

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

---

*на правах рукописи*



Уточникова Валентина Владимировна

**Направленный синтез ароматических  
карбоксилатов лантанидов для создания  
люминесцентных материалов на их основе**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

научный консультант:  
доктор химических наук,  
профессор Кузьмина Н.П.



*Москва – 2019*

Работа выполнена  
на кафедре неорганической химии  
Химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор  
**Кузьмина Наталия Петровна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Бочкарев Михаил Николаевич**

доктор химических наук  
**Мустафина Асия Рафаэлевна**

доктор химических наук, профессор  
**Тунник Сергей Павлович**

Защита состоится “27” декабря 2019 года в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

e-mail: dissovetinorg@gmail.com, valentina.utochnikova@gmail.com

С текстом диссертации можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27, Фундаментальная библиотека, сектор А, комн. 812) и на сайте ИАС «ИСТИНА» <https://istina.msu.ru/dissertations/241696995/>

Автореферат разослан “23” октября 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.02.09  
кандидат химических наук

Хасанова Нелли Ракиповна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Создание люминесцентных материалов было и остается важной фундаментальной и практической задачей. Развитие новых областей применения, таких как биовизуализация, хемо- и физическая сенсорика и создание органических светодиодов (OLED), делает еще более актуальным направленный синтез люминесцентных соединений – предшественников материалов с заданными фотофизическими, химическими и термодинамическими свойствами. Среди множества предложенных и уже нашедших широкое применение классов органических люминофоров стоит особо выделить люминесцентные координационные соединения (КС) лантанидов. Условно эти соединения можно представить в виде двух варьируемых блоков – центрального иона металла и органических лигандов, – направленный выбор и сочетание которых открывают широкие возможности для синтеза высокоэффективных эмиттеров, люминесцирующих в различных областях спектра: УФ, видимой или ИК.

Люминесценция КС лантанидов, обусловленная переходами между  $f-f$  уровнями центрального иона, уникальна: длительные времена жизни возбужденного состояния, узкие полосы в спектре и участие триплетного уровня лиганда в процессе сенсбилизации являются определяющими для целого ряда применений. Прикладной интерес к поиску новых высокоэффективных люминофоров на их основе неразрывно связан с фундаментальной задачей установления взаимосвязи между их составом, строением и люминесцентными свойствами. Однако для практического использования необходимо провести выбор соединений, которые будут обладать не только целевым свойством – люминесценцией с высоким квантовым выходом, – но и другими физико-химическими («прикладными») свойствами, которые требуются для превращения химического соединения в материал. К ним относятся высокая стабильность – химическая, термическая и при облучении светом, – а зачастую и высокая растворимость и пленкообразующие свойства, поскольку для ряда применений люминесцирующее вещество используется в виде тонких пленок или растворов, как, например, в OLED или в биовизуализации. В этой связи актуальным является не просто поиск новых люминесцирующих соединений, но и дизайн новых соединений, способных стать люминесцентными материалами.

Перспективными предшественниками таких материалов являются люминесцирующие ароматические карбоксилаты (АК) лантанидов, к достоинствам которых относятся высокая химическая и термическая стабильность, стабильность при облучении светом, а также возможность изменения их состава, строения и свойств с использованием химических приемов. К ним относятся варьирование анионного лиганда (анионов ароматических карбоновых кислот), введение дополнительного нейтрального лиганда в состав трис-карбоксилатов с образованием разнолигандных комплексов (РЛК) и получение гетерометаллических КС на основе однородно- и разнолигандных КС лантанидов. Понимание принципов и границ влияния этих способов по отдельности и при их комбинировании позволит получать люминесцентные материалы с заданными люминесцентными и другими необходимыми физико-химическими свойствами.

## **Цель работы**

**Цель диссертационной работы** состоит в разработке научных основ создания новых люминесцентных материалов путем модифицирования состава и строения координационных соединений лантанидов на основе ароматических карбоксилатов.

## **Конкретные задачи работы**

1. Анализ известных из литературы данных о фотофизических и физико-химических свойствах КС лантанидов с различными органическими лигандами с целью выбора эффективных подходов к дизайну АК лантанидов, потенциально обладающих необходимыми свойствами для превращения их в люминесцентные материалы.
2. Развитие методологического подхода к комплексному анализу состава и строения ароматических карбоксилатов с привлечением методов люминесцентной спектроскопии.
3. Синтез, анализ состава, строения и фотофизических свойств новых АК лантанидов, в том числе серий однородно- и разнолигандных и гетерометаллических КС.
4. Выявление закономерностей, связывающих изменение анионного лиганда, образование разнолигандных и гетерометаллических соединений со свойствами АК лантанидов, необходимыми для их превращения в люминесцентные материалы.
5. Использование выявленных закономерностей для управления свойствами ароматических карбоксилатов, необходимыми для получения на их основе электролюминесцентных материалов и материалов для биовизуализации, а также апробирование возможности применения этих соединений в опытных образцах OLED и для люминесценции *in cellulo*.
6. Оценка применимости выявленных закономерностей к получению люминесцентных материалов на основе КС лантанидов с лигандами других классов - основаниями Шиффа и фосфорилфенолят-анионами.

## **Объекты исследования**

В качестве объектов исследования в работе выбраны серии моно- и гетерометаллических АК лантанидов, в том числе разнолигандные комплексы с нейтральными лигандами (всего 46 анионных и 14 нейтральных лигандов), а также наночастицы фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ), поверхностно-модифицированные ароматическими карбоксилат-анионами. Для доказательства применимости выявленных закономерностей к другим классам соединений в круг объектов исследования были также включены комплексы РЗЭ с основаниями Шиффа и фосфорилфенолят-анионами.

## **Научная новизна**

1. Получено 306 монометаллических КС РЗЭ, из которых 283 – впервые, и 147 новых гетерометаллических соединений, для которых установлен состав, проведена характеристика свойств комплексом физико-химических методов и детально исследованы люминесцентные свойства. Для 45 из них определены кристаллические структуры.
2. Выявлены особенности строения и свойств ароматических карбоксилатов лантанидов в зависимости от состава и условий синтеза. Для характеристики состава и строения был развит и применен методологический подход, включающий использование люминесцентной спектроскопии
3. Впервые изучены особенности образования фторбензоатов лантанидов, в том числе разнолигандных, и выявлены факторы, влияющие на их состав и строение.
4. На примере исследованных ароматических карбоксилатов лантанидов разработан научный подход к направленному синтезу соединений – предшественников

люминесцентных материалов. Он основан на синтетических приемах, которые обеспечивают сочетание эффективной люминесценции с необходимыми для материалов физико-химическими свойствами: химической и термической стабильностью и стабильностью при облучении светом, высокой растворимостью, транспортными свойствами и др.

5. Выявлены возможности и ограничения трех способов дизайна АК лантанидов – варьирования анионного лиганда, образования разнолигандных комплексов и получения гетерометаллических соединений, – как по отдельности, так и в сочетании друг с другом при одновременном варьировании люминесцентных и физико-химических характеристик ароматических карбоксилатов лантанидов (растворимость, поглощение, транспортные свойства) для дизайна люминесцентных материалов на основе этих соединений.
6. Для нанесения тонких пленок нерастворимых АК лантанидов предложен новый химический метод, основанный на разложении в пленке его прекурсора – разнолигандного комплекса (РЛК). Показано, что этим методом можно наносить и композитные тонкие пленки, содержащие АК лантанида в матрице.
7. Впервые проведено разностороннее исследование влияния образования гетерометаллических комплексов на люминесцентные свойства на примере АК лантанидов.
8. Впервые определены величины электронной и дырочной подвижности в пленках КС лантанидов, нанесенных из раствора.
9. При изучении некоторых комплексов с фосфорилфенолят-анионами и основаниями Шиффа показано, что предложенный подход к дизайну КС лантанидов не является специфическим для класса ароматических карбоксилатов и может быть распространен на другие классы КС лантанидов.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Получены новые координационные соединения лантанидов, которые по совокупности люминесцентных и других физико-химических свойств могут служить компонентами люминесцентных материалов.
2. В рамках трех способов дизайна КС лантанидов (варьирование анионного лиганда, введение нейтрального лиганда, образование гетерометаллических КС) выявлены конкретные: а) алгоритм варьирования анионного лиганда, б) классы нейтральных лигандов и в) природа и доля второго металла при получении люминесцентных материалов для различных применений.
3. Способность АК лантанидов обратимо присоединять и отщеплять нейтральный донорный лиганд положена в основу нового метода нанесения пленок нерастворимых ароматических карбоксилатов из раствора с использованием прекурсора – разнолигандного комплекса.
4. Выявлен критерий возникновения концентрационного тушения для КС тербия и европия, с помощью которого показано, что для КС с органическими лигандами концентрационное тушение обычно нехарактерно, так как низкая симметрия окружения приводит к коротким временам жизни, а наличие объемного лиганда – к низкой концентрации.
5. Обнаружено новое явление – мультифотонная релаксация, которое заключается в многократном последовательном излучении нескольких фотонов при однократном возбуждении и является причиной многократного повышения квантового выхода. Так, показано, что высокий квантовый выход терефталатов лантанидов, в том числе гетерометаллических, происходит за счет мультифотонной релаксации.

6. Сочетание приемов направленного варьирования анионного лиганда и введения нейтрального лиганда в состав КС тербия и европия позволило сочетать в одном КС эффективность люминесценции, растворимость и транспортные свойства, достаточные для их применения в OLED.
7. На примере ароматических карбоксилатов лантанидов сформулированы основные принципы и продемонстрированы особенности модифицирования состава и строения, позволяющие получать на основе люминесцирующих соединений электролюминесцентные (ЭЛ) материалы и материалы для люминесцентной биовизуализации. Эти принципы не являются специфическими и применимы к другим классам КС лантанидов.
8. Сочетание приемов направленного варьирования анионного лиганда и образования гетерометаллического комплекса позволило получить КС иттербия с максимальным на сегодняшний день квантовым выходом в порошке.
9. Сочетание приемов направленного варьирования анионного лиганда и введения нейтрального лиганда позволило получить КС европия с максимальным среди известных КС европия квантовым выходом, обладающее достаточной растворимостью и транспортными свойствами для применения в OLED.
10. Получены растворимые КС иттербия с основаниями Шиффа, на основе которых созданы OLED с максимальной эффективностью среди устройств на основе КС иттербия, нанесенных из раствора.
11. Предложено теоретическое описание материалов для люминесцентной термометрии и показано, что при эффективном переносе энергии между излучающими возбужденными состояниями и/или высокой температуре (Т) максимальная чувствительность ( $S_r$ ) составляет  $S_r = \frac{E_a}{kT^2} (\%/K)$  ( $E_a$  – зазор между возбужденными состояниями,  $k$  – постоянная Больцмана).
12. На основе КС европия с основаниями Шиффа получены материалы для люминесцентной термометрии, демонстрирующие высокую чувствительность.

### **Практическая значимость работы**

Разработан методологический подход к направленному синтезу ароматических карбоксилатов, который можно использовать для получения новых фото- и электролюминесцентных материалов. Среди известных приемов варьирования состава выявлены наиболее перспективные для создания фото- и электролюминесцентных материалов. Эффективность этих подходов подтверждена их успешным использованием в качестве новых эмиссионных материалов для OLED и для биовизуализации.

Сформулированы условия, необходимые для повышения эффективности люминесценции КС лантанидов в ИК диапазоне, при выполнении которых получен ИК люминофор с рекордным значением квантового выхода в порошке (2.5%). Выявлен универсальный критерий, позволяющий предсказывать возникновение концентрационного тушения в соединениях лантанидов – как координационных, так и в неорганических солях. Продemonстрирована возможность двукратного увеличения квантового выхода ионной люминесценции европия в его КС при частичной замене ионов европия ионами тербия.

Предложен метод осаждения тонких пленок нерастворимых и нелетучих КС для последующего использования в качестве тонкопленочных ЭЛ материалов. Предложен алгоритм выбора нейтрального лиганда, природы и доли второго металла и способов варьирования анионного лиганда, для решения задачи создания

нового люминесцентного материала для конкретного применения. С его использованием получены новые электролюминесцентные материалы и материалы для люминесцентной биовизуализации.

Величины фотофизических характеристик комплексов лантанидов и нанесенных тонких пленок, определенные в работе, могут быть использованы в качестве справочных данных. Полученные в работе рентгеноструктурные данные включены в Кембриджский банк структурных данных (КБСД).

Материалы диссертации использованы в курсе лекций по люминесценции координационных соединений, прочитанных автором для студентов и аспирантов Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова (2012-2019 гг.), положены в основу ряда задач спецпрактикума (2012-2019 гг.) и легли в основу методических разработок по этим дисциплинам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 09-03-00850, 13-03-12453, 14-03-32052, 16-53-76018, 16-29-10755, 18-33-00250, 18-33-20210), стипендии и грантов Президента РФ (СП-7613.2013.1, МК-2810.2017.3, МК-2799.2019.3), европейского проекта MEraNet-Rus (проект 208 SOLUM), Российского научного фонда (грант 17-73-10072).

#### **Личный вклад автора**

Автору принадлежит решающая роль в определении направлений исследований, выборе и реализации экспериментальных подходов, интерпретации и обобщении результатов. Экспериментальная часть работы выполнена автором совместно со студентами лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, работавшими под научным руководством автора и защитившими дипломные работы. Рентгеноструктурные исследования выполнены в соавторстве с к.х.н. И.С. Бушмариновым, к.х.н. И.В. Ананьевым (ИНЭОС РАН) и к.х.н. А.В. Мироновым, сотрудником кафедры неорганической химии. Измерения люминесцентных характеристик выполнены в соавторстве с д.ф.-м.н. Л.С. Лепневым (ФИАН РАН), проф. Р. Ван Деном (Университет Гента, Бельгия), Dr. hab. Л. Марчиняком (ИНТиБС, Вроцлав, Польша) и А.А. Авериным (ИФХЭ РАН). Синтез некоторых органических лигандов выполнен к.х.н. К.В. Зайцевым, сотрудником кафедры органической химии, и к.х.н. А.В. Бурловым (Южный Федеральный Университет). Микроскопические исследования выполнены в соавторстве с сотрудниками кафедры неорганической химии к.х.н. А.В. Гаршевым, к.х.н. В.А. Лебедевым, к.х.н. И.В. Росляковым. Изготовление органических светодиодов выполнено в соавторстве с к.ф.-м.н. А.А. Ващенко (ФИАН РАН) и с Dr. М. Хоффманом (Fraunhofer FER, Дрезден, Германия).

#### **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на Международных Крутинских Летних Школах в 2012-2015 и 2019 годах (Крутин, Польша), конференции E-MRS (Лилль, Франция, 2014 г.), 7-й и 9-й Международной конференции по f-элементам (Удине, Италия, 2013 г.; Оксфорд, Великобритания, 2015 г.), I – IV Всероссийских конференциях День Редких Земель (2015-2018 гг., Нижний Новгород), международной конференции ESTE-2016 (Вроцлав, Польша, 2016 г.), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017 г.), в качестве ключевого доклада на Международной конференции International Conference on Luminescence (Жуан Песоа, Бразилия, 2017), а также

представлены в серии пленарных докладов, сделанных в Технологическом Институте Карлсруэ (Карлсруэ, Германия) в качестве приглашенного исследователя.

