,3-дион

Htfnb – 4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дион

H₃thqtcn – 1,4,7-трис-[2-(8-гидроксихинолинил)метил]-1,4,7-триазациклононан

ISC – интеркомбинационная конверсия

ILCT –перенос заряда лиганд-лиганд

ITO – оксид индия-олова

LMCT –перенос заряда лиганд-металл

OLED – органический светоизлучающий диод

OPV – органическая фотовольтаическая ячейка

o-tolDAB – N,N'-ди-о-тилил-1,4-диаза-1,3-бутадиен

Per – перилен

phen – 1,10-фенантролин

phendio – 1,10-фенантролин-5,6-дион

PVK – поли(N-винилкарбазол)

ptca – перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота

ptcda – ангидрид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты

p-tolDAB – N,N'-ди-п-тилил-1,4-диаза-1,3-бутадиен

SFXPO – 4',5'-бис-(дифенилфосфино)-спиро[флуорен-9,9'-ксантен]

T2T – 2,4,6-трис(бифенил-3-ил)-1,3,5-триазин

TAPC – ди-[4-(N,N-ди-толил-амино)-фенил]циклогексан

TAZ – 3-(4-бифенил)-4-фенил-5-трет-бутилфенил-1,2,4-триазол

Tm₃PyP26PyB – 1,3,5-трис(6-(3-(пиридин-3-ил)фенил)пиридин-2-ил)бензол

TPBI – 1,3,5-трис(2-N-фенилбензимидазолил)бензол

TPD – N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидин

tpy – 2,2':6,2'-терпиридин

topo – триоктилфосфиноксид

tren-1,2-hopo – трис[(1-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидропиридин-6-карбоксамидо)этил]амин

PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат)

CBP – 4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифенил

PBD – 2-(трет-бутил-фенил)-5-бифенилил-1,3,4-оксадиазол

HAT-CN – 1,4,5,8,9,11-гексаазатрифениленгексакарбонитрил

ИЖ – ионная жидкость

РЗМ – редкоземельные металлы

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТБАП – тетра-н-бутиламмоний перхлорат

ТГА – термогравиметрический анализ

ФЛ – фотолюминесценция

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЦД – циклодекстрин

ЭЛ – электролюминесценция

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Solovev, 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.
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.
8. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 2005. – V. 35. – P. 107-272.
9. Dalal, A. Luminous lanthanide diketonates: Review on synthesis and optoelectronic characterizations / A. Dalal, K. Nehra, A. Hooda, D. Singh, P. Kumar, S. Kumar, R. S. Malik, B. Rath // *Inorg. Chim. Acta.* – 2023. – V. 550. – P. 121406.
10. Janicki, R. Carboxylates of rare earth elements / R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 340. – P. 98-133.
11. Utochnikova, V. V. Photoluminescence of lanthanide aromatic carboxylates / V. V. Utochnikova, N. P. Kuzmina // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 42. – P. 640-656.

12. Shigematsu, T. Spectrofluorimetric determination of europium and samarium as their 2-naphthoyltrifluoroacetone – trioctylphosphine oxide complexes / T. Shigematsu, M. Matsui, R. Wake // *Anal. Chim. Acta* – 1969. – V. 46. – P. 101-106.
13. Fernandes, J. A. Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines / J. A. Fernandes, R. A. S. Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves // *J. Lumin.* – 2005. – V. 113. – P. 50-63.
14. Fernandes, J. A. Spectroscopic studies of europium(III) and gadolinium(III) tris- β -diketonate complexes with diazabutadiene ligands / J. A. Fernandes, R. A. S. Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004 – P. 3913-3919.
15. Carlos, L. D. Highly luminescent europium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and dimethyl sulphoxide / L. D. Carlos, C. de Mello Donega, R. Q. Albuquerque, S. Alves Junior, J. F. S. Menezes, O. L. Malta // *Mol. Phys.* – 2003. – V. 101. – P. 1037-1045.
16. Fernandes, J. A. β -Cyclodextrin inclusion of europium(III) tris(β -diketonate)-bipyridine / J. A. Fernandes, S. S. Braga, M. Pillinger, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves // *Polyhedron*. – 2006. – V. 25. – P. 1471-1476.
17. Shen, F. Synthesis and structural investigation of lanthanide organometallics involving cyclopentadienyl and 2-naphthoyltrifluoroacetone chelate ligands / F. Shen, J. Hu, M. Xie, S. Wang, X. Huang // *J. Organomet. Chem.* – 1995. – V. 485. – P. C6-C9.
18. Shen, F. Synthesis and structural study of cyclopentadienyl lanthanide derivatives containing the 2-naphthoyltrifluoroacetone ligand / F. Shen, M. Xie, J. Hu, S. Wang // *Polyhedron*. – 1996. – V. 15. – P. 1151-1155.
19. Mautner, F. A. Synthesis and characterization of lanthanum(III) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(naphthalen-2-yl)butane-1,3-dione / F. A. Mautner, F. Bierbaumer, M. Gyurkac, R. C. Fischer, A. Torvisco, S. S. Massoud, R. Vicente // *Polyhedron*. – 2020. – V. 179. – P. 114384.
20. Mautner, F. A. Magnetic and luminescence properties of 8-coordinate holmium(III) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-phenyl- and 1-(naphthalen-2-yl)-1,3-butanediones / F. A. Mautner, F. Bierbaumer, R. Vicente, S. Speed, À. Tubau, M. Font-Bardía, R. C. Fischer, S. S. Massoud // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – P. 1129.

21. Mautner, F. A. Structural characterization, magnetic and luminescent properties of praseodymium(III)-4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)butane-1,3-dionato complexes / F. A. Mautner, F. Bierbaumer, R. C. Fischer, R. Vicente, À. Tubau, A. Ferran, S. S. Massoud // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – P. 179.
22. Yu, J. Synthesis, structure and luminescent properties of a new praseodymium(III) complex with β -diketone / J. Yu, H. Zhang, L. Fu, R. Deng, L. Zhou, H. Li, F. Liu, H. Fu // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – V. 6. – P. 852-854.
23. Trieu, T.-N. Novel lanthanide(III) ternary complexes with naphthoyltrifluoroacetone: a synthetic and spectroscopic study / T.-N. Trieu, T.-H. Dinh, H.-H. Nguyen, U. Abram, M.-H. Nguyen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2015. – V. 641. – P. 1934–1940.
24. Metlin, M. T. Bright Yb^{3+} complexes for efficient pure near-infrared OLEDs / M. T. Metlin, D. O. Goryachii, D. F. Aminev, N. P. Datskevich, V. M. Korshunov, D. A. Metlina, A. A. Pavlov, L. V. Mikhalechenko, M. A. Kiskin, V. V. Garaeva, I. V. Taydakov // *Dyes Pigm.* – 2021. – V. 195. – P. 109701.
25. Hu, L. Synthesis and near-infrared luminescence properties of ternary Nd(III) complexes-optical materials / L. Hu, J. Zhang, Q. Yin, P. Li, K. Du // *Opt. Commun.* – 2014. – V. 324. – P. 26-29.
26. Dang, S. NIR-luminescence from ternary lanthanide [Ho^{III} , Pr^{III} and Tm^{III}] complexes with 1-(2-naphthyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionate / S. Dang, J. Yu, X. Wang, L. Sun, R. Deng, J. Feng, W. Fan, H. Zhang // *J. Lumin.* – 2011. – V. 131. – P. 1857–1863.
27. Dang, S. A study on the NIR-luminescence emitted from ternary lanthanide [$\text{Er}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ and $\text{Yb}(\text{III})$] complexes containing fluorinated-ligand and 4,5-diazafluoren-9-one / S. Dang, J.-B. Yu, X.-F. Wang, Z.-Y. Guo, L.-N. Sun, R.-P. Deng, J. Feng, W.-Q. Fan, H.-J. Zhang // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2010. – V. 214. – P. 152–160.
28. Wu, J. Synthesis and photoluminescent properties of series ternary lanthanide ($\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and carbazole-functionalized ligand / J. Wu, H.-Y. Li, Q.-L. Xu, Y.-C. Zhu, Y.-M. Tao, H.-R. Li, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, X.-Z. You // *Inorg. Chim. Acta*. – 2010. – V. 363. – P. 2394–2400.
29. Nehra, K. Spectroscopic and optical investigation of 1,10-phenanthroline based Tb(III) β -diketonate complexes / K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Singh, D. Singh, S. Kumar // *Inorg. Chim. Acta*. – 2022. – V. 536. – P. 120860.

30. Nehra, K. Influence of coordinating environment on photophysical properties of UV excited sharp red emitting material: Judd Ofelt analysis / K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, D. Singh, S. Kumar, R. S. Malik, P. Kumar // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2022. – V. 430. – P. 113999.

31. Nehra, K. Exploration of newly synthesized red luminescent material of samarium for display applications / K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, D. Singh, S. Kumar // *Inorg. Chem. Commun.* – 2022. – V. 139. – P. 109361.

32. Dalal, A. Fluorinated β -diketone-based Sm(III) complexes: spectroscopic and optoelectronic characteristics / A. Dalal, K. Nehra, A. Hooda, D. Singh, J. Dhankhar, S. Kumar // *Luminescence.* – 2022. – V. 37. – P. 1328–1334.

33. Vicente, R. Slow magnetic relaxation and luminescence properties in neodymium(III)-4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)butane-1,3-dionato complexes incorporating bipyridyl ligands / R. Vicente, À. Tubau, S. Speed, F. A. Mautner, F. Bierbaumer, R. C. Fischer, S. S. Massoud // *New J. Chem.* – 2021. – V. 45. – P. 14713-14723.

34. Martín-Ramos, P. Structure and NIR-luminescence of ytterbium(III) beta-diketonate complexes with 5-nitro-1,10-phenanthroline ancillary ligand: assessment of chain length and fluorination impact / P. Martín-Ramos, P. S. P. Silva, V. Lavín, I. R. Martín, F. Lahoz, P. Chamorro-Posada, M. R. Silva, J. Martín-Gil // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 13516-13526.

35. Dearie, C. M. Crystal structure of a luminescent europium(III) complex: probing the active species in dissociation-enhanced lanthanide fluoroimmunoassay / C. M. Dearie, R. M. Dyson, T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, G. A. Tannock // *Aust. J. Chem.* – 1993. – V. 46. – P. 577-582.

36. Sato, S. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates / S. Sato, M. Wada // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 43. – P. 1955–1962.

37. Martín-Ramos, P. Charge transport and sensitized 1.5 μm electroluminescence properties of full solution-processed NIR-OLED based on novel Er(III) fluorinated β -diketonate ternary complex / P. Martín-Ramos, C. Coya, Á. L. Álvarez, M. R. Silva, C. Zaldo, J. A. Paixão, P. Chamorro-Posada, J. Martín-Gil // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – V. 117. – P. 10020–10030.

38. Pietraszkiewicz, M. Highly photo-, and electroluminescent 1,3-diketonate Eu(III) complexes with spiro-fluorene-xanthphos dioxide ligand. synthesis and properties / M.

Pietraszkiewicz, M. Maciejczyk, I. D. W. Samuel, S. Zhang // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – P. 8028-8032.