### **Публикации**

Результаты работы представлены в 37 публикациях в реферируемых российских и зарубежных журналах и в 11 патентах. Сделано более 50 докладов на российских и международных конференциях.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация изложена на 398 страницах, не считая приложения, и содержит 272 рисунка, 58 таблиц и 374 литературные ссылки. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, а также приложения на 178 страницах, содержащего в том числе экспериментальную часть.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### *Обзор литературы*

Эта глава содержит краткий обзор литературы, где приводятся сведения об особенностях строения и люминесцентных свойств ароматических карбоксилатов лантанидов. При анализе особенностей строения основное внимание уделено влиянию пара-заместителя в замещенных бензоат-анионах, проведен анализ длин связей Ln-O в замещенных бензоатах лантанидов и рассмотрены особенности строения гетероароматических карбоксилатов. Ароматические карбоксилаты склонны к образованию координационных полимеров, что приводит к низкой растворимости. К разрушению полимерной структуры может привести введение некоторых заместителей или нейтральных лигандов. Наиболее часто наблюдаемый способ координации лиганда – бидентатно-мостиковый. С одним и тем же лигандом могут образовываться комплексы различного состава и строения. При наличии гетероатома в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной группы возможна его координация с образованием пятичленного цикла с участием атомов кислорода карбокси-группы.

При обсуждении люминесцентных свойств рассмотрены особенности как фото-, так и электролюминесценции, и обсуждены возможности использования методов люминесцентной спектроскопии для анализа состава и строения люминесцирующих КС лантанидов в виде порошка и тонкой пленки. Люминесценция КС лантанидов обусловлена f-f переходами внутри отдельных ионов. Собственное поглощение ионов лантанидов мало из-за запрета f-f переходов, и чтобы его повысить, часто используют координационные соединения с органическими лигандами. При этом вместо прямого возбуждения иона лантанида происходит поглощение энергии органическим лигандом с последующей передачей поглощенной энергии с триплетного уровня лиганда на возбужденный уровень лантанида, с которого происходит люминесценция. Энергия триплетного уровня является важной характеристикой лиганда и определяется из спектров фосфоресценции КС гадолиния одним из двух способов: по началу полосы или по положению максимума 0-фононного перехода; она понижается с ростом  $\pi$ -системы. Еще одним базовым требованием к лиганду является отсутствие тушения люминесценции. К основным типам тушения относится колебательное, в первую очередь за счет ОН-колебаний, к которому в разной степени чувствительна люминесценция разных ионов. В КС европия, для которого относительно устойчива степень окисления +2, люминесценция может тушиться за счет состояния с переносом заряда лиганд-металл (LMCT), если лиганд содержит группы, способные к окислению. Его наличие можно определить из спектров диффузного отражения (СДО). Наиболее интенсивную люминесценцию, в том числе в составе ароматических карбоксилатов, демонстрируют ионы тербия (квантовый выход бензоата тербия достигает 100%) и европия, для которого достигнут квантовый выход 80%; также интерес представляют ионы, излучающие в ИК диапазоне (Nd, Er, Yb), среди которых наибольший квантовый выход достигнут для КС иттербия (1.2% в порошке).

КС лантанидов, в том числе гетерометаллические, демонстрируют и эффективную электролюминесценцию, что, в сочетании с непревзойденно узкими эмиссионными полосами, делает их перспективными материалами для органических светодиодов (OLED). Однако эффективную электролюминесценцию демонстрируют только эмиссионные слои, нанесенные из газовой фазы; для OLED на основе люминофоров разных классов, нанесенных из раствора, характерны низкие

эффективности. В частности, самая высокая яркость OLED на основе нелетучих ароматических карбоксилатов составляет 110 Кд/м<sup>2</sup>.

На основании изученных данных литературы к основным способам модифицирования строения и свойств координационных соединений лантанидов отнесены: (1) модифицирование анионного лиганда, а именно введение заместителей, введение гетероатомов и изменение длины сопряжения, (2) введение в состав координационного соединения нейтральных лигандов и (3) образование гетерометаллических соединений. Сформулированы нерешенные проблемы в области получения люминесцентных материалов на основе координационных соединений лантанидов и обоснованы задачи работы.

В качестве ионов лантанидов выбраны Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>, демонстрирующие интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне, ИК излучающие Yb<sup>3+</sup>, а также Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и реже Dy<sup>3+</sup>. КС Gd<sup>3+</sup> использованы для определения энергии триплетного состояния и как образцы сравнения при регистрации СДО наравне с КС La<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>. КС других ионов получены в ряде случаев для установления особенностей строения комплексов при движении по ряду РЗЭ.

## ***Дизайн люминесцирующих ароматических карбоксилатов лантанидов***

### ***Химическое модифицирование анионного лиганда***

На первом этапе для рассмотрения были выбраны однороднолигандные ароматические карбоксилаты и их гидраты и изучено влияние модифицирования анионного лиганда на состав, строение и люминесцентные свойства комплекса. Для этого использовано три различных приема: введение заместителей в бензольное кольцо бензоат-аниона, увеличение длины сопряжения и введение гетероатомов. Такое модифицирование приводит как к изменению поглощения и энергии триплетного уровня лиганда, так и к изменению окружения центрального иона, что влияет на излучательное время жизни. Кроме того, тушение люминесценции в комплексах с анионами выбранных кислот также различно, что сказывается на люминесцентных свойствах.

### ***Варьирование заместителей в ароматическом ядре***

Многие ароматические карбоксилаты лантанидов проявляют высокий квантовый выход вплоть до 100%, однако из-за полимерного строения они часто обладают низкой растворимостью как в воде, так и в органических растворителях, что препятствует их широкому применению. В качестве одного из способов увеличения растворимости мы предложили фторирование органического лиганда. Этот прием может позволить не только повысить растворимость комплексов лантанидов, но и увеличить эффективность их люминесценции за счет уменьшения эффекта тушения люминесценции через высокочастотные колебания функциональных групп. В круг объектов исследования введены фторбензоаты лантанидов с различной степенью замещения, а также фторированные бензоаты с заместителями, отличными от атомов фтора, а именно -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -COOMe и -CH<sub>2</sub>OH, что позволило выявить их влияние на люминесценцию комплексов. Структурные формулы кислот приведены на схеме ниже.

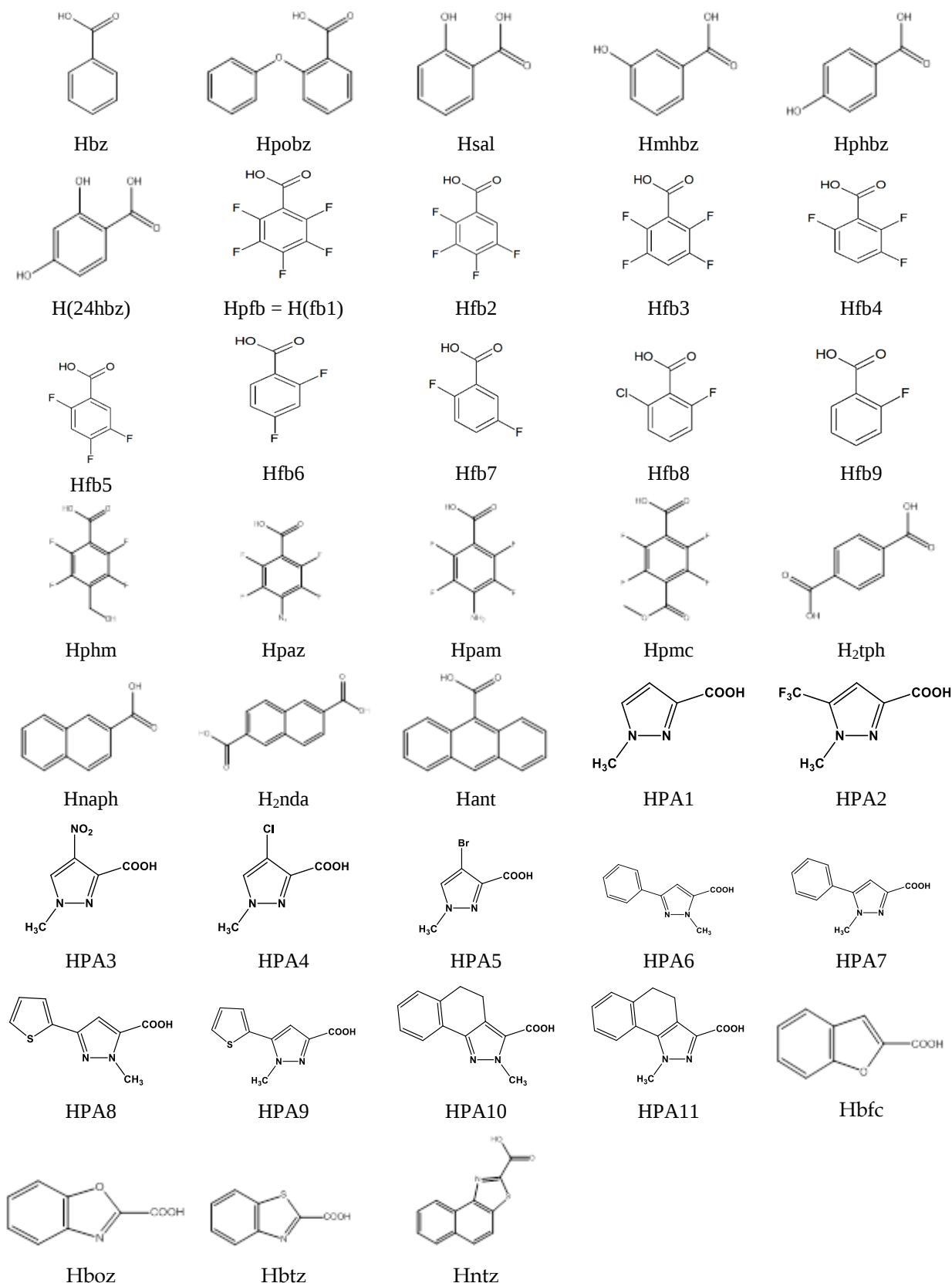
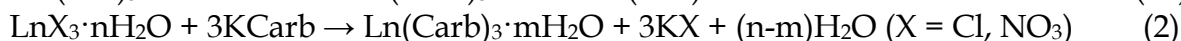
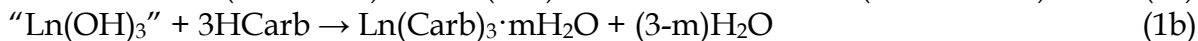
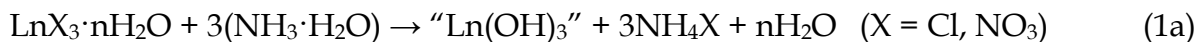


Рис. 1 Структурные формулы использованных кислот.

Синтез комплексов проводили различными способами, при этом для определения индивидуальности полученных продуктов при синтезе варьировали соотношение реагентов и убеждались в неизменности состава полученных соединений. Растворимые в воде ароматические карбоксилаты получали

взаимодействием избытка свежесозданного гидроксида лантанида “Ln(OH)<sub>3</sub>” и раствора кислоты с последующим отделением непрореагировавшего гидроксида (1a, b). Раствор комплекса упаривали досуха, полученный продукт перекристаллизовывали из воды. Нерастворимые в воде ароматические карбоксилаты получали по обменной реакции между водорастворимыми солями лантанида и выбранной кислоты (2). В результате получено 90 КС РЗЭ, из которых 87 – новые.



Осадок отделяли фильтрованием и промывали водой.

Оказалось, что все полученные фторбензоаты обладают высокой растворимостью в распространенных органических растворителях, а многие из них и в воде. В ходе работы были определены кристаллические структуры ряда комплексов и оценено их строение в растворе, а также изучены фотофизические характеристики.

При исследовании кристаллических структур фторбензоатов лантанидов почти для всех комплексов было обнаружено различие строения порошков, выделенных быстрым упариванием растворителя из раствора при повышенной температуре, и монокристаллов, выделенных медленным упариванием растворителя при комнатной температуре. Так, монокристаллические пентафторбензоаты имеют мономерное Ln(pfb)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> или димерное строение [Ln(pfb)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, фрагменты координационного окружения лантанидов для этих структур показаны на Рис. 2. Быстрым упариванием при повышенной температуре были получены полимеры Ln(pfb)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) с более низким гидратным составом: координационная сфера лантанидов в данном случае насыщается за счет проявления мостиковых функций лигандов (Рис. 2д). Их строение определяли по порошковым данным. Карбоксильная группа лиганда (pfb)<sup>-</sup> имеет монодентатную (κ<sup>1</sup>) или бидентатную (κ<sup>2</sup>) функцию.

Такое структурное разнообразие (Рис. 2) мы объясняем низким значением рКа пентафторбензойной кислоты, что приводит к снижению комплексообразующей способности ее аниона, в результате чего с анионами pfb<sup>-</sup> способны конкурировать молекулы воды. Для пентафторбензоатов лантанидов способы координации лиганда изменяются по ряду РЗЭ.

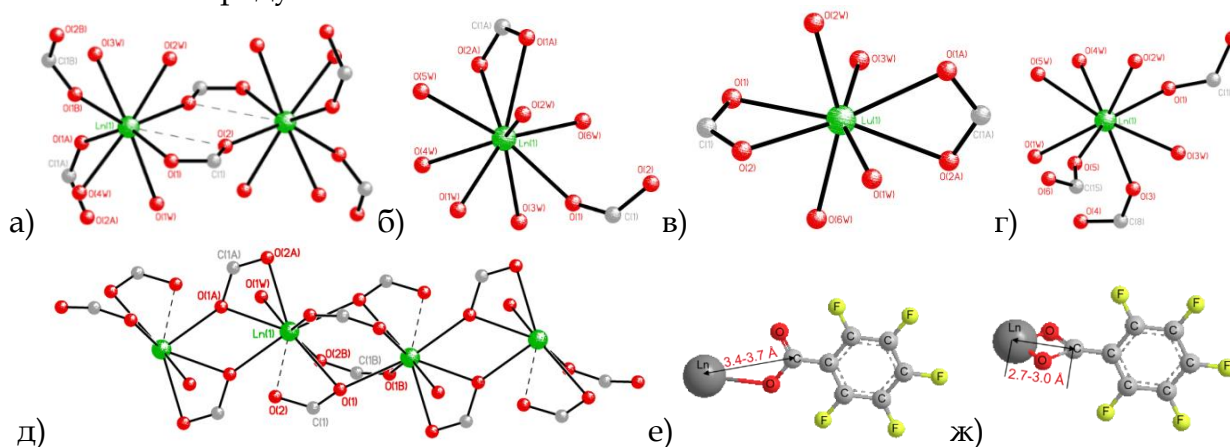


Рис. 2 а-д) Координационное окружение лантанидов в исследуемых комплексах, полученных в виде: а)-г) монокристаллов, д) порошков. е-ж) Две возможные координации для фрагмента Ln-(pfb): е) κ<sup>1</sup> координация, ж) κ<sup>2</sup> координация.

При переходе к частично фторированным бензоатам увеличение устойчивости комплексов из-за снижения кислотности фторбензойных кислот приводит к меньшему структурному разнообразию комплексов лантанидов для каждого лиганда. Анализ полученных кристаллических структур фторбензоатов с анионами fb1-fb9 позволил выявить некоторые закономерности строения фторбензоатов в зависимости как от металла, так и от типа лиганда. Так, по типу координационного окружения иона лантанида в кристалле мы разделили большинство изученных комплексов на две группы подобных соединений (Рис. 3). Соединения внутри каждой группы отличаются числом и положением атомов фтора, природой растворителя и кристаллографической группой, но несмотря на это имеют близкие координаты атомов. Число атомов фтора в орто-положении бензольного кольца ( $n_{ortho}$ ) является самым важным фактором, влияющим на кристаллические структуры фторированных бензоатов. Так, ароматическое кольцо в структуре КС с  $n_{ortho} = 2$  (fb1, fb3, fb4, fb8) образует угол около  $30^\circ$  относительно плоскости COO-группы (Рис. 3в), тогда как в КС с  $n_{ortho} = 1$  (fb2, fb5, fb6, fb7, fb9) ароматическое кольцо лежит параллельно COO-группе.