39. Khan, M. S. Bright and efficient red emitting electroluminescent devices fabricated from ternary europium complexes / M. S. Khan, R. Ilmi, W. Sun, J. D. L. Dutra, W. F. Oliveira, L. Zhou, W.-Y. Wong, P. R. Raithby // *J. Mater. Chem. C* – 2020. – V. 8. – P. 5600-5613.

40. Taydakov, I. V. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketonates bearing pyrazole moiety / I. V. Taydakov, A. A. Akkuzina, R. I. Avetisov, A. V. Khomyakov, R. R. Saifutytarov, I. Ch. Avetissov // *J. Lumin.* – 2016. – V. 177. – P. 31–39.

41. Dasari, S. Dual-sensitized luminescent europium(III) and terbium(III) complexes as bioimaging and light-responsive therapeutic agents / S. Dasari, S. Singh, S. Sivakumar, A. K. Patra // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – P. 17387–17396.

42. Zhang, J. Light-controlled efficient photoluminescence based on an europium β -diketonate complex with single-crystal-to-single-crystal [2+2] cycloaddition / J. Zhang, J. Li, X. Feng, M. Kong, Z.-B. Hu, Y.-X. Zheng, Y. Song // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – P. 12873-12876.

43. Feng, J. Near-infrared luminescent mesoporous MCM-41 materials covalently bonded with ternary thulium complexes / J. Feng, S.-Y. Song, W.-Q. Fan, L.-N. Sun, X.-M. Guo, C.-Y. Peng, J.-B. Yu, Y.-N. Yu, H.-J. Zhang // *Microporous and Mesoporous Mat.* – 2009. – V. 117. – P. 278–284.

44. Charles, R. G. Fluorescent europium chelates derived from fluorinated β -diketones / R. G. Charles, E. P. Riedel // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1967. – V. 29. – P. 715-723.

45. Driesen, K. Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes / K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 395. – P. 306-310.

46. Lunstroot, K. Visible and near-infrared emission by samarium(III)-containing ionic liquid mixtures / K. Lunstroot, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 3018-3026.

47. Lunstroot, K. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks / K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. Le Bideau, A. Vioux // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 5711-5715.

48. Bruno, S. M. Structural and photoluminescence studies of a europium(III) tetrakis(β -diketonate) complex with tetrabutylammonium, imidazolium, pyridinium and silica-supported imidazolium counterions / S. M. Bruno, R. A. S. Ferreira, F. A. A. Paz, L. D. Carlos, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 4882–4895.
49. Maggini, L. Electrostatically-driven assembly of MWCNTs with a europium complex / L. Maggini, H. Traboulsi, K. Yoosaf, J. Mohanraj, J. Wouters, O. Pietraszkiewicz, M. Pietraszkiewicz, N. Armaroli, D. Bonifazi // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 1625–1627.
50. Ambili Raj, D. B. One-, two-, and three-dimensional arrays of Eu^{3+} -4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dione complexes: synthesis, crystal structure and photophysical properties / D. B. Ambili Raj, S. Biju, M. L. P. Reddy // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 8091-8100.
51. Yu, J. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes / J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, Y. Zheng, H. Li, R. Deng, Z. Peng, Z. Li // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, № 5. – P. 1611-1618.
52. Yu, J. Photophysical properties of a series of high luminescent europium complexes with fluorinated ligands / J. Yu, R. Deng, L. Sun, Z. Li, H. Zhang // *J. Lumin.* – 2011. – V. 131. – P. 328–335.
53. Li, Y. An experimental and quantum mechanical study on luminescence properties of $\text{Sm}(\beta\text{-Nbm})_3(\text{Pd})$ / Y. Li, Y. Li, Y. Chu, X. Tao, H. Xu, Y. Shen, A. Zheng // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – P. 1663–1667.
54. Li, Y. Preparation and photoluminescent properties of doped ternary europium complexes bearing 1-(naphthalen-2-yl)-3-phenylpropane-1,3-dione / Y. Li, D. Zhang, H. Xu, X. Tao, Y. Shen // *Adv. Mat. Res.* – 2011. – V. 239-242. – P. 3161-3164.
55. Wang, D. Preparation and photoluminescence of some europium(III) ternary complexes with β -diketone and nitrogen heterocyclic ligands / D. Wang, Y. Pi, C. Zheng, L. Fan, Y. Hu, X. Wei // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 574. – P. 54–58.
56. Uekawa, M. Synthesis and properties of europium complexes with β -Diketone ligands for organic electroluminescent devices / M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kaifu, T. Nakaya // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1998. – V. 71. – P. 2253–2258.
57. McGehee, M. D. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes / M. D. McGehee, T.

Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 1349-1354.

58. Korshunov, V. M. Photophysical properties of Eu^{3+} β -diketonates with extended π -conjugation in the aromatic moiety / V. M. Korshunov, A. V. Tsorieva, V. E. Gontcharenko, S. R. Zanizdra, M. T. Metlin, T. A. Polikovskiy, I. V. Taydakov // *Inorganics* – 2023. – V. 11. – P. 15.

59. Ohashi, K. Emission properties of ternary complexes of europium(III)- β -diketone-trioctylphosphine oxide / K. Ohashi, S. Yoshikawa, B. Akutsu, Y. Nakano, Y. Usui // *Anal. Sci.* – 1990. – V. 6. – P. 827-831.

60. Nah, M.-K. Photophysical properties of near-infrared-emitting Ln(III) complexes with 1-(9-anthryl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedione (Ln = Nd and Er) / M.-K. Nah, H.-G. Cho, H.-J. Kwon, Y.-J. Kim, C. Park, H. K. Kim, J.-G. Kang // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – V. 110. – P. 10371-10374.

61. Kang, J.-S. Neighbour-sensitized near-infrared emission of new Nd(III) and Er(III) complexes with 1-(anthracene-2-yl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedione / J.-S. Kang, K. T. Leung, M.-K. Nah, J.-S. Shin, M.-H. Kang, B. Shong, J.-G. Kang, J. Lee, Y. Sohn // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 9702-9710.

62. Hu, X.-P. Self-assembly of novel copper(II) macrocyclic and luminescent europium(III) triple-stranded supramolecules with new anthracene-based bis- β -diketonate ligands / X.-P. Hu, W. Deng, H.-L. Lu, J. Tong, S.-Y. Yu // *Inorg. Chem. Commun.* – 2021. – V. 128. – P. 108574.

63. Hussain, A. Photo-induced DNA cleavage activity and remarkable photocytotoxicity of lanthanide(III) complexes of a polypyridyl ligand / A. Hussain, S. Gadadhar, T. K. Goswami, A. A. Karande, A. R. Chakravarty // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 885-895.

64. Musib, D. Photo-physical, theoretical and photo-cytotoxic evaluation of a new class of lanthanide(III)-curcumin/diketone complexes for PDT application / D. Musib, M. Pal, M. K. Raza, M. Roy // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – P. 10786-10798.

65. Jiang, X. The effect of ligand conjugation length on europium complex performance in light-emitting diodes / X. Jiang, A. K.-Y. Jen, D. Huang, G. D. Phelan, T. M. Londergan, L. R. Dalton // *Synth. Met.* – 2002. – V. 125. – P. 331-336.

66. Xie, F. Luminescence analysis of Eu complexes containing diphenanthryl β -diketone ligands doped silicone rubber / F. Xie, H. Liang, B. Chen, J. Xu, F. Guo // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45. – P. 405–408.
67. Zelelow, B. Dual luminophor pressure sensitive paint II. Lifetime based measurement of pressure and temperature / B. Zelelow, G. E. Khalil, G. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J. B. Callis, L. R. Dalton // *Sens. Actuators B-Chem.* – 2003. – V. 96. – P. 304–314.
68. Khalil, G. E. Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands, matrix, and concentration / G. E. Khalil, K. Lau, G. D. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J. B. Callis, L. R. Dalton // *Rev. Sci. Instrum.* – 2004. – V. 75. – P. 192–206.
69. Yang, S.-P. Synthesis, structure and fluorescence of $\text{Eu}_2(\text{NAP})_6(\text{PHEN})_2$ (NAPH = α -naphthoic acid; PHEN = 1,10-phenanthroline) / S.-P. Yang, H. Yang, X.-B. Yu, Z.-M. Wang // *J. Mol. Struct.* – 2003. – V. 659. – P. 97–102.
70. Yang, E.-C. Two discrete lanthanum(III) complexes with bulky aromatic mixed ligands: syntheses, crystal structures and fluorescent properties / E.-C. Yang, P.-X. Dai, X.-G. Wang, X.-J. Zhao // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 346–350.
71. Song, Y. The application of single-crystal-to-single-crystal transformation towards adjustable SMM properties / Y. Song, F. Luo, M. Luo, Z. Liao, G. Sun, X. Tian, Y. Zhu, Z. Yuan, S. Liu, W. Xu, X. Feng // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 1006–1008.
72. Maji, S. Ligand-sensitized fluorescence of Eu^{3+} using naphthalene carboxylic acids as ligands / S. Maji, K. S. Viswanathan // *J. Lumin.* – 2008. – V. 128. – P. 1255–1261.
73. Tsaryuk, V. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation / V. Tsaryuk, V. Zolin, J. Legendziewicz // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102–103. – P. 744–750.
74. Tsaryuk, V. I. Luminescence efficiency of aromatic carboxylates of europium and terbium when methylene bridges and nitro groups are present in the ligands / V. I. Tsaryuk, K. P. Zhuravlev, V. F. Zolin, V. A. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak // *J. Appl. Spectrosc.* – 2007. – V. 74. – P. 51–59.
75. Tsaryuk, V. Blocking effect of ligand spacer groups on the luminescence excitation of europium aromatic carboxylates / V. Tsaryuk, V. Zolin, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 451. – P. 153–157.

76. Tsaryuk, V. Peculiarities of the excitation energy transfer in europium and terbium aromatic carboxylates and nitrate complexes with sulfoxides: blocking effect / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, V. Zolin, J. Legendziewicz, I. Pekareva, P. Gawryszewska // J. Photochem. Photobiol. A – 2008. – V. 197. – P. 190-196.

77. Kim, J. H. Dual vis-NIR emissive bimetallic naphthoates of Eu–Yb–Gd: a new approach toward Yb luminescence intensity increase through Eu – Yb energy transfer / J. H. Kim, L. S. Lepnev, V. V. Utochnikova // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – V. 23. – P. 7213-7219.

78. Chi, Y.-X. Syntheses, structures and near-infrared luminescent properties of a series of Ln(III) coordination polymers / Y.-X. Chi, Y.-J. Liu, Y. Li, R. Wanga, J. Jin, G.-N. Zhang, S.-Y. Niu // J. Mol. Struct. – 2012. – V. 1018 – P. 122–130.

79. Azab, H. A. Eu(III)-anthracene-9-carboxylic acid as a responsive luminescent bioprobe and its electroanalytical interactions with n-acetyl amino acids, nucleotides, and DNA / H. A. Azab, S. A. El-Korashy, Z. M. Anwar, B. H. M. Hussein, G. M. Khairy // J. Chem. Eng. Data – 2010. – V. 55. – P. 3130-3141.

80. Azab, H. A. Synthesis and fluorescence properties of Eu-anthracene-9-carboxylic acid towards N-acetyl amino acids and nucleotides in different solvents / H. A. Azab, S. A. El-Korashy, Z. M. Anwar, B. H. M. Hussein, G. M. Khairy // Spectrochim. Acta A – 2010. – V. 75. – P. 21-27.

81. Utochnikova, V. V. Lanthanide 9-anthracenate: solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLEDs / V. V. Utochnikova, A. S. Kalyakina, I. S. Bushmarinov, A. A. Vashchenko, L. Marciniak, A. M. Kaczmarek, R. Van Deun, S. Bräse, N. P. Kuzmina // J. Mater. Chem. C – 2016. – V. 4. – P. 9848-9855.

82. Utochnikova, V. V. Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates / V. V. Utochnikova, A. S. Kalyakina, L. S. Lepnev, N. P. Kuzmina // J. Lumin. – 2016. – V. 170. – P. 633-640.

83. Liu, C.-S. Tetrakis(μ -anthracene-9-carboxylato)- $\kappa^4\text{O}:\text{O}'$; $\kappa^3\text{O}:\text{O}'$; $\kappa^3\text{O}:\text{O},\text{O}'$ -bis[(anthracene-9-carboxylato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(1,10-phenanthroline- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)erbium(III)]: effects of a noncoordinating anthracene ligand ring system on the final structure of a coordination complex / C.-S. Liu, L.-Q. Guo, L.-F. Yan, J.-J. Wang // Acta Cryst. C – 2008. – V. 64. – P. m292-m295.

84. Liu, C.-S. Synthesis and crystal structure of a new dinuclear holmium(III) complex with a bulky anthracene-based carboxylate ligand / C.-S. Liu, M. Hu, Q. Zhang // *J. Chem. Crystallogr.* – 2010. – V. 40. – P. 1002-1005.
85. Casanovas, B. Dinuclear Ln^{III} complexes with 9-anthracenecarboxylate showing field-induced smm and visible/nir luminescence / B. Casanovas, S. Speed, O. Maury, M.S. El Fallah, M. Font-Bardía, R. Vicente // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 2018. – P. 3859-3867.
86. Casanovas, B. Homodinuclear lanthanide 9-anthracenecarboxylate complexes: field induced SMM and NIR-luminescence / B. Casanovas, S. Speed, O. Maury, M. Font-Bardía, R. Vicente // *Polyhedron.* – 2019. – V. 169. – P. 187-194.
87. Wang, Y.-L. Fine-tuning ligand to modulate the magnetic anisotropy in a carboxylate-bridged Dy_2 single-molecule magnet system / Y.-L. Wang, C.-B. Han, Y.-Q. Zhang, Q.-Y. Liu, C.-M. Liu, S.-G. Yin // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 5578-5584.
88. Liu, C.-S. Tetrakis(μ -anthracene-9-carboxylato)bis[(anthracene-9-carboxylato)(2,2'-bipyridyl)lanthanum(III)] / C.-S. Liu, L.-F. Yan, Z. Chang, J.-J. Wang // *Acta Cryst. E* – 2008. – V. 64. – P. m15-m16.
89. Han, C.-B. Crystal structure and magnetic properties of a dinuclear terbium compound $\text{Tb}_2(\mu_2\text{-anthc})_4(\text{anthc})_2(1,10\text{-phen})_2$ / C.-B. Han, Y.-L. Wang, Q.-Y. Liu // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2017. – V. 36. – P. 705-710.
90. Kusrini, E. Synthesis and structure of dimeric anthracene-9-carboxylato bridged dinuclear erbium(III) complex, $[\text{Er}_2(9\text{-AC})_6(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ / E. Kusrini, R. Adnan, M. I. Saleh, L.-K. Yan, H.-K. Fun // *Spectrochim. Acta A* – 2009. – V. 72. – P. 884-889.
91. Casanovas, B. Field-induced SMM and Vis/NIR luminescence on mononuclear lanthanide complexes with 9-anthracenecarboxylate and 2,2':6,2''-terpyridine / B. Casanovas, O. Porcar, S. Speed, R. Vicente, M. Font-Bardía, M.S. El Fallah // *Magnetochemistry.* – 2021. – V. 7. – P. 124.
92. Zheng, X.-J. Hydrothermal syntheses, structures, and properties of three 3-D lanthanide coordination polymers that form 1-D channels / X.-J. Zheng, Z.-M. Wang, S. Gao, F.-H. Liao, C.-H. Yan, L.-P. Jin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004. – P. 2968-2973.
93. Rodrigues, I. Water-free neodymium 2,6-naphthalenedicarboxylates coordination complexes and their application as catalysts for isoprene polymerization / I. Rodrigues, I. Mihalcea, C. Volkringer, T. Loiseau, M. Visseaux // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 483-490.

94. Zhu, Y. 3D lanthanide metal-organic frameworks constructed from 2,6-naphthalenedicarboxylate ligand: synthesis, structure, luminescence and dye adsorption / Y. Zhu, L. Wang, X. Chen, P. Wang, Y. Fan, P. Zhang // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 251. – P. 248-254.
95. Atzori, C. Disclosing the properties of a new Ce(III)-based MOF: $\text{Ce}_2(\text{NDC})_3(\text{DMF})_2$ / C. Atzori, K. A. Lomachenko, S. Øien-Ødegaard, C. Lamberti, N. Stock, C. Barolo, F. Bonino // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – V. 19. – P. 787-796.
96. Gomez, G. E. Tunable energy-transfer process in heterometallic MOF materials based on 2,6-naphthalenedicarboxylate: solid-state lighting and near-infrared luminescence thermometry / G. E. Gomez, R. Marin, A. N. Carneiro Neto, A. M. P. Botas, J. Ovens, A. A. Kitos, M. C. Bernini, L. D. Carlos, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Murugesu // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32. – P. 7458-7468.
97. Chatenever, A. R. K. Structural diversity of four lanthanide metal-organic frameworks based on 2,6-naphthalenedicarboxylate: synthesis, structures and photoluminescent properties / A. R. K. Chatenever, B. Ehlke, P. Le Maguerès, E. W. Reinheimer, X. Song, H. Fei, S. R. J. Oliver // *CrystEngComm.* – 2021. – V. 23. – P. 1388-1397.
98. Calahorro, A. J. Rare earth anthracenedicarboxylate metal-organic frameworks: slow relaxation of magnetization of Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} based materials / A. J. Calahorro, I. Oyarzabal, B. Fernández, J. M. Seco, T. Tian, D. Fairen-Jimenez, E. Colacio, A. Rodríguez-Diéguez // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – P. 591-598.
99. Mathis, S. R. Anthracene-based lanthanide metal-organic frameworks: synthesis, structure, photoluminescence, and radioluminescence properties / S. R. Mathis, S. T. Golafale, K. M. Solntsev, C. W. Ingram // *Crystals.* – 2018. – V. 8. – P. 53.
100. Quah, H. S. The role of structure and the metal ion in the fluorescence sensing of nitro compounds for a series of lanthanide(III) 9,10-anthracene dicarboxylate coordination polymers / H. S. Quah, L. T. Ng, J. J. Vittal // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 264-268.
101. Oyarzabal, I. Exploring the slow magnetic relaxation of a family of photoluminescent 3D lanthanide-organic frameworks based on dicarboxylate ligands / I. Oyarzabal, S. Rojas, A. D. Parejo, A. Salinas-Castillo, J. Á. García, J. M. Seco, J. Cepeda, A. Rodríguez-Diéguez // *Magnetochemistry.* – 2021. – V. 7. – P. 41.

102. Kamaluddin, A. F. Synthesis of lanthanum-perylen complex compounds as fluorosensors for selective detection of Cu^{2+} and Pb^{2+} / A. F. Kamaluddin, A. Zulys, T. A. Ivandini // AIP Conf. Proc. – 2020. – V. 2242. – P. 040007.
103. Pereira-Andrade, E. All-perylen-derivative for white light emitting diodes / E. Pereira-Andrade, S. M. Brum, E. M. C. Policarpo, S. K. Gautam, O. Plantevin, L. R. S. Lara, H. O. Stumpf, G. M. Azevedo, M. S. C. Mazzoni, L. A. Cury, A. Malachias, W. D. do Pim, G. A. M. Sáfar // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – V. 22. – P. 20744-20750.
104. Demirci, S. The synthesis and characterization of PTCDA-Co(II), and PTCDA-La(III) fluorescent MOFs / S. Demirci, G. Gizer, O. Polat, M. K. Ram, N. Sahiner // Inorg. Chim. Acta. – 2022. – V. 542. – P. 121102.
105. Orlova, A. V. Ytterbium 10-carboxyperylen-3,4,9-tricarboxylates for targeted NIR luminescent bioimaging / A. V. Orlova, N. V. Shmychkov, K. Yu. Vlasova, T. M. Iakimova, L. S. Lepnev, A. A. Eliseev, V. V. Utochnikova // Dalton Trans. – 2024. – V. 53. – P. 3980-3984.
106. Ritschel, C. Inorganic–organic hybrid nanoparticles with carbonate-triggered emission-colour-shift / C. Ritschel, L. J. Daumann, C. Feldmann // Dalton Trans. – 2025. – V. 54. – P. 1348-1353.
107. Pirtea, T. I. Die lanthan-bestimmung mit hilfe von o-oxyehinolin / T. I. Pirtea // Z. Anal. Chem. – 1936. – V. 107. – P. 191-193.
108. Van Tassel, J. H. The chemistry of the solvated metal chelates. IV. 8-Quinolinol chelates of scandium(III), thorium(IV) and uranium(VI) / J. H. Van Tassel, W. W. Wendlandt, E. Sturm // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 810-812.
109. Horton, G. R. X-ray and differential thermal analysis studies on the 8-quinolinol and substituted 8-quinolinol metal chelates of thorium(IV), uranium(VI) and scandium(III) / G. R. Horton, W. W. Wendlandt // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1963. – V. 25. – P. 247-252.
110. Cardwell, T. J. Preparative, infrared and thermogravimetric studies of three scandium 8-hydroxyquinolates / T. J. Cardwell, R. J. Magee // Anal. Chim. Acta – 1966. – V. 36. – P. 180-188.
111. Cardwell, T. J. Yttrium 8-hydroxyquinolates / T.J. Cardwell, R. J. Magee // Anal. Chim. Acta – 1968. – V. 43. – P. 321-327.
112. Aly, H. F. I.R. spectra of lanthanide 8-hydroxyquinoline complexes / H. F. Aly, F. M. Abdel Kerim, A. T. Kandil // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – V. 33. – P. 4340-4344.