Изучение фазового состава порошков показало, что эти соединения часто кристаллизуются в виде смеси полиморфных форм, что также связано с высокой кислотностью фторбензойных кислот ( $pK_a = 1.4 - 2.6$ ). Несмотря на это, фазовый состав каждого порошка  $Ln(fb)_3(H_2O)_x$  воспроизводим. Анализ фазового состава порошков также выявил важность параметра  $n_{ortho}$ . В комплексах с  $n_{ortho} = 1$  обычно более стабильна фаза, соответствующая монокристаллу  $\{[Eu(fb5)_3(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ . В комплексах с  $n_{ortho} = 2$  наиболее часто встречается фаза, соответствующая монокристаллу  $[Eu(fb4)_3(H_2O)]_n$ .

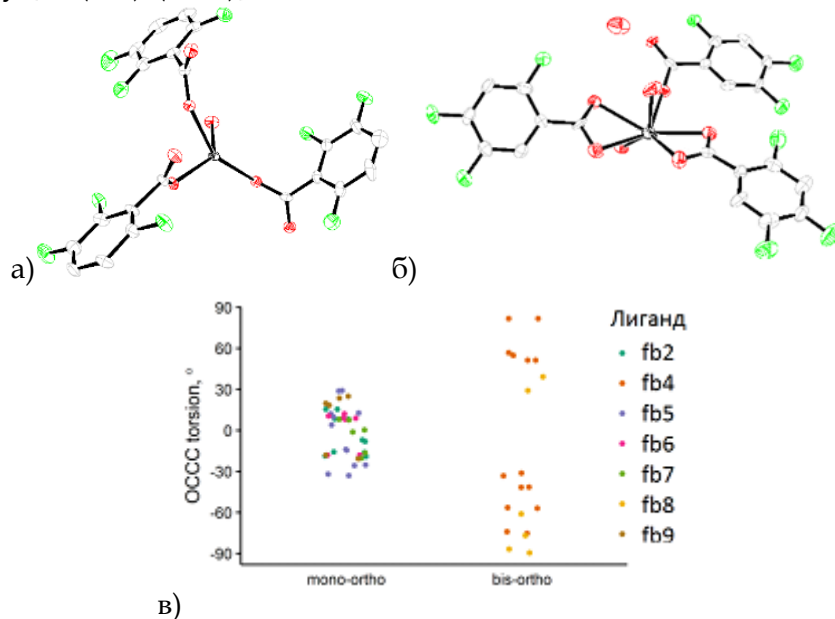


Рис. 3 Координационное окружение в структурах а)  $[Eu(fb4)_3(H_2O)]_n$  ( $n_{ortho} = 2$ ) и б)  $\{[Eu(fb5)_3(H_2O)_2](H_2O)\}_n$  ( $n_{ortho} = 1$ ). Обозначения атомов: Eu – черный, С – серый, О – красный, F – зеленый. в) Торсионные углы OCCC ( $<90^\circ$ ) в структурах всех изученных комплексов. Небольшой сдвиг вдоль оси x добавлен, чтобы уменьшить перекрывание.

Наличие заместителей в пара-положении ( $-NH_2$ ,  $-N_3$  и  $-CH_2OH$ ) влияет на строение комплексов, а именно взаимную ориентацию лигандов, что объясняется

участием этих групп в межмолекулярных взаимодействиях. Так, структура  $\text{Tb}(\text{paz})_3(\text{H}_2\text{O})_6$  состоит из слоев, которые связаны друг с другом контактами между азидо-группами лигандов (Рис. 4). В то же время строение димерных фрагментов комплексов лантанидов с  $\text{tfb}$  и  $\text{pmc}$ , содержащих в пара-положении заместители  $-\text{H}$  и  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ , совпадает.

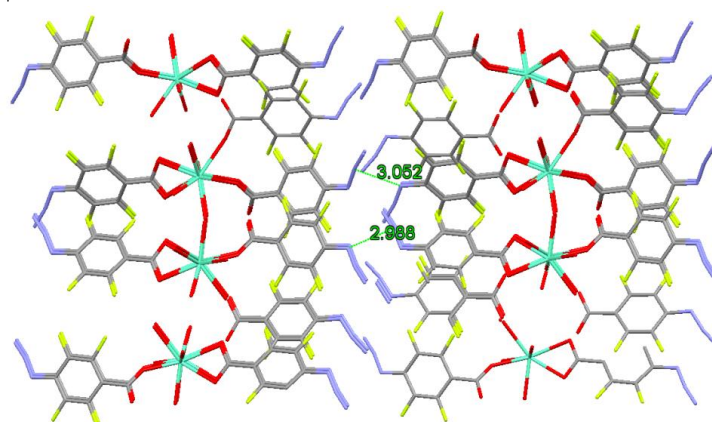


Рис. 4 Фрагмент упаковки в структуре  $\text{Tb}(\text{paz})_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (указаны некоторые расстояния  $\text{N}\dots\text{N}$ , Å).

Таким образом, основной особенностью полученных фторбензоатов является лабильность координационного окружения, приводящая к разнообразному фазовому составу, а в ряде случаев к вхождению в ближайшую координационную сферу лантанида большого числа (4-6) молекул воды, и связанное с этим разнообразие состава и строения координационных полиэдров.

Изучение **фотофизических свойств фторбензоатов лантанидов** показало, что, несмотря на близкие значения триплетных уровней лигандов ( $\sim 20400$ - $20500 \text{ см}^{-1}$ ), эффективность люминесценции тербия и европия в комплексах с ними существенно различается (Табл. 1): величина квантовых выходов варьируются от 5% для  $\text{Eu}(\text{fb6})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  до 40% для  $\text{Eu}(\text{fb2})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  и от 10% для  $\text{Tb}(\text{fb7})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  до 70% для  $\text{Tb}(\text{fb4})_3(\text{H}_2\text{O})$ . Интересно, что с анионом  $\text{pam}^-$  люминесценцией обладал только комплекс тербия. Отсутствие люминесценции комплекса  $\text{Eu}(\text{pam})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  связано с наличием состояния с переносом заряда LMCT, проявление которого именно в этом КС связано с относительной стабильностью для европия степени окисления +2 и с наличием в составе лиганда потенциально способной к окислению аминогруппы. Как правило, состояние LMCT тушит люминесценцию ионов европия.

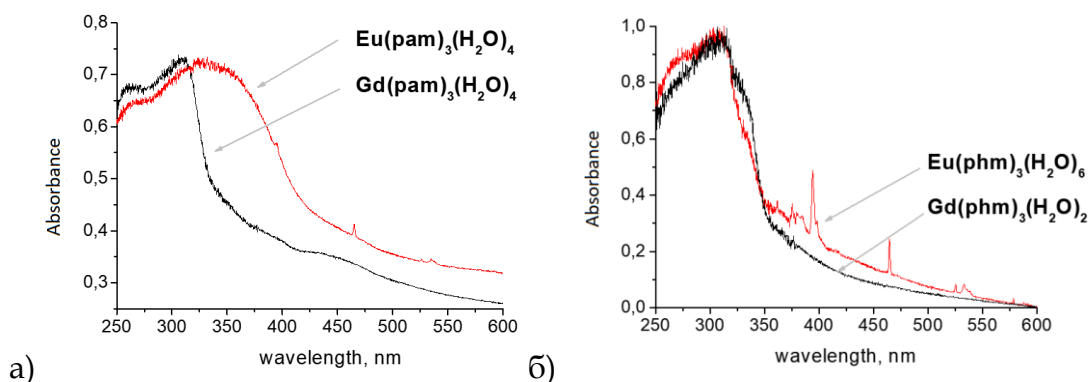


Рис. 5 Спектры диффузного отражения а)  $\text{Eu}(\text{pam})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Gd}(\text{pam})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и б)  $\text{Eu}(\text{phm})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Gd}(\text{phm})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Возникновение состояния LMCT доказано по различию спектров диффузного отражения (СДО) комплексов с LMCT и без него (Рис. 5). Действительно, СДО  $\text{Eu}(\text{pam})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Gd}(\text{pam})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  существенно различаются, что указывает на наличие полосы поглощения LMCT при 350 нм. В то же время спектры  $\text{Eu}(\text{phm})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Gd}(\text{phm})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  полностью совпадают за исключением полос ионного поглощения  $\text{Eu}^{3+}$ , что связано с отсутствием полосы LMCT.

Чтобы оценить роль молекул воды в тушении люминесценции, был получен ряд комплексов, где  $\text{H}_2\text{O}$  заменили на  $\text{D}_2\text{O}$ . Было обнаружено, что низкий квантовый выход пентафторбензоата европия ограничен эффективностью переноса энергии лиганд-металл, тогда как еще более низкие квантовые выходы комплексов европия с  $\text{phm}^-$  и  $\text{pmc}^-$  явились следствием тушения молекулами воды. В этих комплексах эффективность переноса энергии лиганд-металл достаточно велика, и замена воды на  $\text{D}_2\text{O}$  привела к росту квантового выхода в 2,5-3 раза, в результате чего он превзошел значение для пентафторбензоата европия (Табл. 1).

Для сравнения прикладных характеристик полученных комплексов в качестве величины, характеризующей яркость люминесценции, было выбрано произведение молярного коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) лиганда и квантового выхода (PLQY) комплекса  $\text{Lum} = \epsilon \times \text{PLQY}$ . Величины  $\epsilon$  были измерены для всех лигандов, и сравнение значений  $\text{Lum}$  показали, что, хотя фторирование снижает поглощение, введение сопряженных заместителей может привести к его увеличению. Самая высокая яркость люминесценции среди комплексов тербия и европия наблюдалась для КС с  $\text{pmc}$  из-за сочетания высоких значений поглощения и квантового выхода. Яркость люминесценции  $\text{Tb}(\text{pmc})_3(\text{H}_2\text{O})_6$  превзошла даже яркость бензоата тербия с квантовым выходом 100% (Табл. 1) в связи с более высоким молярным коэффициентом экстинкции лиганда, что, в сочетании с высокой растворимостью, делает его перспективным кандидатом в материалы.

Табл. 1 Квантовые выходы (PLQY, %) и времена жизни ( $\tau$ , мс)  $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ). В скобках указаны квантовые выходы  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{D}_2\text{O})_x$

| L              | Tb      |             | Eu      |             |
|----------------|---------|-------------|---------|-------------|
|                | PLQY, % | $\tau$ , мс | PLQY, % | $\tau$ , мс |
| <b>fb1=pfb</b> | 39      | 1.40        | 15 (15) | 0.70        |
| <b>fb2</b>     | 35      | 2.10        | 40 (40) | 1.00        |
| <b>fb3</b>     | 13      | 1.22        | 6       | 0.63        |
| <b>fb4</b>     | 70      | 1.30        | 20 (20) | 0.70        |
| <b>fb5</b>     | 55      | 0.74        | 10      | 0.29        |
| <b>fb6</b>     | 40      | 0.62        | 5       | 0.29        |
| <b>fb7</b>     | 10      | 0.66        | 10      | 1.25        |
| <b>fb8</b>     | 30      | 1.24        | 10      | 0.42        |
| <b>fb9</b>     | 50      | 1.03        | 15      | 0.52        |
| <b>pam</b>     | 14      | 0.88        | 0 (0)   | 0.24        |
| <b>phm</b>     | 34      | 0.89        | 7 (21)  | 0.29        |
| <b>tfb</b>     | 13      | 1.22        | 6       | 0.63        |
| <b>pmc</b>     | 62      | 1.27        | 10 (25) | 0.35        |
| <b>bz</b>      | 100     | 1.23        | 9       | 0.21        |

Таким образом, конкуренция между водой и слабо связанным лигандом при выделении из водной среды приводит к сосуществованию различных по гидратному

составу соединений. Фторирование анионного лиганда приводит к росту растворимости и позволяет сохранить высокий квантовый выход, однако снижает поглощение, которое может быть повышено за счет введения сопряженных заместителей.

## Изменение ароматического ядра

Известно, что увеличение длины сопряжения в анионном лиганде в общем случае приводит к понижению энергии триплетного уровня, поэтому зависимость люминесцентных свойств КС лантанидов от нее ожидаема. Для того, чтобы оценить ее масштаб, в качестве объектов исследования были выбраны комплексы лантанидов с замещенными бензоат-анионами и анионами 2-нафтойной и 2,6-нафтилдикарбоновой кислот, содержащих два сопряженных бензольных кольца, а также с анионами 9-антраценовой и пиреновой кислот, содержащими три и четыре сопряженных бензольных кольца. Выбранные кислоты образуют два ряда: монокислотные (бензойная, 2-нафтойная, 9-антраценовая и пиреновая кислоты) и дикарбоновые (терефталевая и 2,6-нафтилдикарбоновая кислоты).

Синтез терефталатов, нафтилкарбоксилатов, нафтилдикарбоксилатов, антраценатов и пиренатов лантанидов проводили по обменной реакции (2) в водной среде, в результате чего получено 34 КС РЗЭ, из которых 21 - новое. Все полученные КС обладают низкой растворимостью в воде и органических растворителях, кроме сильно донорных (ДМСО). Терефталаты лантанидов оказались изоструктурны терефталату тербия, строение которого известно из данных литературы, а 2,6-нафтилдикарбоксилаты - опубликованному ранее  $\text{Nd}_2(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . О кристаллической структуре нафтоатов, антраценатов и пиренатов лантанидов в литературе данных нет. Полученные в данной работе соединения  $\text{Ln}(\text{naph})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}(\text{pyr})_3(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) обладали недостаточной степенью кристалличности, что не позволило провести индифференцирование их порошковых дифрактограмм. В то же время общий вид порошковой дифрактограмм  $\text{Ln}(\text{naph})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  совпадает для металлов от лантана до иттербия, что позволяет сделать вывод об их изоструктурности.

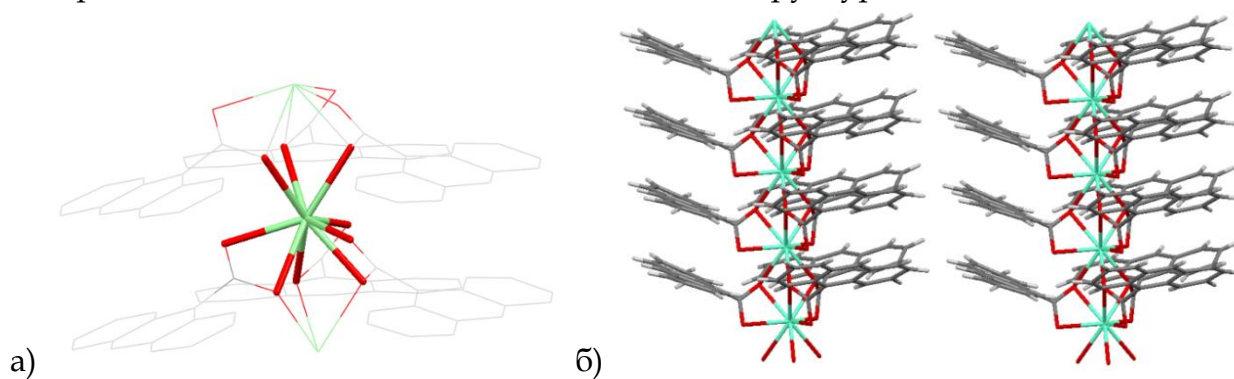


Рис. 6 а) Фрагмент упаковки и б) полимерные цепи в структуре  $\text{Eu}(\text{ant})_3$ .

Почти все антраценаты кристаллизовались не в виде истинных трехмерных кристаллических структур, а образовывали «твердые жидкие кристаллы», то есть не обладали упорядочением по одной из осей (с). Исключением стал  $\text{Eu}(\text{ant})_3$ , чья структура была установлена по порошковым данным. Та же структурная модель успешно описывает и строение антраценатов других лантанидов, за исключением отсутствия порядка в направлении оси  $c$ .