113. Drożdżewski, P. M. Far-Infrared spectra of lanthanide complexes with 8-hydroxyquinoline / P. M. Drożdżewski, K. Kopacz // *Monatsh. Chem.* – 1989. – V. 120. – P. 187-190.
114. Aly, H. F. Effect of γ -radiation on the IR spectra of lanthanide 8-hydroxyquinoline complexes / H. F. Aly, F. M. Abdel-Kerim, A. El-Agramy, M. H. Atya // *Isotopenpraxis* – 1977. – V. 13. – P. 59-60.
115. Wendlandt, W. W. The thermolysis of the 8-quinolinol chelates of yttrium and the rare earth elements / W. W. Wendlandt // *Anal. Chim. Acta.* – 1956. – V. 15. – P. 109-113.
116. Wendlandt, W. W. The thermal decomposition of the 5,7-dihalo-8-quinolinol rare earth metal chelates / W. W. Wendlandt // *Anal. Chim. Acta.* – 1957. – V. 17. – P. 428-433.
117. Charles, R. G. Heat stabilities and volatilities of metal chelates derived from 8-hydroxyquinoline / R. G. Charles, A. Langer // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – P. 603-605.
118. Chang, T.-H. Thermal studies on rare earth metal ion chelates of 8-hydroxyquinoline, 8-hydroxyquinaldine and their derivatives / T.-H. Chang, T.-J. Yang, M.-W. Yen // *J. Chin. Chem. Soc.* – 1976. – V. 23. – P. 181-187.
119. Charles, R. G. Rare earth chelates derived from 8-quinolinol / R. G. Charles, A. Perrotto // *Anal. Chim. Acta* – 1964. – V. 30. – P. 131-138.
120. Petronio, J. N. Complexation of scandium(III) with 8-quinolinol / J. N. Petronio // *Anal. Chem.* – 1967. – V. 39. – P. 460-465.
121. Gupta, R. D. Determination of the stability constants of lanthanon(III) with 8-hydroxyquinoline and some its 5,7-disubstituted derivatives / R. D. Gupta, G. S. Manku, A. N. Bhat, B. D. Jain // *J. Less-Common. Metals.* – 1970. – V. 20. – P. 345-352.
122. Firsching, F. H. Solubilty products of the rare-earth 8-quinolinates / F. H. Firsching, R. C. Cuca // *J. Chem. Eng. Data.* – 1981. – V. 26. – P. 116-117.
123. Soroka, K. Fluorescence properties of metal complexes of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid and chromatographic applications / K. Soroka, R. S. Vithanage, D. A. Phillips, B. Walker, P. K. Dasgupta // *Anal. Chem.* – 1987. – V. 59. – P. 629–636.
124. Tang, C. W. Organic electroluminescent diodes / C. W. Tang, S. A. VanSlyke // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V. 51. – P. 913-915.

125. Iwamuro, M. Photosensitized luminescence of neodymium(III) coordinated with 8-quinolinolates in DMSO / M. Iwamuro, T. Adachi, Y. Wada, T. Kitamura, N. Nakashima, S. Yanagida // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – P. 1359-1363.
126. Strasser, A. Phosphorescence of gadolinium(III) chelates under ambient conditions / A. Strasser, A. Vogler // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 2345-2348.
127. Gillin, W. P. Erbium(III) tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ): A potential material for silicon compatible 1.5 μm emitters / W. P. Gillin, R. J. Curry // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 798-799.
128. Curry, R. J. 1.54 μm electroluminescence from erbium(III) tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ)-based organic light-emitting diodes / R. J. Curry, W. P. Gillin // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 1380-1382.
129. Curry, R. J. Infra-red and visible electroluminescence from ErQ based OLEDs / R. J. Curry, W. P. Gillin // *Synth. Met.* – 2000. – V. 111-112. – P. 35-38.
130. Curry, R. J. Silicon-based organic light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μm / R. J. Curry, W. P. Gillin, A. P. Knights, R. Gwilliam // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 2271-2273.
131. Magennis, S. W. Time-dependence of erbium(III) tris(8-hydroxyquinolate) near-infrared photoluminescence: implications for organic light-emitting diode efficiency / S. W. Magennis, A. J. Ferguson, T. Bryden, T. S. Jones, A. Beeby, I. D. W. Samuel // *Synth. Met.* – 2003. – V. 138. – P. 463-469.
132. Khreis, O. M. Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline) / O. M. Khreis, R. J. Curry, M. Somerton, and W. P. Gillin // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – P. 777-780.
133. Khreis, O. M. 980 nm electroluminescence from ytterbium tris(8-hydroxyquinoline) / O. M. Khreis, W. P. Gillin, M. Somerton, R. J. Curry // *Org. Electron.* – 2001. – V. 2. – P. 45-51.
134. Thompson, J. 4f energies in an organic-rare earth guest-host system: the rare earth tris-8-hydroxyquinolines / J. Thompson, R. I. R. Blyth, V. Arima, Y. Zou, R. Fink, E. Umbach, G. Gigli, R. Cingolani // *Mater. Sci. Eng. B* – 2003. – V. 105. – P. 41-43.
135. Van Deun, R. Rare-Earth quinolinates: infrared-emitting molecular materials with a rich structural chemistry / R. Van Deun, P. Fias, P. Nockemann, A. Schepers, T. N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 8461-8469.

136. Silina, E. Trinuclear complex of ytterbium(III) 8-hydroxyquinolate $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot \text{CH}_3\text{COO}] \cdot 3\text{CHCl}_3$ / E. Silina, Y. Bankovsky, V. Belsky, J. Lejejs, L. Pech // *Latv. Khim. Zh.* – 1997. – V. 4 – P. 89–90.
137. Yuan, F.-G. X-Ray structure of 8-quinolinolato lanthanide complex: (8-quinolinolato)bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxo)samarium / F.-G. Yuan, Q.-S. Liu, L.-H. Weng // *Chin. J. Chem.* – 2002. – V. 20. – P. 1612-1615.
138. Deacon, G. B. Novel heterobimetallic neodymium/calcium 8-quinolinolate complexes prepared directly from the metals / G. B. Deacon, P. C. Junk, S. G. Leary // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630. – P. 1541-1543.
139. Leary, S. G. The Synthesis of a homoleptic lanthanoid complex of the 8-quinolinolate ion directly from the metal / S. G. Leary, G. B. Deacon, P. C. Junk // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631. – P. 2647-2650.
140. Artizzu, F. Structure and emission properties of Er_3Q_9 (Q = 8-quinolinolate) / F. Artizzu, P. Deplano, L. Marchiò, M. L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe, F. Quochi, R. Orrù, F. Cordella, F. Meinardi, R. Tubino, A. Mura, G. Bongiovanni // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, Issue 4. – P. 840-842.
141. Artizzu, F. New insights on near-infrared emitters based on Er-quinolinolate complexes: synthesis, characterization, structural, and photophysical properties / F. Artizzu, L. Marchiò, M. L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe, F. Quochi, R. Orrù, F. Cordella, M. Saba, A. Mura, G. Bongiovanni, P. Deplano // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17. – P. 2365-2376.
142. Katkova, M. A. Efficient synthetic route to anhydrous mononuclear tris(8-quinolinolato)lanthanoid complexes for organic light-emitting devices / M. A. Katkova, Yu. A. Kurskii, G. K. Fukin, A. S. Averyushkin, A. N. Artamonov, A. G. Vitukhnovsky, M. N. Bochkarev // *Inorg. Chim. Acta* – 2005. – V. 358. – P. 3625-3632.
143. Bochkarev, M.N. Organoderivatives of Rare Earth Elements / M.N. Bochkarev, L.N. Zakharov, G.S. Kalinina // London: Kluwer Academic Publishers, 1994. – P.532.
144. Katkova, M. A. Anhydrous mono- and dinuclear tris(quinolinolate) complexes of scandium: the missing structures of rare earth metal 8-quinolinolates / M. A. Katkova, T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, I. Yu. Ilyin, G. K. Fukin, E. V. Baranov, S. Yu. Ketkov, M. N. Bochkarev // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 7713-7717.

145. Baranov, E. V. 8-Quinolinolate complexes of yttrium and ytterbium: molecular arrangement and fragmentation under laser impact / E. V. Baranov, G. K. Fukin, T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, I. D. Grishin, M. N. Bochkarev // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 15699-15705.
146. Katkova, M. A. Electroluminescent characteristics of scandium and yttrium 8-quinolinolates / M. A. Katkova, V. A. Ilichev, A. N. Konev, M. N. Bochkarev, A. G. Vitukhnovsky, M. A. Parshin, L. Pandey, M. Van der Auweraer // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 053706.
147. Каткова, М. А. Применение 8-оксихинолилатных комплексов редкоземельных элементов в качестве материалов для органических светодиодов / М. А. Каткова, В. А. Ильичев, А. Н. Конев, М. Н. Бочкарев // Изв. АН. Сер. Хим. – 2008. – № 11 – С. 1-4.
148. Katkova, M. A. Yellow–green organic light-emitting diode based on tris(2-methyl-8-quinolinolate) scandium / M. A. Katkova, T. V. Balashova, A. A. Maleev, V. A. Ilichev, A. N. Konev, G. K. Fukin, A. S. Mitin, S. Yu. Ketkov, M. N. Bochkarev // Synth. Met. – 2010. – V. 160. – P. 2476–2480.
149. Iwamuro, M. Remarkable photosensitized luminescence of neodymium(III) complexes with halogenated-8-quinolinol derivatives / M. Iwamuro, T. Adachi, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // Chem. Lett. – 1999. – V. 28. – P. 539-540.
150. Van Deun, R. Halogen substitution as an efficient tool to increase the near-infrared photoluminescence intensity of erbium(III) quinolinates in non-deuterated DMSO / R. Van Deun, P. Fias, K. Driesen, K. Binnemans, C. Görller-Walrand // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V. 5. – P. 2754-2757.
151. Tsaryuk, V. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolinates by modification of ligands / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva // J. Photochem. Photobiol. A – 2006. – V. 177. – P. 314–323.
152. Шестаков, А. Ф. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния природы заместителей на люминесцентные свойства замещенных 8-оксихинолиновых комплексов скандия / А. Ф. Шестаков, М. А. Каткова, Н. С. Емельянова, Т. В. Балашова, В. А. Ильичев, А. Н. Конев, Д. М. Кузяев, М. А. Лопатин, М. Н. Бочкарев // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – С. 537–545.

153. Van Deun, R. Rare-Earth Nitroquinolates: visible-light-sensitizable near-infrared emitters in aqueous solution / R. Van Deun, P. Fias, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007. – P. 302-305.
154. Chu, X.-Y. A series of Ln₂ complexes based on 8-hydroxyquinoline derivative: slow magnetization relaxation and photo-luminescent properties / X.-Y. Chu, H.-X. Zhang, Y.-X. Chang, Y.-Y. Nie, J.-Z. Cui, H.-L. Gao // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – P. 5688-5697.
155. Wei, H. Constructing lanthanide [Nd(III), Er(III) and Yb(III)] complexes using a tridentate N,N,O-ligand for near-infrared organic light-emitting diodes / H. Wei, G. Yu, Z. Zhao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 8951-8960.
156. Chong, B. S. K. Quantitative sensitization efficiencies in NIR-emissive homoleptic Ln(III) complexes using 2-(5-methylpyridin-2-yl)-8-hydroxyquinoline / B. S. K. Chong, E. G. Moore // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – P. 14062-14072.
157. Bozoklu, G. Structural and photophysical properties of trianionic nine-coordinated near-IR emitting 8-hydroxyquinoline-based complexes / G. Bozoklu, C. Marchal, J. Pécaut, D. Imbert, M. Mazzanti // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 9112-9122.
158. Albrecht, M. Enhancement of near-IR emission by bromine substitution in lanthanide complexes with 2-carboxamide-8-hydroxyquinoline / M. Albrecht, O. Osetska, J. Klankermayer, R. Fröhlich, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli // *Chem. Commun.* – 2007. – V. 2007. – P. 1834-1836.
159. Shavaleev, N. M. Near-infrared luminescence of nine-coordinate neodymium complexes with benzimidazole-substituted 8-hydroxyquinolines / N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 9055-9068.
160. Shavaleev, N. M. Modulating the near-infrared luminescence of neodymium and ytterbium complexes with tridentate ligands based on benzoxazole-substituted 8-hydroxyquinolines / N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 2908-2918.
161. 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.

162. Albrecht, M. 2-[(8-Hydroxyquinolinyl)methylene]hydrazinecarboxamide: expanding the coordination sphere of 8-hydroxyquinoline for coordination of rare-earth metal(III) ions / M. Albrecht, O. Osetska, R. Fröhlich // Dalton Trans. – 2005. – V. 2005. – P. 3757-3762.
163. Kumar, M. A binuclear gadolinium complex of 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde salicylhydrazone: structural characterisation and photoluminescence properties / M. Kumar, A. Kumar, N. Manav, A. K. Bhagi, R. P. John // Res. Chem. Intermed. – 2021. – V. 47. – P. 5119–5133.
164. Imbert, D. Lanthanide 8-hydroxyquinoline-based podates with efficient emission in the NIR range / D. Imbert, S. Comby, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli // Chem. Commun. – 2005. – V. 2005. – P. 1432-1434.
165. Comby, S. Luminescent properties of an Yb podate in sol–gel silica films, solution, and solid state / S. Comby, F. Gummy, J.-C. G. Bünzli, T. Saraidarov, R. Reisfeld // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 432. – P. 128–132.
166. Nonat, A. Structural and photophysical studies of highly stable lanthanide complexes of tripodal 8-hydroxyquinolate ligands based on 1,4,7-triazacyclononane / A. Nonat, D. Imbert, J. Pécaut, M. Giraud, M. Mazzanti // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 4207-4218.
167. De Bonis, M. An interplay between infrared multiphoton dissociation fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and density functional theory computations in the characterization of a tripodal quinolin-8-olate Gd(III) complex / M. De Bonis, G. Bianco, M. Amati, S. Belviso, T. R. I. Cataldi, F. Lelj // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2013. – V. 24. – P. 589-601.
168. Camargo, H. New rare-earth quinolate complexes for organic light-emitting devices / H. Camargo, T. B. Paolini, E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona // Thin Solid Films – 2013. – V. 528. – P. 36–41.
169. Wang, J. B. Visible-blind ultraviolet photo-detector using tris-(8-hydroxyquinoline) rare earth as acceptors and the effects of the bulk and interfacial exciplex emissions on the photo-responsivity / J. B. Wang, W. L. Li, B. Chu, L. L. Chen, G. Zhang, Z. S. Su, Y. R. Chen, D. F. Yang, J. Z. Zhu, S. H. Wu, F. Yan, H. H. Liu, C. S. Lee // Org. Electron. – 2010. – V. 11. – P. 1301–1306.

170. Prezioso, S. Infrared photoluminescence of erbium-tris(8-hydroxyquinoline) in a distributed feedback cavity / S. Prezioso, L. Ottaviano, F. Bisti, M. Donarelli, S. Santucci, L. Palladino, S. Penna, A. Reale // *J. Lumin.* – 2011. – V. 131. – P. 682–685.
171. Auepattana-Aumrung, K. Self-healing and anticorrosion coatings based on responsive polymers with metal coordination bonds / K. Auepattana-Aumrung, D. Crespy // *Chem. Eng. J.* – 2023. – V. 452. – P. 139055.
172. Hu, Y. A bifunctional epoxy coating doped by cerium (III)-8-hydroxyquinoline: Early self-reporting and stimuli-responsive inhibition on corrosion of Al substrate / Y. Hu, X. Cao, X. Ma, J. Pan, G. Cai, X. Zhang, Z. Dong // *Prog. Org. Coat.* – 2023. – V. 182. – P. 107616.
173. Chen, Z.-F. High antitumor activity of 5,7-dihalo-8-quinolinolato cerium complexes / Z.-F. Chen, J.-H. Wei, Y.-C. Liu, M. Liu, Y.-Q. Gu, K.-B. Huang, M. Wang, H. Liang // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – V. 68. – P. 454-462.
174. Meng, T. High in vitro and in vivo antitumor activities of Ln(III) complexes with mixed 5,7-dichloro-2-methyl-8-quinolinol and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl chelating ligands / T. Meng, Q.-P. Qin, Z.-L. Chen, H.-H. Zou, K. Wang, F.-P. Liang // *Eur. J. Med. Chem.* – 2019. – V. 169. – P. 103-110.
175. Smerkolj, J. Intramolecular sensitization and structure of a Tb³⁺/2-hydroxyquinoline conjugate in the paraoxonase 1 active site / J. Smerkolj, M. Bahun, N. P. Ulrih, A. Bavec, M. Pavšič, M. Goličnik // *Dalton Trans.* – 2025. – V. 54. – P. 12471-12481.
176. Darwish, A. A. A. Preparation and characterizations of erbium(III)-tris(8-hydroxyquinolinato) nanostructured films for possible use in gas sensor / A. A. A. Darwish, S. I. Qashou, A. G. K. Alenezy, S. E. Al Garni, N. S. Alatawi, M. A. Alsharif, T. A. Hamdalla, F. M. Alharbi, A. M. Alsharari // *Sens. Actuators, A.* – 2022. – V. 340. – P. 113550.
177. Nagata, R. Exploiting singlet fission in organic light-emitting diodes / R. Nagata, H. Nakanotani, W.J. Potscavage Jr., C. Adachi // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 1801484.
178. Yu, X. Tubular solids of lanthanide-doped polyoxometalates in micrometer-scale: synthesis and NIR-luminescent properties / X. Yu, J. Peng, Z. Shi, Y. Shen, Z. Zhang, G. Li // *J. Lumin.* – 2015. – V. 160. – P. 289–292.
179. Sun, L. Near-infrared luminescence from visible-light-sensitized hybrid materials covalently linked with tris(8-hydroxyquinolate)-lanthanide [Er(III), Nd(III), and Yb(III)]

Derivatives / L. Sun, S. Dang, J. Yu, J. Feng, L. Shi, H. Zhang // *J. Phys. Chem. B* – 2010. – V. 114. – P. 16393–16397.

180. Xu, H.-B. Structural and photophysical studies on geometric ($\text{Er}_2\text{Yb}_2/\text{Yb}_2\text{Er}_2$) and Configurational ($\text{EuTb}_3/\text{Eu}_3\text{Tb}$) isomers of heterotetranuclear lanthanide(III) complexes // H.-B. Xu, J.-G. Deng, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – P. 849-857.

181. Meermann, C. Scandium SALEN Complexes Bearing Chloro, Aryloxo, and Hydroxo Ligands / C. Meermann, K. W. Tornroos, R. Anwender // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 2561–2570.

182. Qin, Q.-P. Complexes of lanthanides(III) with mixed 2,2'-bipyridyl and 5,7-dibromo-8-quinolinoline chelating ligands as a new class of promising anti-cancer agents / Q.-P. Qin, Z.-F. Wang, M.-X. Tan, X.-L. Huang, H.-H. Zou, B.-Q. Zou, B.-B. Shi, S.-H. Zhang // *Metallomics.* – 2019. – V. 11. – P. 1005–1015.

183. Deacon, G. B. An unexpected coupling reaction of 8-quinolinolate at elevated temperature / G. B. Deacon, C. M. Forsyth, O. Gazukin, P. C. Junk, G. Meyer, J. Sierau, D. R. Turner // *Aust. J. Chem.* – 2014. – V. 67. – P. 1251–1256.

184. Chen, Z.-F. Synthesis, crystal structure, cytotoxicity and DNA interaction of 5,7-dichloro-8-quinolinolato-lanthanides / Z.-F. Chen, Y.-Q. Gu, X.-Y. Song, Y.-C. Liu, Y. Peng, H. Liang // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – V. 59. – P. 194–202.

185. Waluk, J. Hydrogen-Bonding-Induced Phenomena in Bifunctional Heteroazaaromatics / J. Waluk // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36. – P. 832–838.

186. Steenkeste, K. Structural dynamics and reactivity of a cationic mono(acridyl)bis(arginyl)porphyrin: A spectroscopic study down to femtoseconds / K. Steenkeste, M. Enescu, F. Tfibel, P. Pernot, S. Far, M. Perree-Fauvet, M.-P. Fontaine-Aupart // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 3299–3308.

187. D'Aléo, A. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red / A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – V. 256. – P. 1604–1620.

188. Bardonov, D. A. Ligand-to-ligand charge transfer state in lanthanide complexes containing π -bonded antenna ligands / D. A. Bardonov, L. N. Puntus, I. V. Taidakov, E. A. Varaksina, K. A. Lyssenko, I. E. Nifant'ev, D. M. Roitershtein // *Mendeleev Commun.* – 2022. – V. 32. – P. 198–201.

189. Pushkarev, A. P. Features of spectral properties of Sm^{3+} complexes with dithia- and diselenophosphinate ligands / A. P. Pushkarev, A. N. Yablonskiy, P. A. Yunin, M. E. Burin, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // *Spectrochim. Acta A* – 2016. – V. 163. – P. 134–139.
190. Jayasankar, C. K. Optical properties of Sm^{3+} ions in zinc and alkali zinc borosulphate glasses / C. K. Jayasankar, E. Rukmini // *Opt. Mater.* – 1997. – V. 8. – P. 193–205.
191. Jayasankar, C. K. Optical properties of Sm^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses / C. K. Jayasankar, P. Babu // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 307. – P. 82–95.
192. Walsh, B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* / B. Di Bartolo, O. Forte. (ed) – Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. – P. 403–433.
193. Singh, R. B. Solvent dependent excited state spectral properties of 4-hydroxyacridine: Evidence for only water mediated excited state proton transfer process / R. B. Singh, S. Mahanta, N. Guchhait // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2008. – V. 200. – P. 325–333.
194. Eliseeva, S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 189–227.
195. Ilichev, V. A. Luminescent properties of 2-mercaptobenzothiazolates of trivalent lanthanides / V. A. Ilichev, A. P. Pushkarev, R. V. Rumyantsev, 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.
196. Biju, S. A new tetrakis β -diketone ligand for NIR emitting Ln(III) ions: luminescent doped PMMA films and flexible resins for advanced photonic applications / S. Biju, Y. K. Eom, J.-C. G. Bunzli, H. K. Kim // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – P. 6935–6944.
197. Li, Z. Near-infrared electroluminescence from double-emission-layers devices based on ytterbium(III) complexes / Z. Li, H. Zhang, J. Yu // *Thin Solid Films* – 2012. – V. 520. – P. 3663–3667.
198. Reinhard, C. High-resolution optical spectroscopy of $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{dpa})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ / C. Reinhard, H. U. Gudel // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 1048–1055.
199. Horrocks, W. D. Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(III) in proteins and complexes occurs via an internal redox process / W. D. Horrocks, J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 5972–5973.