Такое поведение связано с тем, что кристалл  $\text{Eu}(\text{ant})_3$  состоит из полимерных стержней ( $\approx 1,5$  нм в диаметре). Внутри них связи достаточно прочные, однако сами стержни связаны друг с другом только слабыми Н...Н взаимодействиями, поэтому не удивительно, что большинство комплексов образуют «твердые жидкие кристаллы».

Схема на Рис. 7 иллюстрирует, что положение триплетного уровня выбранных карбоксилат-анионов действительно снижается при увеличении числа сопряженных бензольных колец; методика определения триплетного уровня была обоснована при изучении терефталата тербия. При этом энергии триплетных уровней нафтаат- и нафтилдикарбоксилат-анионов лежат ниже, чем энергия возбужденного  $^5\text{D}_4$  состояния иона тербия, но выше, чем энергия возбужденного  $^5\text{D}_0$  состояния иона европия. И действительно, по данным люминесцентной спектроскопии комплексы тербия с этими лигандами не обладают ионной люминесценцией, что показано на примере  $\text{Tb}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_8$  (Рис. 8). В спектре люминесценции этого комплекса наблюдается широкая полоса в синей области, соответствующая люминесценции лиганда. Гипсохромный сдвиг и сужение этой полосы по сравнению с полосой люминесценции  $\text{H}_2\text{nda}$  является следствием депротонирования кислоты и образования комплекса с ионом тербия.

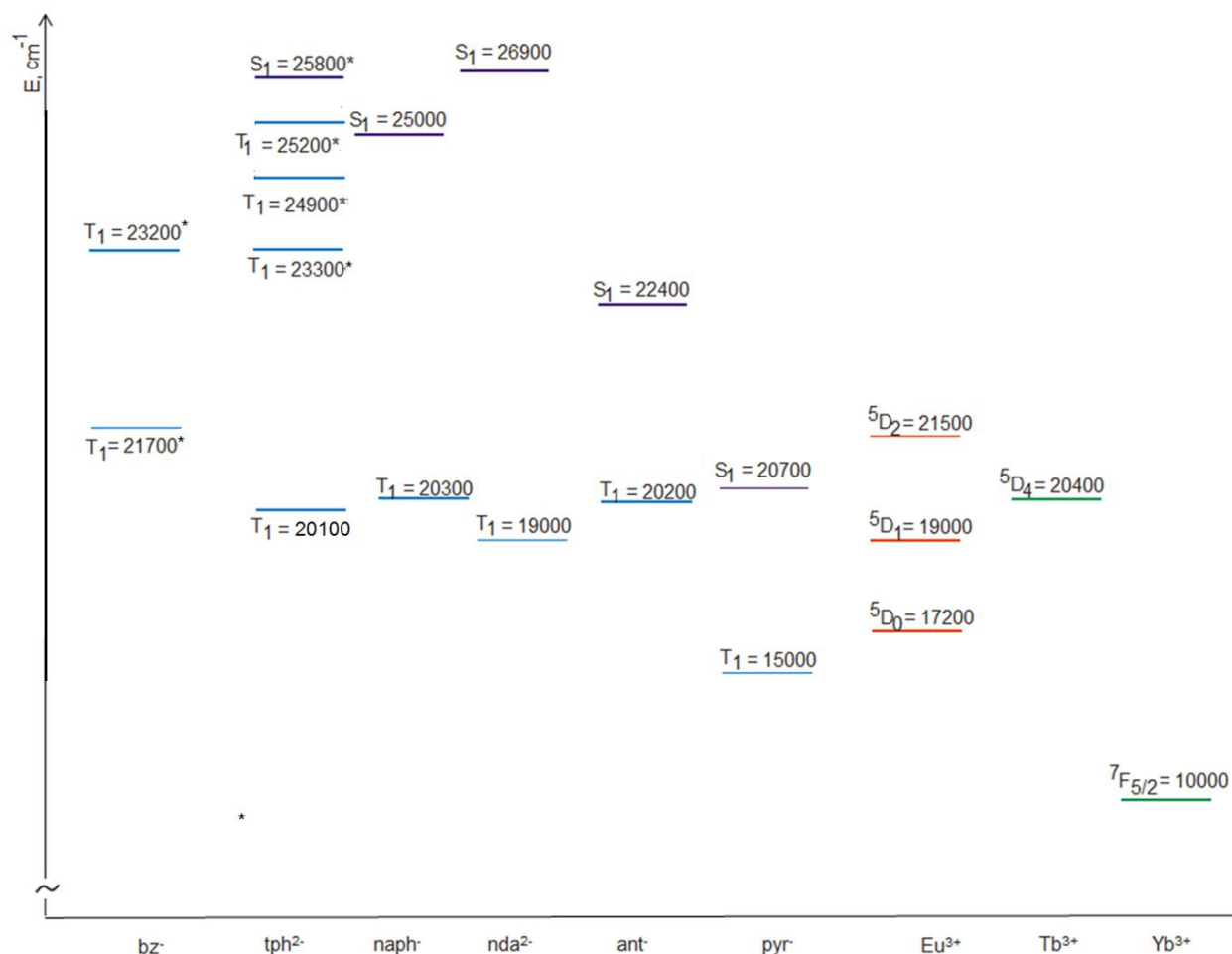


Рис. 7 Упрощенная энергетическая диаграмма некоторых карбоксилат-анионов, а также  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Данные литературы помечены знаком \*.

В спектрах люминесценции  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{naph})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Рис. 8) присутствуют только типичные полосы ионной люминесценции, обусловленные электронными переходами иона европия. Спектры возбуждения  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и

$\text{Eu}(\text{naph})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержат широкие полосы, соответствующие возбуждению через лиганд, и низкоинтенсивные полосы при 397 нм и 466 нм, которые отвечают прямому возбуждению иона европия. Кроме того, люминесценцией обладали оба комплекса иттербия  $\text{Yb}_2(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Yb}(\text{naph})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

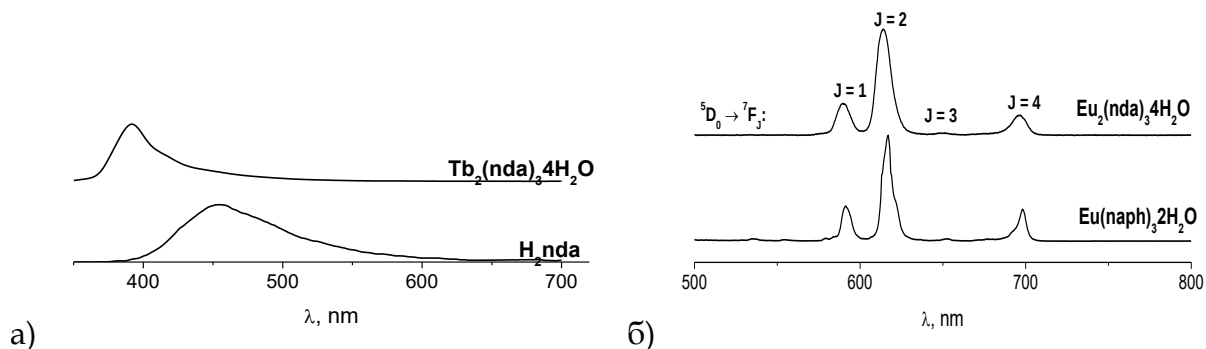


Рис. 8 Нормализованные спектры люминесценции: а)  $\text{H}_2\text{nda}$  и  $\text{Tb}_2(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{naph})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм).

При переходе к антраценам энергия триплетного уровня снижается незначительно ( $20200 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому неудивительно, что в спектре  $\text{Tb}(\text{ant})_3$  наблюдалась только люминесценция лиганда. Однако отсутствие ионной люминесценции европия в  $\text{Eu}(\text{ant})_3$  (энергия его возбужденного  $^5\text{D}_0$  состояния составляет  $17200 \text{ см}^{-1}$ ) связано с возникновением состояния с переносом заряда (LMCT), наличие которого также, как в случае с п-аминотетрафторбензоатом, определили по данным СДО.

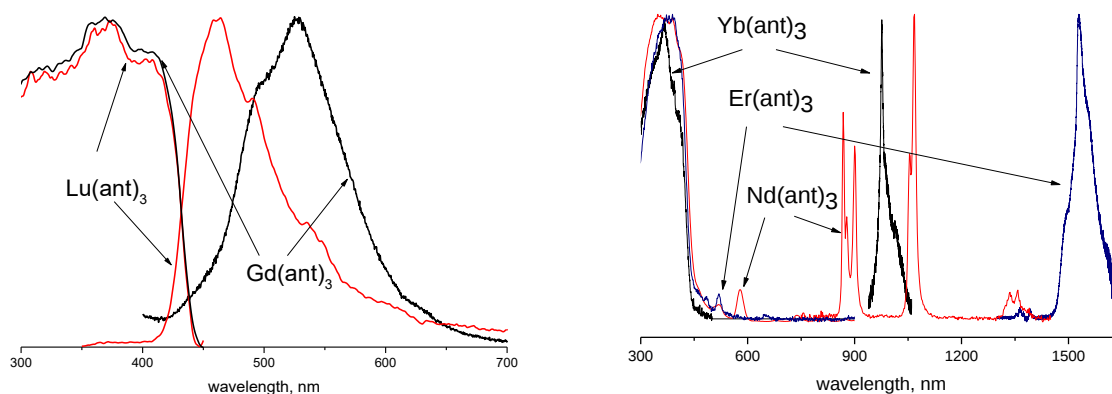


Рис. 9 Нормированные спектры возбуждения и люминесценции при комнатной температуре порошков: а)  $\text{Gd}(\text{ant})_3$ ,  $\text{Lu}(\text{ant})_3$ ; б)  $\text{Nd}(\text{ant})_3$ ,  $\text{Er}(\text{ant})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{ant})_3$ .

В то же время комплексы ИК излучающих ионов  $\text{Ln}(\text{ant})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Nd}, \text{Er}$ ; Табл. 2) проявляют яркую ионную люминесценцию (Рис. 9б). Одной из причин этого является отсутствие тушения за счет молекул растворителя, но высокий квантовый выход  $\text{Yb}(\text{ant})_3$  – 1.5% – можно объяснить только участием состояния с переносом заряда LMCT в процессе переноса энергии. Излучательное время жизни, определенное из спектра поглощения, соответствующего полосе люминесценции, с помощью модифицированного уравнения Эйнштейна, составило  $\tau_{\text{rad}} = 0,68$  мс. Рассчитанный исходя из этого внутренний квантовый выход  $\text{Yb}(\text{ant})_3$  равен  $Q_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} = 7.9\%$ , а эффективность сенсibilизации  $\eta_{\text{sens}} = 20\%$ . Такое высокое

значение невозможно, если перенос на уровень иттербия ( $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$ ) происходит с триплетного возбужденного состояния  $T_1=20200 \text{ см}^{-1}$ .

Табл. 2 Люминесцентные характеристики  $\text{Ln}(\text{ant})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$ )

|                                                      | <b>Gd(ant)<sub>3</sub></b> | <b>Nd(ant)<sub>3</sub></b> | <b>Er(ant)<sub>3</sub></b> | <b>Yb(ant)<sub>3</sub></b> |
|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b><math>\tau</math>, <math>\mu\text{sec}</math></b> | 7,8                        | 17                         | 13                         | 52                         |
| <b>PLQY, %</b>                                       | 0.38                       | -*                         | -*                         | 1.2                        |

\* Ниже предела определения

Несмотря на наличие в его составе молекулы воды, интенсивную ИК люминесценцию проявляет и  $\text{Yb}(\text{pyr})_3(\text{H}_2\text{O})$ . Это связано как с низким триплетным уровнем анионного лиганда ( $15000 \text{ см}^{-1}$ ), так и с самым высоким в ряду поглощением лиганда, которое достигает  $20000 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$  при 340 нм.

Таким образом, увеличение длины сопряжения приводит к росту поглощения, однако полученные КС обладают низкой растворимостью. С ростом числа сопряженных циклов понижается энергия триплетного уровня. Выбор методики определения энергии триплетного уровня, позволяющей предсказывать характер температурной зависимости люминесцентных свойств, был впервые обоснован при изучении люминесценции терефталата тербия.

## Введение гетероатомов в ароматическое ядро

Введение гетероатома в ароматический фрагмент карбоксилат-аниона может повлиять как на люминесцентные, так и на другие физико-химические свойства. В частности, гетероатом азота в  $\alpha$ -положении может участвовать в координации центрального иона лантанида, насыщая его координационную сферу, что может привести к предотвращению полимеризации, характерной для ароматических карбоксилатов РЗЭ, и за счет этого – к повышению растворимости.

Среди гетероароматических карбоксилатов лантанидов были выбраны не изученные ранее КС с анионами модифицированных метилпиразолкарбоновых кислот НРА (Рис. 1), отличающихся заместителями (арил-, алкил-, галоген- и нитро-) и их положением, а также би- и трициклические кислоты Нbfc, Нboz, Нbtz, Нntz.

Для синтеза КС лантанидов ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) с выбранными лигандами carb- (Рис. 1) использовали две методики: «гидроксидную» реакцию (1) и обменную реакцию (2). КС с  $\text{РА}^- = (\text{РА}1)^--(\text{РА}11)^-$  и  $(\text{bfc})^-$  были получены по реакции (1) в смеси ацетон:метанол, поскольку они обладают достаточной для использования этой методики растворимостью, и перекристаллизованы из воды. Комплексы с  $(\text{btz})^-$  и  $(\text{ntz})^-$  получали по реакции (2) в небольшом количестве воды, поскольку оказалось, что КС лантанидов обладают значительно меньшей растворимостью в воде, чем КС. В результате получен 51 новое КС РЗЭ.

Определение кристаллической структуры большинства полученных соединений оказалось невозможным, поскольку практически все они были рентгеноаморфны. Однако из водного раствора был получен монокристалл  $\text{Tb}(\text{РА}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_n$  (Рис. 10), представляющий собой автокомплекс с островной структурой, содержащей изолированные анионы  $[\text{Tb}(\text{РА}^1)_4]^-$ , в которых атом азота в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе участвует в координации, и полиядерный комплексный дикатион  $[\text{Tb}_6(\text{РА}^1)_{16}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$  с четырьмя аналогичными фрагментами  $[\text{Tb}(\text{РА}^1)_4]^-$ , связанными через два гидратированных иона тербия бидентатными мостиковыми  $\text{COO}$ -группами.