200. Pushkarev, A. P. Lanthanide complexes with substituted naphtholate ligands: extraordinary bright near-infrared luminescence of ytterbium / A. P. Pushkarev, V. A. Ilichev, T. V. Balashova, D. L. Vorozhtsov, M. E. Burin, D. M. Kuzyaev, G. K. Fukin, B. A. Andreev, D. I. Kryzhkov, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // *Russ. Chem. Bull.* – 2013. – V. 62. – P. 392–397.
201. Ilichev, V. A. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb / V. A. Ilichev, A. V. Rozhkov, R. V. Rumyantsev, 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.
202. Masuya-Suzuki, A. Short Radiative lifetime and non-triplet sensitization in near-infrared-luminescent Yb(III) complex with tripodal schiff base / A. Masuya-Suzuki, S. Goto, T. Kambe, R. Karashimada, Y. Kubota, N. Iki // *ChemistryOpen* – 2021. – V. 10. – P. 46–55.
203. Hu, J.-Y. Highly near-IR emissive ytterbium(III) complexes with unprecedented quantum yields / J.-Y. Hu, Y. Ning, Y.-S. Meng, J. Zhang, Z.-Y. Wu, S. Gao, J.-L. Zhang // *Chem. Sci.* – 2017. – V. 8. – P. 2702–2709.
204. Ning, Y. Highly luminescent, biocompatible ytterbium(III) complexes as near-infrared fluorophores for living cell imaging / Y. Ning, J. Tang, Y.-W. Liu, J. Jing, Y. Sun, J.-L. Zhang // *Chem. Sci.* – 2018. – V. 9. – P. 3742–3753.
205. Lin, C.-F. High photoelectric conversion efficiency of metal phthalocyanine/fullerene heterojunction photovoltaic device / C.-F. Lin, M. Zhang, S.-W. Liu, T.-L. Chiu, J.-H. Lee // *Int. J. Mol. Sci.* – 2011. – V. 12. – P. 476–505.
206. Maouche, R. Highly luminescent europium-based heteroleptic coordination polymers with phenantroline and glutarate ligands / R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, S. Freslon, K. Bernot, O. Guillou // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – P. 3707–3718.
207. Kariaka, N. S. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of novel lanthanide complexes with CAPH type ligand diphenyl-N-benzoylamidophosphate and bidentate nitrogen donors / N. S. Kariaka, S. S. Smola, N. V. Rusakova, V. V. Dyakonenko, S. V. Shishkina, T. Yu. Sliva, V. A. Trush, V. M. Amirkhanov // *J. Lumin.* – 2020. – V. 223. – P. 117187.

208. Bortoluzzi, M. The conjugate base of methyl 3-oxobutanoate as an antenna ligand in visible-emitting photoluminescent lanthanide complexes / M. Bortoluzzi, A. Reolon, J. Castro, F. Enrichi, G. Albertin, C. Bragato // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 32727–32739.
209. Gawryszewska, P. Structure and sensitized near-infrared luminescence of Yb(III) complexes with sulfonylamidophosphate type ligand / P. Gawryszewska, O. V. Moroz, V. A. Trush, D. Kulesza, V. M. Amirkhanov // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2011. – V. 217. – P. 1–9.
210. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr. A* – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
211. Janiak, C. A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands / C. Janiak // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – V. 2000. – P. 3885–3896.
212. Farus, O. A. Spectroscopic and electrochemical properties of cyclopalladated complexes based on dibenzo[a,c]phenazine / O. A. Farus, T. A. Tkacheva, K. P. Balashev // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2006. – V. 76. – P. 1640–1646.
213. Kanamori, D. Contribution of the intramolecular hydrogen bond to the shift of the pK_a value and the oxidation potential of phenols and phenolate anions / D. Kanamori, A. Furukawa, T.-A. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama // *Org. Biomol. Chem.* – 2005. – V. 3. – P. 1453–1459.
214. Molloy, J. K. A redox active switch for lanthanide luminescence in phenolate complexes / J. K. Molloy, O. Jarjayes, C. Philouze, L. Fedele, D. Imbert, F. Thomas // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 605–608.
215. Thomas, F. A structural and functional model of galactose oxidase: control of the one-electron oxidized active form through two differentiated phenolic arms in a tripodal ligand / F. Thomas, G. Gellon, I. Gautier-Luneau, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 3047–3050.
216. Berthet, N. Nuclease and anti-proliferative activities of copper(II) complexes of N₃O tripodal ligands involving a sterically hindered phenolate / N. Berthet, V. Martel-Frchet, F. Michel, C. Philouze, S. Hamman, X. Ronot, F. Thomas // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 8468–8483.

217. Mouchel Dit Leguerrier, D. Structural and spectroscopic investigations of nine-coordinate redox active lanthanide complexes with a pincer O,N,O ligand / D. Mouchel Dit Leguerrier, R. Barre', M. Bryden, D. Imbert, C. Philouze, O. Jarjays, D. Luneau, J. K. Molloy, F. Thomas // Dalton Trans. – 2020. – V. 49. – P. 8238–8246.
218. Thomas, F. Intramolecularly hydrogen-bonded versus copper(II) coordinated mono- and bis-phenoxyl radicals / F. Thomas, O. Jarjays, C. Duboc, C. Philouze, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre // Dalton Trans. – 2004. – P. 2662–2669.
219. Hamada, Y. High luminance in organic electroluminescent devices with bis(10-hydroxybenzo[h]quinolino) beryllium as an emitter / Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata // Chem. Lett. – 1993. – V. 22. – P. 905–906.
220. Nishio, M. The CH/ π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates / M. Nishio // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 13873–13900.
221. Gatti, C. Fundamental properties and nature of CH...O interactions in crystals on the basis of experimental and theoretical charge densities. The case of 3,4-bis(dimethylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione (DMACB) crystal / C. Gatti, E. May, R. Destro, F. Cargnoni // J. Phys. Chem. A – 2002. – V. 106. – P. 2707–2720.
222. Mazik, M. Intermolecular CH...N/CH...O hydrogen bonds in the crystal structures of α,β -unsaturated ketones carrying a terminal pyridine subunit / M. Mazik, D. Bläser, R. Boese // Tetrahedron. – 2001. – V. 57. – P. 5791–5797.
223. 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 // Russ. J. Coord. Chem. – 2013. – V. 39. – P. 667–679.
224. Chou, P.-T. Photophysics of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline in aqueous solution / P.-T. Chou, C.-Y. Wei // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 17059–17066.
225. Aronoff, M. R. Detection of boronic acids through excitedstate intramolecular proton-transfer fluorescence / M. R. Aronoff, B. Vanveller, R. T. Raines // Org. Lett. – 2013. – V.15. – P.5382-5385.

226. Guo, Z. Q. Synthesis and photophysical properties of complexes of Be(II) and Zn(II) with 10-hydroxybenzo[h]quinoline ligand / Z. Q. Guo, Z. M. Dong, R. T. Zhu, S. Jin, B. Liu // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – V. 68. – P. 337–340.
227. Bardonov, D. A. Accessing Mononuclear Triphenylcyclopentadienyl Lanthanide Complexes by Using Tridentate Nitrogen Ligands: Synthesis, Structure, Luminescence, and Catalysis / D. A. Bardonov, P. D. Komarov, V. I. Ovchinnikova, L. N. Puntus, M. E. Minyaev, I. E. Nifant'ev, K. A. Lyssenko, V. M. Korshunov, I.V. Taidakov and D. M. Roitershtein // *Organometallics* – 2021. – V. 40. – P. 1235–1243.
228. Evans, W. J. Tutorial on the role of cyclopentadienyl ligands in the discovery of molecular complexes of the rare-earth and actinide metals in new oxidation states / W. J. Evans // *Organometallics*. – 2016. – V. 35. – P. 3088–3100.
229. Puntus, L. N. Role of inner- and outer-sphere bonding in the sensitization of eu(III)-luminescence deciphered by combined analysis of experimental electron density distribution function and photophysical data / L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, J.-C. G. Bünzli // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 11095–11107.
230. Puntus, L. N. Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine / L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, I. S. Pekareva, J.-C. G. Bünzli // *J. Phys. Chem. B* – 2009. – V. 113. – P. 9265–9277.
231. Ortu, F. Synthesis and structural characterization of lanthanum and cerium substituted cyclopentadienyl borohydride complexes / F. Ortu, D. Packer, J. Liu, M. Burton, A. Formanuk, D. P. Mills // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – V. 857. – P. 45–51.
232. Hazin, P. N. Syntheses of organolanthanum and -cerium cations and labile precursors / P. N. Hazin, J. W. Bruno, G. K. Schulte // *Organometallics*. – 1990. – V. 9. – P. 416–423.
233. Schierwater, K. Unusually structured organolanthanoid(III) dimers with two chiral, but not strictly equivalent, nitrogen-functionalized alkoxide bridges / K. Schierwater, H. Hanika-Heidl, M. Bollmann, R. D. Fischer, R. K. Harris, D. C. Apperley // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 242. – P. 15–31.
234. Yuen F, Shen Q, Sun J. Synthesis and crystal structure $[(C_5H_4Me)_2Sm(THF)(DME)][Bph_4]$ / F. Yuen, Q. Shen, J. Sun // *Journal of the Chinese Rare Earth Society* – 1999. – V. 17. – P. 97.

235. Evans, W. J. Structural diversity of bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanide halide complexes: x-ray crystal structures of $[(C_5Me_5)_2SmCl]_3$ and $(C_5Me_5)_{10}Sm_5Cl_5[Me(OCH_2CH_2)_4OMe]$ / W. J. Evans, D. K. Drummond, J. W. Grate, H. Zhang, J. L. Atwood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 3928–3936.
236. Bochkarev, M. N. Molecular compounds of “new” divalent lanthanides / M. N. Bochkarev // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248. – P. 835–851.
237. Bochkarev, M. N. Specific chemical behavior of NdII and DyII iodides in reactions with aromatic compounds / M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, G. V. Khoroshenkov // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2002. – V. 51. – P. 1909–1914.
238. Evans, W. J. The availability of dysprosium diiodide as a powerful reducing agent in organic synthesis: reactivity studies and structural analysis of $DyI_2(DME)_3$ and its naphthalene reduction product / W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 11749–11750.
239. Batsanov, S.S. Van der Waals radii of elements / S.S. Batsanov // *Inorg. Mater.* – 2001. – V. 37. – P. 871–885.
240. Groom, C. R. The cambridge structural database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallogr. B.* – 2016. – V. 72. – P. 171–179.
241. Raymond, K. N. Structural criteria for the mode of bonding of organoactinides and -lanthanides and related compounds / K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot // *Acc. Chem. Res.* – 1980. – V. 13. – P. 276–283.
242. Evans, W. J. Paramagnetism in organolanthanide complexes / W. J. Evans, M. A. Hozbor // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – V. 326. – P. 299–306.
243. Hamasaki, A. Reversible change between excimer and monomer forms of perylene induced by water absorption and dehydration of poly-N-isopropylacrylamide gel / A. Hamasaki, K. Kubo, M. Harashima, A. Katsuki, S. Ozeki // *J. Phys. Chem. B* – 2021. – V. 125. – P. 2987–2993.
244. Yago, T. Growth of β -peryene crystal / T. Yago, Y. Tamaki, A. Furube, R. Katoh // *Crystal. Chem. Lett.* – 2007. – V. 36. – P. 370–371.
245. Liu, H. Synthesis of organic one-dimensional nanomaterials by solid-phase reaction / H. Liu, Y. Li, S. Xiao, H. Gan, T. Jiu, H. Li, L. Jiang, D. Zhu, D. Yu, B. Xiang, Y. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 10794–10795.