Кроме того, из этанола был получен монокристалл  $\text{Tb}_2(\text{PA}^8)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ , имеющий димерное строение. В составе  $\text{Tb}(\text{PA}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_n$  с лигандом, не содержащим заместитель в альфа-положении при атоме азота, последний действительно участвует в координации, тогда как наличие метильной группы при атоме азота в составе лиганда  $\text{PA}^8$  препятствует его координации ионом тербия в составе  $\text{Tb}_2(\text{PA}^8)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

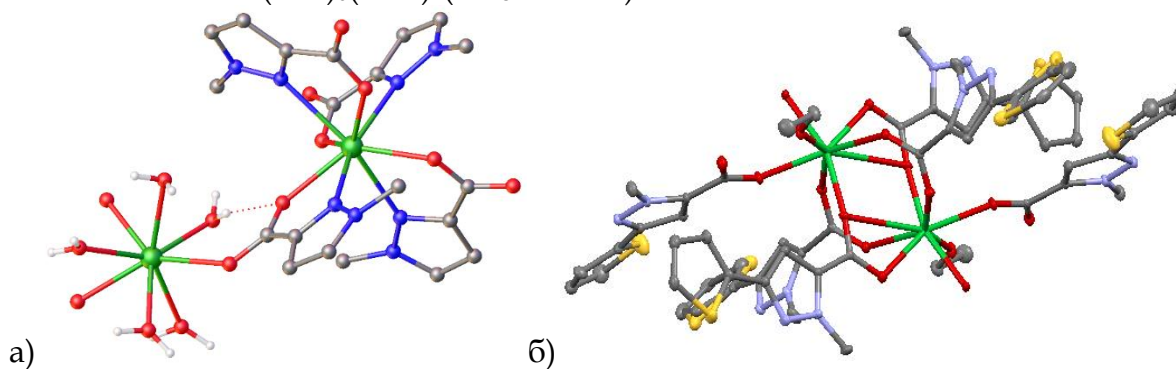


Рис. 10 Фрагменты кристаллической структуры а)  $\text{Tb}(\text{PA}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  
б)  $\text{Tb}_2(\text{PA}^8)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

Анализ состава порошков был направлен в том числе и на определение сольватного состава при помощи термогравиметрии в интервале температур 200-800 °С с детектированием выделяющихся газов с массовыми числами 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 58 (ацетон) и 44 ( $\text{CO}_2$ ). Так, при нагревании соединения  $\text{Ln}(\text{boz})_3 \text{Solv}$  ( $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O} + \text{ацетон}$ ) до 200 °С было показано наличие максимумов, соответствующих выделению воды и ацетона (Рис. 11а). После перекристаллизации из водного раствора выделения ацетона на кривой не наблюдается (Рис. 11б), а сольватный состав  $\text{Ln}(\text{boz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  соответствует трем молекулам воды.

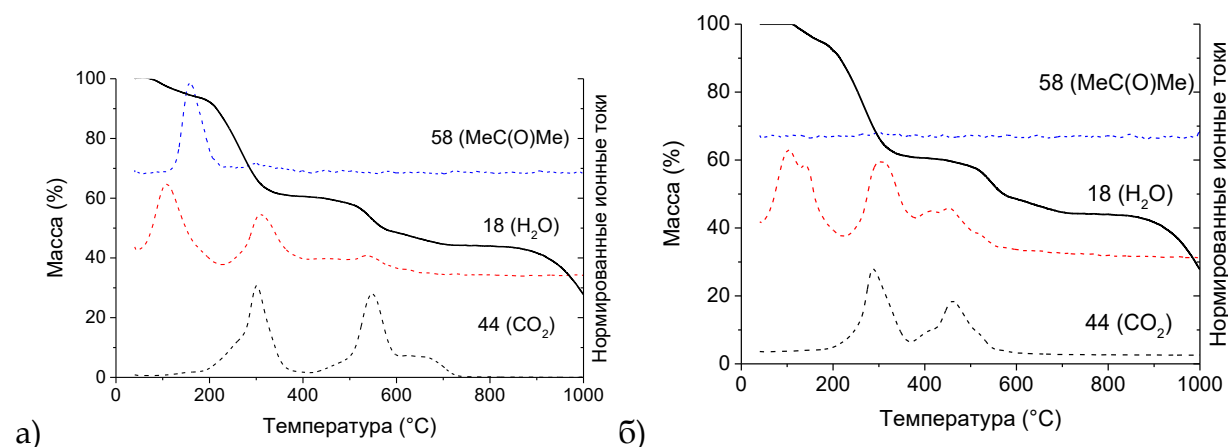


Рис. 11 Результаты ТГА (—) с детектированием выделяющихся газов (- - -):  
а)  $\text{Eu}(\text{boz})_3 \cdot \text{Solv}$ , б)  $\text{Eu}(\text{boz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Изучение люминесцентных свойств КС тербия показало, что квантовые выходы КС с анионами би- и трициклических кислот  $\text{Hbfc}$ ,  $\text{Hboz}$ ,  $\text{Hbtz}$ ,  $\text{Hntz}$  невелики ( $\text{PLQY} = 1\text{-}2\%$ ). Это связано с кумулятивным эффектом тушения люминесценции лигандом, который обеспечивает обратный перенос энергии с иона тербия, и молекулами воды. Квантовые выходы КС европия выше, но не превосходят 7%, что также связано с тушением люминесценции, поскольку эффективность сенсibilизации составляет 50%.

Табл. 3 Квантовые выходы и времена жизни  $\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ )

| carb =           | Tb          |         | Eu          |         |
|------------------|-------------|---------|-------------|---------|
|                  | $\tau$ , мс | PLQY, % | $\tau$ , мс | PLQY, % |
| bfc              | _*          | _*      | 0,49        | 10      |
| btz              | _*          | _*      | 0,40        | 7       |
| boz              | _*          | _*      | 7           | 0.40    |
| ntz              | _*          | _*      | 0,19        | 2       |
| PA <sup>1</sup>  | 1,18        | 32      | 0,56        | 1       |
| PA <sup>2</sup>  | 0,96        | 33      | 0,43        | 3       |
| PA <sup>3</sup>  | 1,18        | 9       | 0,36        | 4       |
| PA <sup>4</sup>  | 1,08        | 44      | 0,5         | 7       |
| PA <sup>6</sup>  | 1,07        | 40      | 0,68        | 3       |
| PA <sup>7</sup>  | 0,87        | 100     | 0,53        | 14      |
| PA <sup>8</sup>  | -           | 2       | -           | <1      |
| PA <sup>9</sup>  | -           | <1      | 0,68        | 16      |
| PA <sup>10</sup> | 0,72        | 11      | 0,35        | 1       |
| PA <sup>11</sup> | 0,79        | 57      | 0,62        | 10      |

\* Не могут быть измерены

Квантовые выходы пиразолкарбоксилатов выше, однако сильно варьируются в зависимости от заместителя. Так, для  $\text{Tb}(\text{PA}^{8,9})_3(\text{H}_2\text{O})_n$  они чрезвычайно малы, что может быть связано с обратным переносом энергии металл-лиганд, тогда как квантовые выходы большинства остальных КС довольно высоки и достигают 100% для  $\text{Tb}(\text{PA}^7)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (Табл. 3). В случае КС европия, возбужденное состояние которого заметно ниже по энергии, основное влияние на эффективность люминесценции оказывает не сам заместитель, а его положение. Так, КС с  $\text{PA}^6$ ,  $\text{PA}^8$  и  $\text{PA}^{10}$  практически не обладают люминесценцией, поскольку наличие неподеленной электронной пары на свободном атоме азота в  $\beta$ -положении приводит к возникновению состояния LMCT, что было доказано по данным СДО. КС европия с их изомерами ( $\text{PA}^7$ ,  $\text{PA}^9$  и  $\text{PA}^{11}$ ), где электронная пара локализована на атоме азота в  $\alpha$ -положении и потому участвует в координации, напротив, демонстрируют заметные квантовые выходы 10-16%, наибольшие в ряду выбранных пиразолкарбоксилатов, что в сочетании с высоким поглощением приводит к высокой яркости люминесценции.

Таким образом, введение гетероатомов в ароматическое ядро карбоксилат-аниона приводит к росту растворимости во многих доступных растворителях при сохранении квантового выхода до 100%. Исключением являются КС европия с анионами 2-метилпиразолкарбоновых кислот из-за возникновения состояния LMCT. В отличие от фторирования введение гетероатомов не снижает поглощение.

### Образование разнолигандных комплексов

Прием образования разнолигандных комплексов хорошо зарекомендовал себя при варьировании люминесцентных свойств. Можно выделить несколько основных механизмов такого влияния:

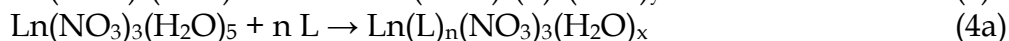
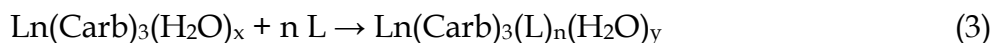
- 1) насыщение координационной сферы, что приводит к повышению интенсивности люминесценции за счет отсутствия тушащих ее молекул растворителя;
- 2) сенсбилизация люминесценции нейтральным лигандом и сосенсбилизация по пути анионный лиганд – нейтральный лиганд – ион лантанидов;

3) изменение координационного окружения центрального иона, от которого зависит излучательное время жизни и, в свою очередь, квантовый выход.

Кроме того, введение второго лиганда существенно влияет и на другие свойства КС, например, растворимость и транспортные свойства, что важно для их практического применения и создания на их основе люминесцентных материалов.

В работе рассмотрено влияние образования разнолигандных комплексов на люминесцентные свойства и продемонстрирована возможность использования РЛК для нанесения тонких пленок однороднолигандных комплексов.

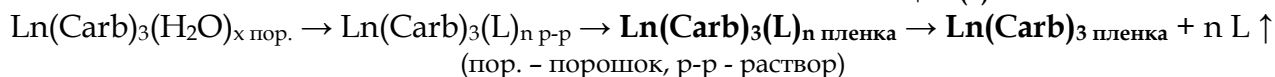
Разнолигандные комплексы (всего 50 новых КС) получали по реакциям (3)-(4):



### Использование РЛК для нанесения пленок ОЛК

Данный раздел посвящен использованию РЛК для нанесения пленок однороднолигандных карбоксилатов (ОЛК) лантанидов, в том числе композитных пленок ОЛК лантанидов, допированных в матрицу. Для этого в данной работе был предложен новый химический метод, основанный на получении растворимых разнолигандных комплексов, нанесении их в виде тонкой пленки и термическом разложении в пленке с образованием ОЛК. Растворимость в данном случае достигается за счет образования РЛК с нейтральными донорными лигандами:

#### Реакция (5)



В ходе работы особое внимание уделяли анализу состава пленок. При изучении кристаллических пленок, не содержащих матрицу, образование ОЛК определяли по совпадению порошковой дифрактограммы пленки и порошка соответствующего комплекса после дегидратации. Однако порошковые дифрактограммы большинства пленок оказались неинформативны, и для их анализа использовали спектральные методы. Так, обратимое вхождение алифатического или содержащего алифатические заместители нейтрального лиганда подтверждали по появлению и исчезновению полос колебаний алифатических СН-групп в колебательных (ИК и КР) спектрах. Об образовании после термообработки исходного ОЛК говорит и совпадение люминесцентных характеристик – в первую очередь спектра возбуждения и времени жизни. При анализе композитных пленок особое внимание уделяли EXAFS спектроскопии; развитие этого метода применительно к данным объектам позволило не только подтвердить образование именно композитной пленки TPD:Tb(probz)<sub>3</sub>, но и доказать, что в ее составе ион тербия координирует атомы азота молекул TPD.

Таким образом, прием образования разнолигандных комплексов при целенаправленном сочетании металла, анионного лиганда и нейтрального лиганда может быть использован не только для оптимизации люминесцентных свойств, но и для нанесения пленок однороднолигандных комплексов предложенным в работе методом образования-разложения РЛК.

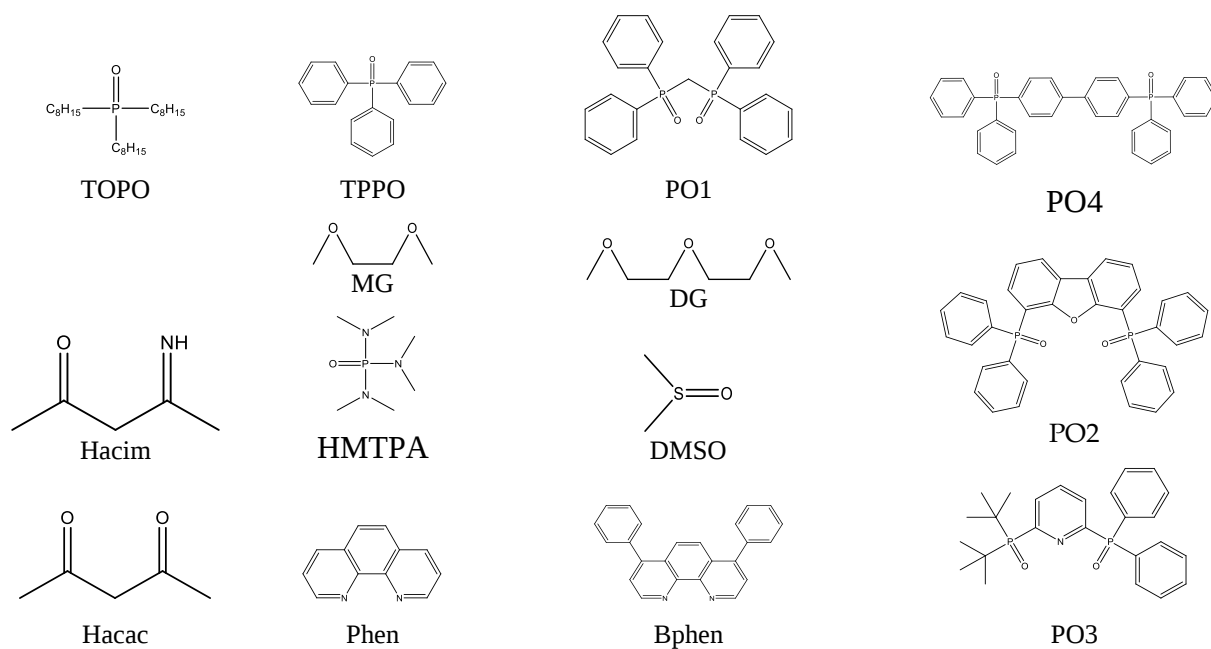


Рис. 12 Структурные формулы использованных в работе нейтральных лигандов.

### Влияние нейтрального лиганда на люминесцентные свойства

В работе проведено изучение о-фенантролина (Phen) и батофенантролина (BPhen) как сенситизаторов люминесценции европия в составе РЛК на основе фторбензоатов, температурно-зависимой люминесценции РЛК тербия с о-фенантролином и РЛК тербия с арилфосфиноксидами в качестве нейтральных лигандов. Фторбензоат-анионы в составе КС европия, как и фосфиноксиды в составе КС тербия, были выбраны в том числе и чтобы обеспечить растворимость.

**Изучение состава и строения** фторбензоатов лантанидов с Phen и BPhen показало, что  $\text{Eu}(\text{fb}7)_3(\text{Phen})$  и  $\text{Eu}(\text{fb}9)_3(\text{Phen})$  димерны ( $[\text{Eu}(\text{fb}7)_3(\text{Phen})]_2$  и  $[\text{Eu}(\text{fb}9)_3(\text{Phen})]_2$ ) и изоструктурны с точностью до числа фтор-заместителей, структура  $\text{Eu}(\text{fb}9)_3(\text{BPhen}) \cdot \text{Tol}$  (Tol = толуол) также является димерной ( $[\text{Eu}(\text{fb}9)_3(\text{BPhen}) \cdot \text{Tol}]_2$ ), и несмотря на небольшие отличия в строении демонстрирует сходные координационные функции лигандов (Рис. 13а). Анионные лиганды в составе этих КС характеризуются  $n_{\text{ortho}} = 1$ . При этом структура  $\text{Yb}(\text{tfb})_3(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})$  ( $n_{\text{ortho}} = 2$ ) совершенно иная. Увеличение  $n_{\text{ortho}}$  приводит к уменьшению дентатности тетрафторбензоат-аниона, и  $\text{Yb}(\text{tfb})_3(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})$  состоит из мономеров, содержащих два лиганда Phen на каждый ион иттербия (Рис. 13б).