246. Барашков, Н. Н. Эксимеры органических молекул / Н. Н. Барашков, Т. В. Сахно, Р. Н. Нурмухаметов, О. А. Хახель // Успехи химии - 1993. - Т. 62. - С. 579-593.
247. Ochi, J. Dimerization-induced solid-state excimer emission showing consecutive thermochromic luminescence based on acridine-modified o-carboranes / J. Ochi, K. Tanaka, Y. Chujo // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – P. 8990–8997.
248. Seto, K. Formal redox potentials of organic molecules in ionic liquids on the basis of quaternary nitrogen cations as adiabatic electron affinities / K. Seto, T. Nakayama, B. Uno // J. Phys. Chem. B – 2013. – V. 117. – P. 10834–10845.
249. Näther, C. Solvent-shared and solvent-separated ion multiples of perylene radical anions and dianions: an exemplary case of alkali metal cation solvation / C. Näther, H. Bock, Z. Havlas, T. Hauck // Organometallics. – 1998. – V. 17. – P. 4707–4715.
250. Ashby, E. C. Metal hydride reductions via single electron transfer. 2. Evidence for an electron-transfer pathway in the reactions of simple and complex metal hydrides of the main group metals with polynuclear hydrocarbons / E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, H. S. Prasad // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – V. 103. – P. 973–975.
251. Halasinski, T. M. Electronic absorption spectra of neutral perylene ($C_{20}H_{12}$), terrylene ($C_{30}H_{16}$), and quaterrylene ($C_{40}H_{20}$) and their positive and negative ions: ne matrix-isolation spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations / T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Ruiterkamp, T. J. Lee, F. Salama, M. Head-Gordon // J. Phys. Chem. A – 2003. – V. 107. – P. 3660–3669.
252. Kamenskaya, A. N. Solutions of lanthanide diodes in tetrahydrofuran / A. N. Kamenskaya, N. B. Mikheev, N. P. Kholmogorova // Russ. J. Inorg. Chem. – 1983. – V. 28. – P. 1420–1423.
253. Kamenskaya, A. N. The lowest oxidation state of lanthanides in solutions / A. N. Kamenskaya // Russ. J. Inorg. Chem. – 1984. – V. 29. – P. 251–254.
254. MacDonald, M. R. Expanding rare-earth oxidation state chemistry to molecular complexes of Holmium(II) and erbium(II) / M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 8420–8423.
255. Nocton, G. N-aromatic heterocycle adducts of bulky $[1,2,4-(Me_3C)_3C_5H_2]_2Sm$: synthesis, structure and solution analysis / G. Nocton, L. Ricard // Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – P. 4380–4387.

256. Meijerink, A. Spectroscopy of divalent samarium in LiBaF_3 / A. Meijerink, G. J. Dirksen // *J. Lumin.* – 1995. – V. 63. – P. 189–201.
257. Teprovich, J. A. Solvation-controlled luminescence of Sm^{II} complexes / J. A. Teprovich, E. Prasad, R. A. Flowers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1145–1148.
258. Suta, M. Synthesis, Spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu^{2+} / M. Suta, C. Wickleder // *J. Lumin.* – 2019. – V. 210. – P. 210–238.
259. Radzhabov, E. A. Spectroscopy of divalent samarium in alkaline-earth fluorides / E. A. Radzhabov // *Opt. Mater.* – 2018. – V. 85. – P. 127–132.
260. Drozdowski, C. H. Luminescence study of the samarium(II) sites in samarium:barium octaborate as differentiated by excitation wavelength and temperature / C. H. Drozdowski, J. Gharavi-Naeini, N. A. Stump // *Appl. Spectrosc.* – 2017. – V. 71. – P. 1684–1688.
261. Starynowicz, P. Two complexes of $\text{Sm}(\text{II})$ with crown ethers—electrochemical synthesis, structure and spectroscopy / P. Starynowicz // *Dalton Trans.* – 2004. – V. 5. – P. 825–832.
262. Yoshihiro, O. Characterizations of divalent lanthanoid iodides in tetrahydrofuran by UV-Vis, fluorescence and ESR spectroscopy / O. Yoshihiro, I. Toshiyuki // *Inorg. Chim. Acta.* – 1988. – V. 144. – P. 143–146.
262. Birmingham, J. M. The cyclopentadienides of scandium, yttrium and some rare earth elements / J. M. Birmingham, G. Wilkinson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78. – P. 42–44.
263. Bradley, D. C. Low co-ordination numbers in lanthanide and actinide compounds. Part I. The preparation and characterization of tris{bis(trimethylsilyl)-amido}lanthanides / D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973. – V. 10. – P. 1021–1023.
264. Bochkarev, M. N. A new route to neodymium(II) and dysprosium(II) iodides / M. N. Bochkarev, A. A. Fagin // *Chem. Eur. J.* – 1999. – V. 5. – P. 2990–2992.
265. Bochkarev, M. N. Synthesis and structure of the first molecular thulium(II) complex: $[\text{TmI}_2(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ / M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36. – P. 133–135.

266. Girard, P. Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. 1. Mild preparation of samarium iodide and ytterbium iodide and their use as reducing or coupling agents / P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 2693–2698.

267. Arsenyev, M. V. New sterically-hindered catechols/o-benzoquinones. Reduction of 4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // *Mendeleev. Commun.* – 2016. – V. 26. – P. 552-554.

268. Протченко, А. В. Простой способ измерения магнитной восприимчивости парамагнитных веществ / А. П. Протченко, М. Н. Бочкарев // *ПТЭ* – 1990. – № 1. – С. 194-195.

269. Magde, D. Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of rhodamine 6G and fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields / D. Magde, R. Wong, P. G Seybold // *Photochem. Photobiol.* – 2002. – V. 75. – P. 327-334.

270. Crosby, G.A. Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. / G.A. Crosby, J.N. Demas // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75. – P. 991-1024.

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

272. 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. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 2021 – P. 1441-1451.

273. 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. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // *Aust. J. Chem.* – 2022. – V. 75. – P. 532-542.

274. 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. Rumyantsev, G. K. Fukin, I. D. Grishin, A. N. Yablonskiy, A. F. Shestakov, M. N. Bochkarev // *J. Rare Earths.* – 2023. – V. 41. – P. 1135-1143.

275. 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. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, M. N. Bochkarev // New J. Chem. – 2023. – V. 47. – P. 9164-9173.

276. 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.

277. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Основные длины связей и валентные углы в HAc^{Br} и HAc^{Me} .

Связь, Å	HAc^{Br}	HAc^{Me}	Угол, °	HAc^{Br}	HAc^{Me}
O(1)-C(1)	1.363(2)	1.372(3)	C(1)-O(1)-H(1)	106.4(15)	99(3)
N(1)-C(2)	1.346(2)	1.345(3)	O(1)-C(1)-C(2)	116.42(10)	115.2(2)
C(1)-C(2)	1.430(2)	1.441(3)	N(1)-C(2)-C(1)	114.48(11)	114.4(2)
O(1)-H(1)	0.83(2)	0.93(4)	C(3)-N(1)-C(2)	118.69(11)	118.2(2)
N(1)···H(1)	2.06(2)	1.91(4)	O(1)-H(1)···N(1)	121.3(19)	128(3)
$\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$	1.898(2)	-			
$\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Me}}$	-	1.506(4)			

Таблица П2. Основные длины связей и валентные углы в $\text{Na}(2)$, $\text{Sc}(5)$, $\text{Sm}(8)$

Комплекс					
Na(2)		Sc(5)		Sm(8)	
Связь, Å					
Na(1)-O(1)	2.3187(17)	Sc(1)-O(1)	2.0114(14)	Sm(1)-O(3)	2.236(2)
Na(1)-O(1A)	2.3223(18)	Sc(1)-O(2)	2.0151(15)	Sm(1)-O(2)	2.267(2)
Na(1)-O(3)	2.367(3)	Sc(1)-O(3)	2.0669(16)	Sm(1)-O(1)	2.285(2)
Na(1)-O(2)	2.398(3)	Sc(1)-O(3A)	2.0775(16)	Sm(1)-O(4)	2.611(2)
Na(1)-N(1)	2.6457(19)	Sc(1)-N(1)	2.3573(17)	Sm(1)-O(5)	2.614(2)
Na(1)-N(1A)	2.7608(19)	Sc(1)-N(2)	2.3946(18)	Sm(1)-N(2)	2.634(3)
Na(1)...Na(1A)	2.7371(17)	Sc(1)...Sc(1A)	3.3456(8)	Sm(1)-N(3)	2.664(3)
Угол, °					
Na(1)-O(1)-Na(1A)	72.28(6)	Sc(1)-O(3)-Sc(1A)	107.66(7)	O(1)-Sm(1)-N(1)	62.26(8)
Na(1)-N(1)-Na(1A)	60.79(5)	O(1)-Sc(1)-O(2)	130.98(6),	O(2)-Sm(1)-N(2)	64.44(8)
O(1)-Na(1)-O(1A)	107.72(6)	O(1)-Sc(1)-O(3)	107.14(6)	O(3)-Sm(1)-N(3)	64.26(8)
O(1)-Na(1)-N(1)	63.99(6)	O(2)-Sc(1)-O(3)	112.60(6)	O(4)-Sm(1)-O(5)	62.95(8)
O(1A)-Na(1)-N(1)	83.04(6)	O(1)-Sc(1)-O(3A)	110.35(6)		
O(1)-Na(1)-N(1A)	80.58(6)	O(2)-Sc(1)-O(3A)	108.21(6)		
O(1A)-Na(1)-N(1A)	62.01(6)	O(3)-Sc(1)-O(3A)	72.34(7)		
N(1)-Na(1)-N(1A)	119.21(5)	O(1)-Sc(1)-N(1)	72.35(6)		
		O(2)-Sc(1)-N(1)	86.83(6)		
		O(3)-Sc(1)-N(1)	149.02(7)		
		O(3A)-Sc(1)-N(1)	78.84(6)		

		O(1)-Sc(1)-N(2)	88.79(6)		
		O(2)-Sc(1)-N(2)	71.35(6)		
		O(3)-Sc(1)-N(2)	80.25(6)		
		O(3A)-Sc(1)-N(2)	150.07(6)		
		N(1)-Sc(1)-N(2)	130.13(6)		

Таблица ПЗ. Основные длины связей и валентные углы в Hbphen.

Связь, Å				Угол, °	
O(1)-C(1)	1.354(3)	O(2)-C(25)	1.359(5)	C(1)-O(1)-H(1A)	108(2)
O(1)-H(1A)	0.99(4)	O(2)-H(2A)	0.83(4)	C(15)-N(1)-C(16)	118.9(2)
N(1)-C(15)	1.326(3)	N(3)-C(39)	1.334(4)	C(13)-N(2)-C(14)	117.7(3)
N(1)-C(16)	1.355(3)	N(3)-C(40)	1.348(4)	C(25)-O(2)-H(2A)	108(3)
N(2)-C(13)	1.327(4)	N(4)-C(37)	1.335(5)	C(39)-N(3)-C(40)	119.0(4)
N(2)-C(14)	1.350(4)	N(4)-C(38)	1.346(5)	C(37)-N(4)-C(38)	117.3(4)

Таблица П4. Основные длины связей в Sm(15), Er(17), Yb(18).

	Комплекс					
	Sm(15)		Er(17)		Yb(18)	
	A	B	A	B	A	B
Связь, Å						
Ln(1)-O(1)	2.330(3)	2.319(3)	2.2837(18)	2.2802(18)	2.252(3)	2.238(3)
Ln(1)-O(2)	2.320(2)	2.315(2)	2.2668(18)	2.2627(17)	2.242(3)	2.252(3)
Ln(1)-O(3)	2.341(2)	2.334(2)	2.2860(18)	2.2840(19)	2.268(3)	2.257(3)
Ln(1)-N(1)	2.567(3)	2.571(3)	2.499(2)	2.507(2)	2.473(3)	2.476(3)
Ln(1)-N(2)	2.660(3)	2.672(3)	2.608(2)	2.626(2)	2.601(4)	2.602(3)
Ln(1)-N(3)	2.539(3)	2.522(3)	2.480(2)	2.475(2)	2.448(3)	2.434(3)
Ln(1)-N(4)	2.673(3)	2.693(3)	2.590(2)	2.598(2)	2.605(3)	2.610(3)
Ln(1)-N(5)	2.673(3)	2.662(3)	2.581(2)	2.588(2)	2.584(3)	2.562(3)
Ln(1)-N(6)	2.754(3)	2.748(3)	2.697(2)	2.696(2)	2.697(4)	2.688(4)
O(1)-C(1)	1.305(4)	1.302(4)	1.306(3)	1.307(3)	1.318(5)	1.301(5)
O(2)-C(25)	1.306(4)	1.297(4)	1.305(3)	1.304(3)	1.304(5)	1.295(5)
O(3)-C(49)	1.289(4)	1.294(4)	1.297(3)	1.302(3)	1.295(5)	1.304(5)
N(1)-C(15)	1.331(5)	1.335(4)	1.332(3)	1.334(3)	1.333(5)	1.328(5)
N(1)-C(16)	1.353(5)	1.349(5)	1.352(3)	1.355(3)	1.346(5)	1.345(5)

N(2)-C(13)	1.323(5)	1.324(5)	1.326(4)	1.328(4)	1.322(6)	1.326(6)
N(2)-C(14)	1.356(4)	1.348(5)	1.366(4)	1.354(3)	1.362(5)	1.367(6)
N(3)-C(39)	1.335(4)	1.333(4)	1.321(3)	1.332(3)	1.333(5)	1.332(5)
N(3)-C(40)	1.354(4)	1.351(4)	1.350(3)	1.356(3)	1.345(5)	1.353(5)
N(4)-C(37)	1.329(4)	1.330(5)	1.334(3)	1.339(3)	1.333(5)	1.327(5)
N(4)-C(38)	1.356(5)	1.358(5)	1.361(3)	1.361(4)	1.368(5)	1.354(5)
N(5)-C(63)	1.344(4)	1.329(4)	1.335(3)	1.339(4)	1.333(5)	1.331(5)
N(5)-C(64)	1.356(4)	1.356(4)	1.359(3)	1.354(4)	1.345(5)	1.356(5)
N(6)-C(61)	1.329(5)	1.331(5)	1.333(4)	1.325(4)	1.318(6)	1.329(6)
N(6)-C(62)	1.360(5)	1.360(5)	1.357(3)	1.371(3)	1.358(5)	1.360(5)

Таблица П5. Основные длины связей и валентные углы в Y(20) и Yb(31).

	Комплекс			
	Y(20)		Yb(31)	
	A	B	A	B
Связь, Å				
M(1)-O(1)	2.188(5)	2.164(5)	2.143(3)	2.128(3)
M(1)-O(2)	2.159(5)	2.136(5)	2.129(3)	2.106(3)
M(1)-O(3)	2.294(4)	2.285(4)	2.267(3)	2.255(3)
M(1)-O(3')	2.317(4)	2.307(4)	2.289(3)	2.270(3)
M(1)-N(1)	2.485(6)	2.526(6)	2.472(4)	2.497(4)
M(1)-N(2)	2.469(6)	2.493(6)	2.466(4)	2.472(4)
M(1)-N(3')	2.596(6)	2.601(6)	2.551(3)	2.558(3)
M(1)...M(1')	3.6567(12)	3.6315(12)	3.6351(3)	3.6101(3)
O(1)-C(1)	1.277(9)	1.316(9)	1.295(6)	1.321(5)
O(2)-C(14)	1.294(10)	1.297(9)	1.293(6)	1.298(6)
O(3)-C(27)	1.336(8)	1.326(8)	1.351(4)	1.348(5)
Угол, °				
O(1)-M(1)-N(1)	71.35(19)	71.14(19)	72.38(11)	72.21(12)
O(2)-M(1)-N(2)	71.17(19)	71.7(2)	71.82(11)	72.18(12)
O(3')-M(1)-N(3')	65.46(17)	65.77(18)	66.97(10)	67.13(10)

Таблица П6. Основные длины связей в La(34), Nd(35), Sm(36).

	Комплекс				
	La(34)		Nd(35)		Sm(36)
	A	B	A	B	
Связь, Å					
Ln(1)–O(1)	2.2889(15)	2.2943(16)	2.243(3)	2.239(3)	2.2075(15)
Ln(1)–O(2)	2.2806(16)	2.259(13)	2.226(3)	2.11(2)	2.2062(14)
Ln(1)–O(3)	2.7176(16)	2.6540(17)	2.673(3)	2.568(12)	2.702(6)
Ln(1)–O(4)	2.6560(16)	2.6809(17)	2.598(3)	2.738(10)	2.575(6)
Ln(1)–N(1)	2.7355(19)	2.7224(18)	2.685(3)	2.674(3)	2.6534(16)
Ln(1)–N(2)	2.7487(18)	2.757(10)	2.702(3)	2.68(3)	2.6751(16)
Ln(1)–CCp	2.836(2)–2.894(2)	2.844(4)–2.884(9)	2.772(4)–2.835(4)	2.773(10)–2.797(18)	2.763(5)–2.839(6)
O(1)–C(1)	1.314(3)	1.306(3)	1.303(4)	1.303(5)	1.305(2)
O(2)–C(14)	1.307(3)	1.313(8)	1.298(5)	1.316(7)	1.305(2)
N(1)–C(3)	1.376(3)	1.380(3)	1.376(5)	1.378(5)	1.372(2)
N(1)–C(4)	1.332(3)	1.336(3)	1.334(5)	1.332(5)	1.341(3)
N(2)–C(16)	1.371(3)	1.375(8)	1.375(5)	1.380(7)	1.369(3)
N(2)–C(17)	1.336(3)	1.330(8)	1.330(5)	1.337(7)	1.338(3)

Таблица П7. Основные длины связей и валентные углы в DyI(Per)(DME)₂·Per (40), K(Per)(DME)₄ (41) и SmI(Per)(THF)₄ (42)

Комплекс					
DyI(Per)(DME) ₂ ·Per (40)		K(Per)(DME) ₄ (41)		SmI(Per)(THF) ₄ (42)	
Связь, Å					
Dy(1)–I(1)	3.0941(5)	K(1)–O(1)	2.8402(13)	Sm(1)-I(1)	3.2902(3)
Dy(1)–O(1)	2.413(4)	K(1)–O(2)	2.7446(13)	Sm(1)–O(1)	2.481(3)
Dy(1)–O(2)	2.406(4)	K(1)–O(3)	2.7324(12)	Sm(1)–O(2)	2.523(3)
Dy(1)–O(3)	2.458(4)	K(1)–O(4)	2.8614(13)	Sm(1)–O(3)	2.538(3)
Dy(1)–O(4)	2.465(5)	C(1)–C(2)	1.386(2)	Sm(1)–O(4)	2.493(3)
Dy(1)–C(1)	2.584(7)	C(1)–C(10)	1.409(2)	Sm(1)–C(1)	2.717(4)
Dy(1)–C(10)	2.686(6)	C(2)–C(3)	1.377(3)	Sm(1)–C(2)	2.728(4)
Dy(1)–C(11)	2.638(6)	C(3)–C(4)	1.413(2)	Sm(1)–C(3)	2.653(4)
Dy(1)–C(20)	2.529(7)	C(4)–C(5)	1.413(2)	Sm(1)…C(4)	3.032(4)
C(1)–C(2)	1.418(10)	C(4)–C(9)	1.440(2)	Sm(1)…C(9)	3.037(4)
C(1)–C(10)	1.445(9)	C(5)–C(6)	1.380(3)	Sm(1)–C(10)	2.745(4)

C(10)–C(11)	1.410(9)	C(6)–C(7)	1.387(2)	C(1)–C(2)	1.370(6)
C(11)–C(20)	1.457(9)	C(7)–C(8)	1.408(2)	C(1)–C(10)	1.458(5)
C(19)–C(20)	1.403(10)	C(8)–C(9)	1.429(2)	C(2)–C(3)	1.414(6)
		C(9)–C(10)	1.429(2)	C(3)–C(4)	1.457(6)
		C(10)–C(8)'	1.449(2)	C(4)–C(5)	1.409(6)
				C(4)–C(9)	1.426(6)
				C(5)–C(6)	1.395(7)
				C(6)–C(7)	1.372(7)
				C(7)–C(8)	1.426(6)
				C(8)–C(9)	1.425(5)
				C(9)–C(10)	1.451(5)
				C(10)–C(11)	1.433(5)
Угол, °					
O(1)Dy(1)O(2)	67.40(16)	O(1)–K(1)–O(2)	60.29(4)	I(1)–Sm(1)–C(1)	150.60(9)
O(2)Dy(1)O(3)	140.86(15)	O(3)–K(1)–O(4)	60.26(4)	I(1)–Sm(1)–C(2)	157.00(8)
O(3)Dy(1)O(4)	67.56(15)	O(2)–K(1)–O(2)'	172.31(6)	I(1)–Sm(1)–C(3)	153.04(9)
O(4)Dy(1)O(1)	76.20(16)	O(3)–K(1)–O(3)'	167.86(6)	I(1)–Sm(1)...C(4)	149.01(8)
O(1)Dy(1)O(3)	143.34(16)	O(1)–K(1)–O(4)'	147.01(4)	I(1)–Sm(1)...C(9)	144.02(8)
O(2)Dy(1)O(4)	137.03(16)	O(3)–K(1)–O(4)'	131.18(4)	I(1)–Sm(1)–C(10)	142.57(8)
C(1)Dy(1)C(10)	31.76(19)			O(1)–Sm(1)–O(2)	93.56(10)
C(10)Dy(1)C(11)	30.7(2)			O(2)–Sm(1)–O(3)	78.11(10)
C(11)Dy(1)C(20)	32.7(2)			O(3)–Sm(1)–O(4)	81.92(10)
C(1)Dy(1)C(20)	69.6(2)			O(4)–Sm(1)–O(1)	95.09(10)
I(1)Dy(1)C(1)	115.43(16)				
I(1)Dy(1)C(10)	135.31(15)				
I(1)Dy(1)C(11)	163.13(15)				
I(1)Dy(1)C(20)	163.87(15)				
I(1)Dy(1)O(1)	94.69(11)				
I(1)Dy(1)O(2)	77.43(11)				
I(1)Dy(1)O(3)	76.54(11)				
I(1)Dy(1)O(4)	83.78(11)				
I(1)Dy(1)C(1)	115.43(16)				
I(1)Dy(1)C(10)	135.31(15)				
I(1)Dy(1)C(11)	163.13(15)				
I(1)Dy(1)C(20)	163.87(15)				