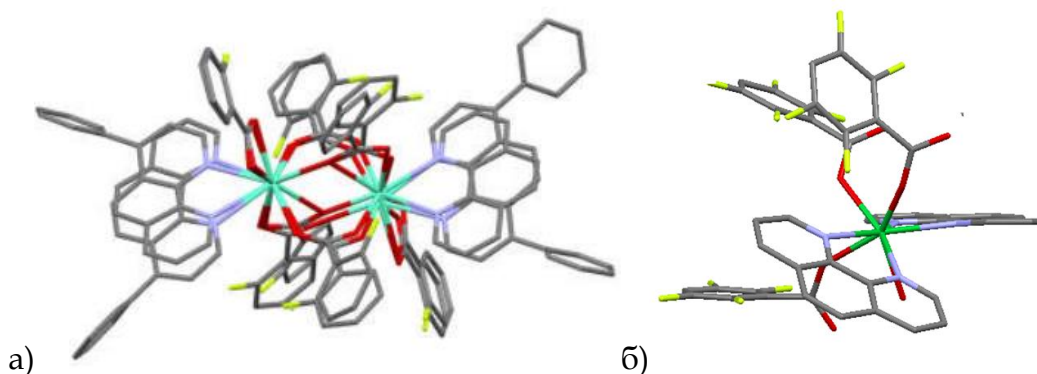


Рис. 13 а) Наложение димеров в структурах  $[\text{Eu}(\text{fb}7)_3(\text{Phen})]_2$  и  $[\text{Eu}(\text{fb}9)_3(\text{BPhen}) \cdot \text{Tol}]_2$  друг на друга. б) Молекулы в структуре  $\text{Yb}(\text{tfb})_3(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})$ .

Фазовый состав порошков РЛК с батофенантролином устанавливали методом РФА. В то же время РЛК тербия  $Tb(Carb)_3(Phen)$  ( $Carb = bz, sal, mhbz, phbz, 24hbz$ , Рис. 1), а также разнолигандные хлориды  $TbCl_3(PO) \cdot H_2O$  и феноксibenзоаты тербия  $Tb(pobz)_3(PO) \cdot H_2O$  ( $PO = PO1-PO4$ , Рис. 12) оказались рентгеноаморфными.

Сольватный состав этих КС определяли по данным ИК спектроскопии и термического анализа с масс-спектрометрией выделяющихся газов. Вхождение только одной молекулы нейтрального лиганда устанавливали по результатам термического анализа. Состав комплексов  $Tb(pobz)_3(PO) \cdot (CH_3)_2CO$  был также косвенно подтвержден данными  $^1H$  ЯМР спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей неперекрывающихся сигналов  $PO=PO1-PO4$  и  $pobz$ . Поскольку сам ион  $Tb^{3+}$  обладает сильным эффектом парамагнитного иона, спектры ЯМР его комплексов оказались неколичественными из-за сильного уширения сигналов. Поэтому анализ  $^1H$  ЯМР проводили для комплексов  $La(pobz)_3(PO) \cdot (CH_3)_2CO$ , синтезированных в тех же условиях, что и аналогичные комплексы тербия.

**Изучение люминесцентных свойств** РЛК европия и тербия с о-фенантролином и его производными показало, что для иона европия как о-фенантролин, так и батофенантролин являются эффективными сенсibilизаторами. Это позволило нам получить наибольший на сегодняшний день квантовый выход КС европия (90%). В КС тербия о-фенантролин может выступать как сенсibilизатор или тушитель люминесценции в зависимости от анионного лиганда. Изучение особенностей тушения люминесценции тербия о-фенантролином позволило нам получить на основе его материалы с температурно-зависимой люминесценцией, соотношение интенсивности которых при пониженной (77K) и комнатной температуре (300K) достигало  $I_{77}/I_{300} = 100$ .

Выбранные арилфосфиноксиды действительно эффективно сенсibilизируют люминесценцию иона тербия, о чем говорят высокие квантовые выходы  $TbCl_3(PO) \cdot H_2O$  (32-70%). Квантовые выходы всех комплексов  $Tb(pobz)_3(PO) \cdot (CH_3)_2CO$  еще выше и составляют 90-100%, что ожидаемо и достигается за счет эффективной сенсibilизации люминесценции тербия лигандом  $pobz$ . Действительно, нами показано, что  $PLQY(Tb(pobz)_3(H_2O)_2) = 96\%$ . Это в сочетании с высокой растворимостью этих КС и предполагаемой электронной подвижностью арилфосфиноксидов делает их перспективными кандидатами в электролюминесцентные материалы.

Таким образом, как фенантролин, так и батофенантролин при введении в состав КС европия позволили достичь высоких квантовых выходов (до 90%). Введение арилфосфиноксидов в состав о-феноксibenзоата тербия не понижает квантовый выход и повышает растворимость.

## **Образование гетерометаллических комплексов**

Еще одним путем повышения эффективности люминесценции и варьирования ее спектра является частичное замещение люминесцирующего иона лантанида вспомогательными ионами, как оптически активными, так и не активными. Влияние таких ионов широко изучалось на примере неорганических люминофоров, однако попытки перенести полученные закономерности на КС без поправки на особенности этого класса соединений зачастую приводят к некорректной интерпретации экспериментальных данных.

В качестве объектов для исследования гетерометаллических КС РЗЭ в настоящей работе выбраны соединения различных классов: 1) неорганические материалы  $\text{Carb@LnF}_3$  на основе наночастиц гетерометаллических фторидов РЗЭ, поверхностно-модифицированных органическим лигандом Carb (всего шесть рядов новых соединений, а также три ряда немодифицированных фторидов, известных ранее; Carb = nda, ant, pobz, tph), и 2) координационные соединения – гетерометаллические ароматические карбоксилаты (12 рядов новых соединений). Среди КС РЗЭ рассмотрены гидратированные и дегидратированные терефталаты  $(\text{Ln}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 4, 0$ ; Ln = Eu, Tb, Dy; M = Y, La, Gd, Tb,  $x = 0 \dots 1$  с шагом 0.05), антраценаты  $(\text{Yb}_x\text{Lu}_{1-x})(\text{ant})_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1$ ), фторбензоаты  $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$  и феноксибензоаты  $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , а также РЛК – дибензоилметанаты европия с фенантролином  $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$  и  $\text{Eu}_{0.1}\text{Y}_{0.9}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$ .

## Определение состава и строения

Для определения состава и строения гетерометаллических КС РЗЭ их порошковые дифрактограммы сравнивали с порошковыми дифрактограммами соответствующих монометаллических КС, а соотношение металлов подтверждали методами EDX и ICP MS. Чтобы подтвердить отсутствие упорядочения, кристаллические структуры  $(\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  были уточнены по порошковым данным. Уточнение методом Ле Бейля сходилось для обеих структур с низкими R-факторами ( $R_p = 0,028$ ,  $\chi^2 = 1,35$  и  $R_p = 0,029$ ,  $\chi^2 = 0,99$ , соответственно), сверхструктурных линий не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что упорядочения катионов не происходит, и сверхструктура не образуется. Кроме того, в дополнение к классическим методам был развит подход, основанный на данных люминесцентной спектроскопии. Так, свидетельством непрерывного изменения состава металлов является плавное изменение люминесцентных свойств, например, интенсивности люминесценции, времени жизни и константы переноса Tb→Eu (Рис. 16а). Образование однофазных образцов косвенно подтверждает моноэкспоненциальный характер кривой затухания люминесценции (Рис. 16б).

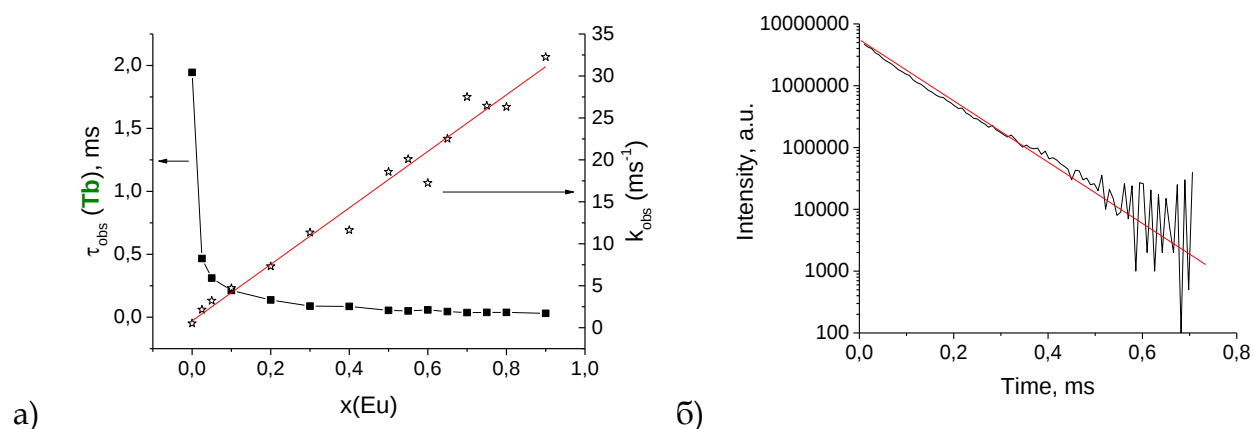


Рис. 14 а) Времена жизни ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  нм,  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм) и наблюдаемые константы релаксации, рассчитанные по формуле  $k_{\text{obs}} = 1/\tau_{\text{obs}}$ , порошков  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ . б) Кривая затухания люминесценции порошка  $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{0.9}(\text{ant})_3$  в полулогарифмических координатах.

Для определения состава поверхностно-модифицированных фторидов РЗЭ использовали РФА, ИК спектроскопию, элементный анализ (в том числе EDX), а также термический анализ, с помощью которых определяли фазовый состав, массу лиганда на поверхности и соотношение металлов. Однако индивидуальность полученных веществ определяли в первую очередь по данным люминесцентной спектроскопии в соответствии с предложенным подходом. Наличие нерасщепленных полос возбуждения через металл говорит о присутствии индивидуального соединения и отсутствии примеси КС (Рис. 15). В частности, эти полосы сдвинуты по сравнению с соответствующим комплексом, что исключает его наличие в виде примеси. Увеличение интенсивности люминесценции модифицированного фторида на два порядка по сравнению с немодифицированным и появление полосы возбуждения через лиганд в спектре возбуждения свидетельствует о наличии органического лиганда и его связывании с ионом лантанида, что исключает образование немодифицированного фторида. Об этом же говорит и соотношение полос люминесценции соединений  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Dy}^{3+}$ , содержащих гиперчувствительные переходы.

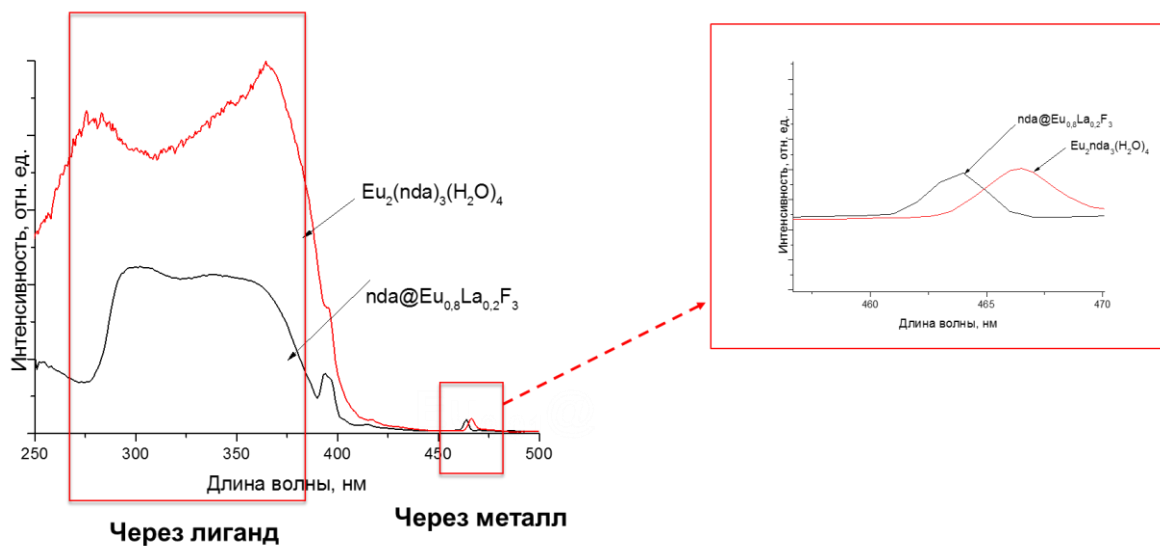


Рис. 15 Спектры возбуждения  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{nda}@\text{EuF}_3$ .

## Изучение люминесцентных свойств

При изучении люминесцентных свойств наночастиц биметаллических фторидов, поверхностно-модифицированных ароматическими карбоксилат-анионами, и гетерометаллических КС рассмотрены следующие эффекты:

- а) влияние парамагнитного иона на процесс интеркомбинационной конверсии (ISC,  $\text{L}(\text{S}_n) \rightarrow \text{L}(\text{T}_1)$ ),
- б) эффект концентрационного тушения,
- в) мультифотонная релаксация,
- г) сенсibilизационная стратегия  $\text{L} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ .

**Влияние парамагнитного иона на процесс интеркомбинационной конверсии** (ISC,  $\text{L}(\text{S}_n) \rightarrow \text{L}(\text{T}_1)$ ) изучено для гетерометаллических терефталатов  $(\text{Ln}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ;  $\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$ ). В случае  $\text{Ln} = \text{Tb}$  образование гетерометаллического КС  $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  приводит к возникновению эмиссии

лиганда дополнительно к эмиссии тербия при  $x < 0.4$ . Замена иттрия на гадолиний приводит к существенному падению интенсивности люминесценции лиганда, что связано с ростом эффективности переноса энергии  $\text{trp} \rightarrow \text{Tb}$  из-за увеличения эффективности ISC при замене иттрия на гадолиний. В случае  $\text{Ln} = \text{Eu}$  замена иттрия на гадолиний не привела к изменению люминесцентных характеристик, что связано с высокой эффективностью ISC  $\sim 100\%$  в случае обоих КС. Для КС европия рост эффективности ISC при замене иттрия на европий мы наблюдали для разнолигандных дибензоилметанатов с *o*-фенантролином: при переходе от  $\text{Eu}_{0.1}\text{Y}_{0.9}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$  к  $\text{Eu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$  за счет роста эффективности ISC квантовый выход люминесценции европия возрастает почти вчетверо (с 3% до 11%).

**Эффект концентрационного тушения** изучали для поверхностно-модифицированных фторидов, антраценатов иттербия и феноксибензоатов диспрозия, для которых ожидается этот механизм тушения. Для определения возможности проявления и критерия концентрационного тушения КС тербия и европия изучали также гидратированные и дегидратированные терефталатов тербия и европия. Время жизни было выбрано в качестве критерия возникновения концентрационного тушения, поскольку наличие дополнительных процессов переноса, к которым относится и концентрационное тушение, приводит к снижению времени жизни. Мы обнаружили, что концентрационное тушение возникает при определенном соотношении между временем жизни возбужденного состояния лантанида и его объемной концентрацией. Это подтверждают данные, полученные для терефталатов до и после дегидратации: время жизни возбужденного состояния ионов тербия и европия в соединениях  $(\text{Ln}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{trp})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ;  $\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) не зависит от их доли, а в соединениях  $(\text{Ln}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{trp})_3$  зависит. После дегидратации времена жизни возросли благодаря удалению тушителей ( $\text{H}_2\text{O}$ ), в результате чего проявилось концентрационное тушение. Сравнение терефталатов до и после дегидратации и неорганического люминофора  $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_5\text{O}_{12}$  показывает, что область «концентрация – время жизни», в которой проявляется концентрационное тушение, совпадает для неорганического люминофора и КС (Рис. 16а). Таким образом, поскольку времена жизни лантанидов в КС меньше, чем в неорганических матрицах, из-за менее симметричного координационного окружения иона лантанида, а объемная концентрация иона в КС ниже из-за наличия объемных заместителей, комплексы тербия и европия обычно лежат за пределами области, в которой наблюдается концентрационное тушение, и оно, таким образом, для них обычно не наблюдается.

В то же время, из-за меньшего зазора между энергетическими уровнями ИК излучающие ионы лантанидов более чувствительны к концентрационному тушению. Действительно, для антраценатов иттербия  $(\text{Yb}_x\text{Lu}_{1-x})(\text{ant})_3$  при частичном замещении ионов иттербия на ионы лютеция мы наблюдали рост времени жизни возбужденного состояния вплоть до  $x = 0.1$  (Рис. 16б). В результате при доле иттербия  $x > 0.3$  наблюдается снижение квантового выхода, и максимальный квантовый выход 2.5% наблюдается для  $\text{Yb}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}(\text{ant})_3$ . Это в 1.5 раза больше, чем квантовый выход монометаллического  $\text{Yb}(\text{ant})_3$ , который составляет 1.5%. Аналогичная ситуация наблюдается для терефталатов и феноксибензоатов диспрозия.

**Мультифотонная релаксация.** При изучении терефталатов тербия и европия было обнаружено новое явление – мультифотонная релаксация, – заключающееся в последовательном излучении нескольких фотонов после однократного возбуждения люминесценции. Действительно, в спектрах люминесценции  $(\text{Eu}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{trp})_3(\text{H}_2\text{O})_4$

(M = Y, Gd) наблюдается отсутствие эмиссионной полосы лиганда при  $0,025 < x < 1$ , а квантовые выходы этих КС постоянны ( $24 \pm 3\%$ ). Поскольку поглощение света образцом обеспечивается только органическими лигандами, оно не зависит от  $x$  для серий  $(Eu_xM_{1-x})_2(tph)_3(H_2O)_4$ . Квантовый выход по определению равен  $PLQY = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$ , где  $N_{em}$  – число испущенных образцом фотонов, а  $N_{abs}$  – число поглощенных образцом фотонов, поэтому из постоянства значений PLQY и  $N_{em}$  следует, что в рассматриваемых сериях малая доля европия ( $x = 0,025$ ) излучает столько же квантов света  $N_{em}$ , что и все ионы европия в  $Eu_2(tph)_3(H_2O)_4$ , то есть каждый ион европия излучает несколько квантов света при однократном возбуждении.

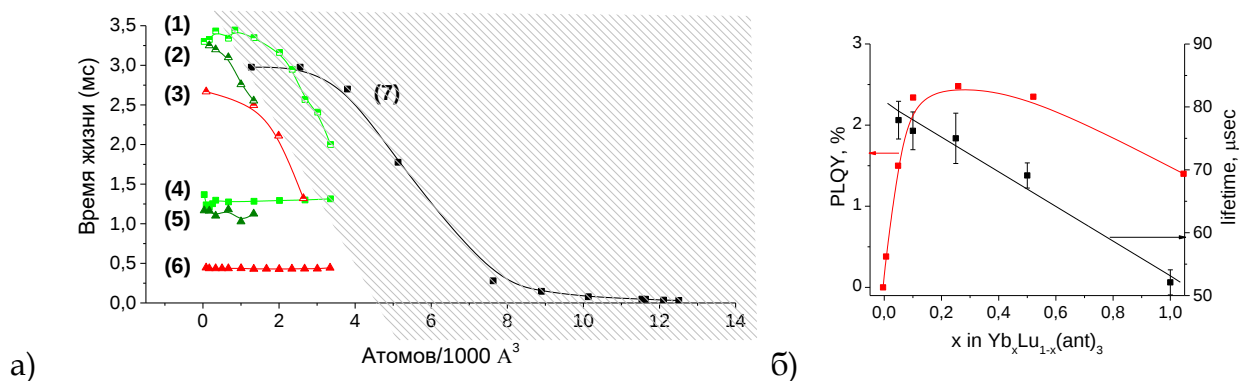


Рис. 16 а) Область «концентрация-время жизни», в которой проявляется концентрационное тушение (заштрихована) и времена жизни возбужденных состояния  $Eu^{3+}(^5D_0)$  и  $Tb^{3+}(^5D_4)$  порошков: (1)  $Tb_xY_{1-x}(tph)_3$ , (2)  $Tb_xGd_{1-x}(tph)_3$ , (3)  $Eu_xY_{1-x}(tph)_3$ , (4)  $Tb_xY_{1-x}(tph)_3(H_2O)_4$ , (5)  $Tb_xGd_{1-x}(tph)_3(H_2O)_4$ , (6)  $Eu_xY_{1-x}(tph)_3(H_2O)_4$ , (7)  $(Tb_xY_{1-x})Al_5O_{12}$ . б) Квантовые выходы (PLQY) и времена жизни КС  $(Yb_xLu_{1-x})(ant)_3$ .

Ранее это не наблюдалось для координационных соединений лантанидов. Обычно при замещении ионов  $Eu^{3+}$  нелюминесцирующими ионами  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  появляются лиганды, координированные только нелюминесцирующими ионами, в спектре проявляются полосы люминесценции лиганда, а квантовый выход падает.

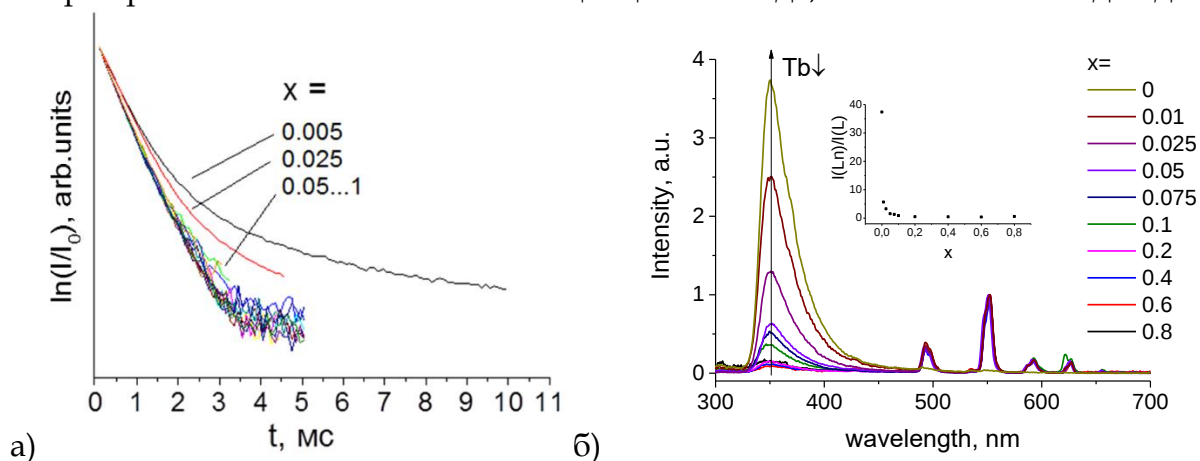


Рис. 17 а) Кинетика затухания люминесценции  $(Eu_xY_{1-x})_2(tph)_3(H_2O)_4$  в полулогарифмических координатах. б) Спектры люминесценции  $(Tb_xY_{1-x})_2(tph)_3(H_2O)_4$  ( $\lambda_{ex} = 280$  нм,  $T = 300$  K).

Мы предположили, что наблюдаемое явление связано с последовательным переносом энергии от нескольких анионов  $tph^{2-}$  на один ион европия и многократным излучением квантов света каждым ионом европия. Это возможно,

поскольку время жизни  $\text{Eu}^{3+}$  существенно меньше времени жизни  $\text{tph}^{2-}$  ( $\tau_{obs}^{tph} = 6.8 \text{ мс} \gg \tau_{obs}^{Ln} = 0.44 \text{ мс}$ ). Такое поведение сказывается на кинетике люминесценции  $[\text{Eu}^*](t) =$ , которую мы описали теоретически:

$$[\text{Eu}^*](t) = A \times e^{-(k_{ET}^{tph \rightarrow Eu} + k')t} - B \times e^{-(k_{obs}^{Eu})t}$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $k'$  – константы,  $k_{ET}^{tph \rightarrow Eu}$  – константа переноса энергии  $\text{tph} \rightarrow \text{Eu}$ ,  $k_{obs}^{Eu}$  – величина, обратная наблюдаемому времени жизни европия.

Действительно, при  $x = 0.005, 0.025$  наблюдается более долгий немонотонноэкспоненциальный спад интенсивности люминесценции (Рис. 17а), что свидетельствует о продолжительной передаче энергии  $\text{tph}^* \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  и последовательном испускании нескольких фотонов одним ионом  $\text{Eu}^{3+}$  в изучаемых соединениях.

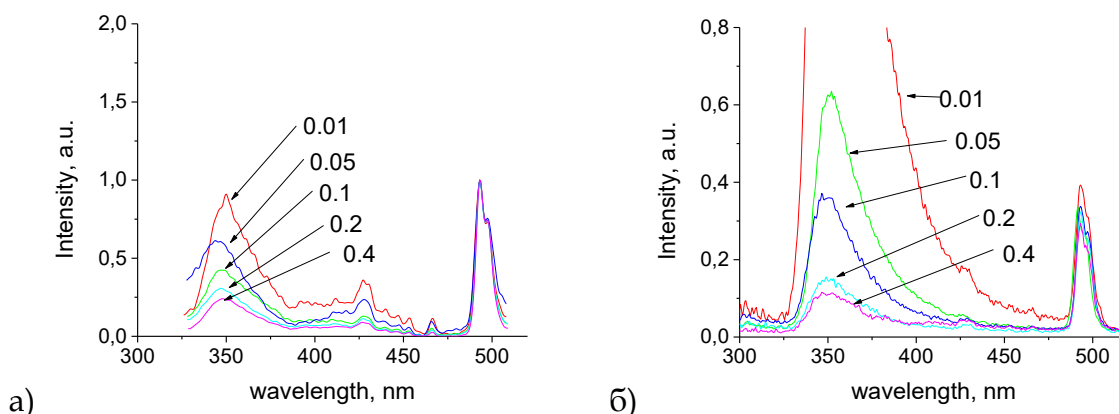


Рис. 18 Спектры люминесценции: а)  $(\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и б)  $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Поскольку для иона  $\text{Tb}^{3+}$  характерны большие времена жизни возбужденного состояния, чем для  $\text{Eu}^{3+}$ , разница между  $\tau_{obs}^L$  и  $\tau_{obs}^{Ln}$  менее значительна, и ионы  $\text{Tb}^{3+}$  менее эффективно обеспечивают релаксацию органических лигандов. В результате уже в  $(\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{0.9})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  наблюдается люминесценция лиганда (Рис. 17б). Ее интенсивность различалась в спектрах соединений  $(\text{Tb}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , где  $M = \text{Y}$  или  $\text{Gd}$ : при замене иттрия на гадолиний интенсивность полосы люминесценции лиганда снизилась вдвое, что связано с ростом эффективности ISC из-за эффекта парамагнитного иона (Рис. 18).

Мультифотонная релаксация наблюдалась нами также для терефталатов диспрозия, наночастиц фторидов европия, поверхностно-модифицированных терефталат-анионом, а также для РЛК  $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{dbm})_3(\text{Phen})$ .

**Двухшаговая сенсibilизация люминесценции  $L \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ .** Возможность увеличения эффективности ионной люминесценции европия в гетерометаллическом комплексе за счет использования тербия в качестве сосенсibilизатора изучали на примере серии терефталатов  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , тетрафтортерефталатов  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{ftp})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , а также фторбензоатов  $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Hfb} = \text{Hfb1}, \text{Hfb2}, \text{Hfb4}, \text{Hfb5}, \text{Hfb7} - \text{Hfb9}$ ).

В спектрах люминесценции  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  уже при  $x=0.025$  присутствуют эмиссионные полосы не только  $\text{Tb}^{3+}$ , но и  $\text{Eu}^{3+}$ , что приводит к снижению времени жизни возбужденного состояния иона тербия  $\tau_{obs}=1/k_{obs}$ . Однако увеличения эффективности ионной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Eu}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  не происходит, поскольку квантовый выход люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  лимитируется не эффективностью сенсibilизации, а внутренним квантовым выходом иона  $\text{Eu}^{3+}$ ,

который составляет  $Q_{Eu}^{Eu} = 25\%$ . Изучение же фторбензоатов европия-тербия ( $Eu_{0.5}Tb_{0.5}(fb)_3(H_2O)$ ) позволило выявить три варианта изменения люминесцентных характеристик при частичной замене европия тербием.

- 1) В случае  $fb = fb6$  в спектре наблюдается эмиссия и тербия, и европия, и соотношение интегральных интенсивностей примерно соответствует соотношению квантовых выходов, что говорит об отсутствии переноса  $Tb \rightarrow Eu$ .
- 2) Для  $fb = fb2, fb4$  и  $fb7$  в спектре наблюдается только эмиссия  $Eu^{3+}$ , что говорит о наличии эффективного переноса  $Tb \rightarrow Eu$ . Однако квантовый выход его люминесценции уменьшается примерно вдвое, что связано с заменой половины ионов европия на ионы тербия. В данном случае такая замена приводит только к уменьшению количества излучающих центров ( $Eu^{3+}$ ) и не влияет на эффективность передачи энергии.
- 3) В случае  $fb = fb1, fb5, fb8, fb9$  квантовый выход люминесценции  $Eu^{3+}$  увеличивался по сравнению с монометаллическими комплексами европия, что говорит о возрастании эффективности переноса энергии при введении иона тербия. В частности, при переходе от  $Eu(fb1)_3(H_2O)$  к  $Tb_{0.5}Eu_{0.5}(fb1)_3(H_2O)$  квантовый выход возрастал вдвое и достигал 30%.

Таким образом, показана возможность двукратного увеличения квантового выхода комплекса европия за счет образования гетерометаллического комплекса тербия-европия. Кроме того, выявлен критерий возникновения концентрационного тушения КС тербия и европия и показано, что большинство полученных в работе КС тербия и европия не подвержены концентрационному тушению. Также обнаружено новое явление – мультифотонная релаксация, – которое объясняет высокий квантовый выход терефталатов лантанидов.

### **Тестирование полученных соединений**

Превращение люминесцирующего соединения с высоким квантовым выходом в люминесцентный материал представляет собой отдельную задачу, при решении которой должны учитываться как особенности формирования возбужденного состояния, так и специфические требования, связанные с конкретным применением.

### **Люминесцентная биовизуализация**

Материалы для люминесцентной биовизуализации должны отвечать ряду требований, основные из которых – это высокая интенсивность фотолюминесценции, нетоксичность и стабильность в биологической среде. Последнее равносильно растворимости или образованию коллоидного раствора в воде или нетоксичном, хорошо смешивающемся с водой растворителе, и отсутствию полной диссоциации в растворе, чтобы сохранилась связь металл-лиганд. Кроме того, потенциальное применение *in vivo* делает предпочтительным получение маркеров с люминесценцией в красной и инфракрасной области спектра, поскольку, с одной стороны, живые ткани наиболее прозрачны в этом диапазоне, а с другой стороны, рассеяние света уменьшается с ростом длины волны.

В данной работе в качестве маркеров для люминесцентной биовизуализации были рассмотрены ароматические карбоксилаты европия, а также поверхностно-модифицированные наночастицы биметаллического фторида лантана-европия  $La_{0.3}Eu_{0.7}F_3$ . В качестве люминесцирующего иона как в составе КС, так и в составе

наночастиц выбирали европий, поскольку его соединения обладают высоким квантовым выходом, а его люминесценция лежит в красной области спектра.

## КС лантанидов

Среди ароматических карбоксилатов в качестве люминесцентных биомаркеров были протестированы фторбензоаты европия с анионами кислот Hfb<sup>9</sup>, Hfb<sup>7</sup> и Hrfb, пиразолкарбоксилаты европия с анионами кислот HPA<sup>1</sup>, HPA<sup>3</sup> и HPA<sup>6</sup>, а также РЛК Eu(fb)<sub>3</sub>(Q) (fb = fb6, fb7, fb9, Q = Phen, BPhen). Результаты тестирования в автореферате проиллюстрированы на примере пиразолкарбоксилатов европия, среди которых выбраны Eu(PA<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, обладающий растворимостью в воде (15 г/л), и Eu(PA<sup>3</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и Eu(PA<sup>6</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, обладающие максимальной интенсивностью люминесценции и растворимые в DMSO (2000 г/л). Исследование токсичности выбранных Eu(PA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> показало, что максимально допустимые концентрации для их использования составляют 0,15, 5 и 5 г/л, соответственно.

Клеточное исследование раствора Eu(PA<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> с концентрацией 0,15 г/л показало отсутствие люминесценции. Это связано как с низкой концентрацией раствора, так и с наименьшими в выбранном ряду комплексов величинами квантового выхода и поглощения. Напротив, комплексы Eu(PA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (PA = PA<sup>3</sup>, PA<sup>6</sup>) обладают интенсивной люминесценцией в клетках даже при выбранных низких концентрациях (Рис. 19).

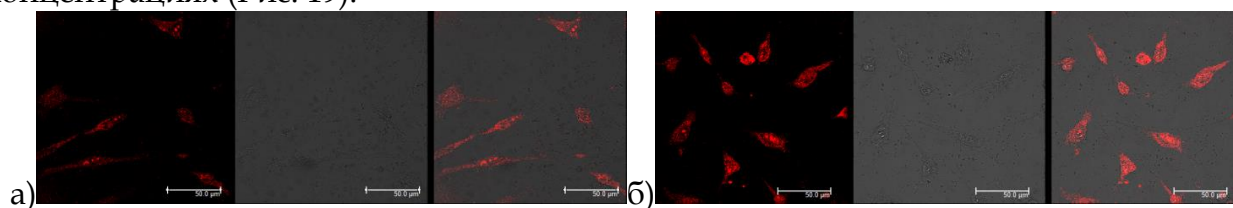


Рис. 19 Данные флуоресцентной микроскопии (люминесцентный режим, оптический режим, наложение) для образцов: а) Eu(PA<sup>3</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (5 г/л) и б) Eu(PA<sup>6</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (1 г/л) *in cellulo*. Длина волны возбуждения 405 нм.

## Поверхностно-модифицированные фториды лантанидов

В качестве люминесцирующих наночастиц в нашей работе выбраны наночастицы nda@Eu<sub>0.3</sub>La<sub>0.7</sub>F<sub>3</sub>, обладающие наиболее яркой люминесценцией и малым размером (50 нм), который не должен препятствовать клеточной проницаемости.

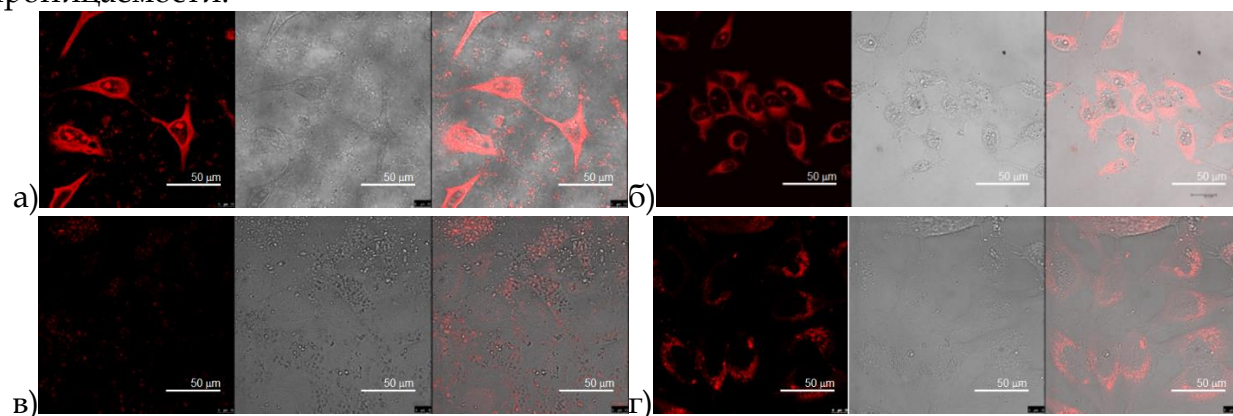


Рис. 20 Данные флуоресцентной микроскопии (люминесцентный режим, оптический режим, наложение) для образцов: а) CP@NP:DMEM 1:2, б) CP@NP:DMEM 1:100, в) GC@NP:DMEM 1:2, г) PVP@NP.

Для образования стабильной суспензии наночастиц  $\text{nda@Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_3$  (NP) использовали различные солюбилизаторы, среди которых образование стабильной суспензии наблюдали с поливинилпирролидоном (PVP), хитозан гликолем (GC) и цетилпиридином (CP); последний был выбран для проверки возможности сочетания солюбилизационных и сенсibiliзационных свойств. Оценка клеточной проницаемости и распределения частиц в клетках HeLa показала, что интенсивность люминесценции GC@NP чрезвычайно мала, а наибольшую интенсивность люминесценции действительно продемонстрировали частицы CP@NP (Рис. 20). Однако они оказались токсичны из-за токсичности самого CP. Наночастицы PVP@NP оказались нетоксичны, они хорошо проникают в клетки и демонстрируют высокую интенсивность люминесценции, и потому могут быть рекомендованы для дальнейших применений.

## Создание OLED

Механизм формирования возбужденного состояния при электровозбуждении отличается от процесса фотовозбуждения и заключается в рекомбинации электрон-дырочных пар. Эффективность этого процесса зависит от эффективности транспорта носителей заряда и сбалансированности электронного и дырочного токов. Поскольку ароматические карбоксилаты лантанидов обычно обладают низкой подвижностью носителей заряда, для создания электролюминесцентного материала на их основе необходимо улучшить их транспортные свойства. Обычно с этой целью получают композитный материал, состоящий из матрицы с высокой подвижностью носителей заряда и люминофора (эмиттера). Важной задачей является подборка материала матрицы, отвечающего ряду требований: высокая подвижность носителей заряда, полнота передачи энергии на люминофор и возможность нанести качественные тонкие пленки матрица:эмиттер.

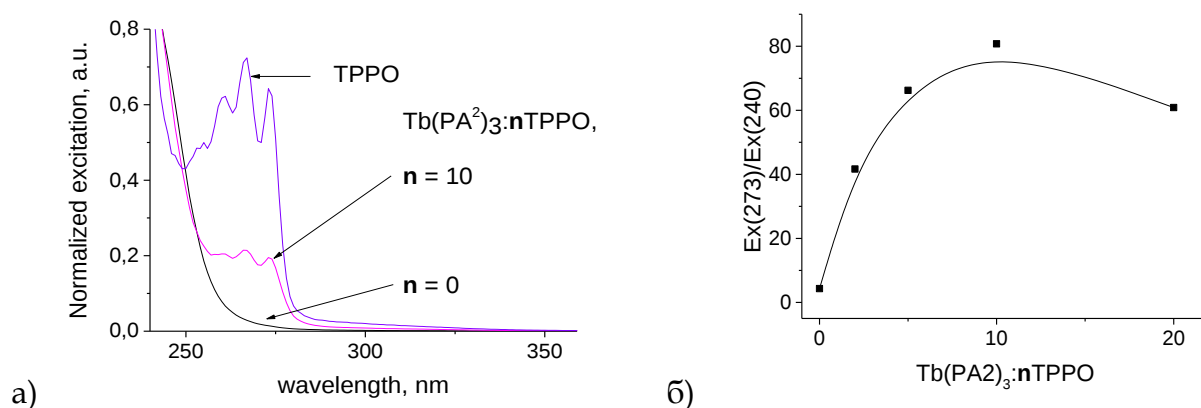


Рис. 21 а) Спектры возбуждения пленок  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3:n\text{TPPO}$  и б) соотношение интенсивностей люминесценции при возбуждении при 273 нм и 240 нм.

Применимость этого классического подхода для создания электролюминесцентных материалов на основе КС тербия и европия изучали на примере  $\text{Tb}(\text{probz})_3$  и  $\text{Eu}(\text{naph})_3$ , пленки которых наносили предложенным в работе химическим методом. Нами показано, что поиск транспортного материала – матрицы, способной эффективно передавать энергию на эмиттер, – возможен в случае европия и не оправдан в случае КС тербия. Действительно, для обеспечения эффективного переноса энергии матрица→эмиттер необходимо, чтобы энергия возбужденного состояния материала матрицы превышала энергию возбужденного

состояния материала эмиттера. При использовании в качестве эмиттеров КС лантанидов это означает, что энергия возбужденного состояния матрицы должна быть выше энергии синглетного возбужденного состояния лиганда, которая в случае КС тербия должна быть особенно высока для обеспечения сенсibilизации его люминесценции. Поэтому мы предложили для получения электролюминесцентных материалов на основе КС лантанидов объединять в одной молекуле люминесцентные и транспортные свойства. Этого можно добиться, модифицируя анионный лиганд или вводя нейтральный лиганд, способный сенсibilизировать люминесценцию иона лантанида и обеспечить подвижность носителей заряда.

Улучшение транспортных свойств за счет нейтрального лиганда протестировали на примере трифенилфосфиноксида (ТРРО), который использовали в качестве транспортной матрицы, способной сенсibilизировать люминесценцию тербия; в качестве люминофора выбрали аморфный  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . В качестве эмиссионных слоев использовали  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3:\text{nТРРО}$  ( $\text{n} = 0 \dots 20$ ), и по соотношению полос люминесценции иона тербия при возбуждении через ТРРО (273 нм) и через лиганд (240 нм) определили эффективность переноса энергии  $\text{ТРРО} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ . С ростом числа молекул ТРРО ( $\text{n}$ ) интенсивность полосы люминесценции при возбуждении на 273 нм растет (Рис. 23), что говорит о высокой эффективности возбуждения через ТРРО. При  $\text{n} = 10$  эффективность сенсibilизации через ТРРО достигает максимума, то есть оптимальный состав композитной пленки должен отвечать составу  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2:10\text{ТРРО}$ .

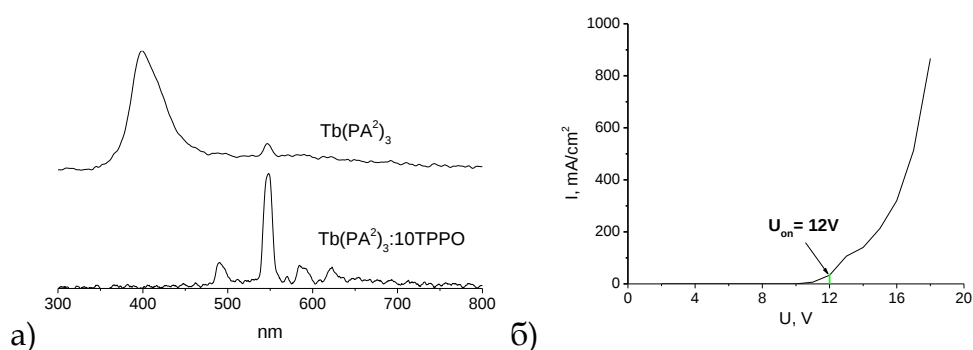
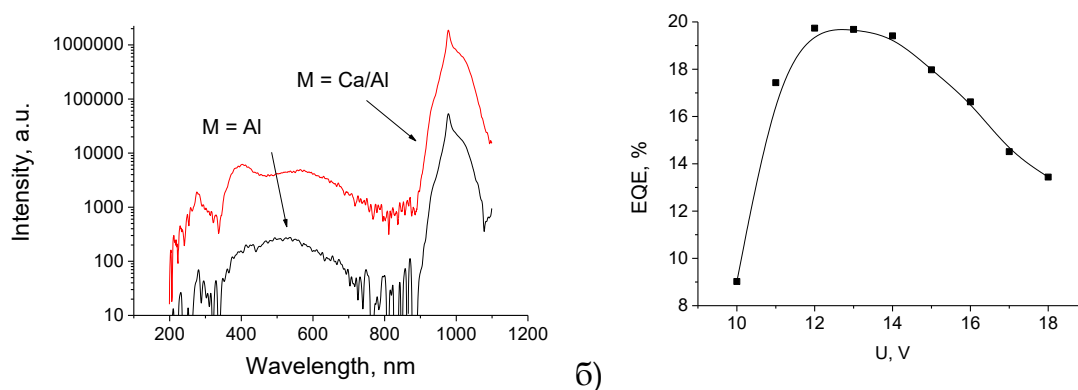


Рис. 22 а) Спектры ЭЛ диодов на основе  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3:10\text{ТРРО}$  и б) ВАХ диода на основе  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3:10\text{ТРРО}$ .

Прототипы OLED, полученные без использования матрицы, демонстрировали низкие токи, и спектр ЭЛ прототипа на основе  $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$  содержал вместо полос ионной люминесценции тербия полосы люминесценции вспомогательных слоев. Введение ТРРО привело к смещению зоны рекомбинации в область эмиссионного слоя, и, как следствие, к исчезновению полос люминесценции других слоев и росту интенсивности люминесценции КС тербия (Рис. 24а). Дальнейшее увеличение концентрации ТРРО привело к еще большему росту интенсивности люминесценции, и максимальной интенсивности удалось добиться для прототипа ITO/PEDOT:PSS/TPD/ $\text{Tb}(\text{PA}^2)_3:10\text{ТРРО}$ /TAZ(15нм)/Al (Рис. 22б).

В ходе развития предложенного подхода в качестве транспортных нейтральных лигандов были использованы арилфосфиноксиды PO1 – PO4, а также Phен и BPhен, а в качестве эмиттеров – хлорид и феноксibenзоат тербия, а также хлорид и фторбензоаты европия. Было показано, что батофенантролин (BPhен) и 4,4'-бис(триарилфосфиноксид) (PO4) оказались наилучшими лигандами для КС европия и тербия, соответственно. С их использованием получены OLED с яркостью до 300 Кд/м².



а) Рис. 23 а) Спектры ЭЛ диодов на основе  $\text{Yb}(\text{ant})_3$  с разными катодами (Al, Ca/Al) при 18В (в логарифмической шкале). б) Зависимость эффективности (EQE) от напряжения для диода на основе  $\text{Yb}(\text{ant})_3$  (катод – Ca/Al).

Для улучшения транспортных свойств за счет анионного лиганда использовали би- и трициклические карбоксилат-анионы: бензофуран-2-карбоксилат, бензоксазол-2-карбоксилат, бензотиазол-2-карбоксилат и нафто[1,2-d]тиазол-2-карбоксилат в составе КС европия и 9-антраценат в составе КС иттербия. Достаточно высокие плотности токов на ВАХ устройств на основе всех этих КС говорят о том, что все эти соединения действительно обладают достаточными транспортными свойствами.

OLED на основе  $\text{Ln}(\text{ant})_3$ , излучающих в видимом ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ) и ИК диапазоне ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$ ), обладали интенсивной электролюминесценцией; наилучшими характеристиками обладал диод на основе  $\text{Yb}(\text{ant})_3$ . Его максимальная эффективность достигла 0,21% при 12В, что стало максимальным значением для OLED на основе КС иттербия, нанесенных из раствора (Рис. 23).

Таким образом, использованные приемы направленного синтеза люминесцирующих соединений позволили получить на их основе предшественники материалов как для биовизуализации, так и для OLED.

### **Применимость закономерностей для других классов КС лантанидов**

Для того, чтобы проверить применимость закономерностей, выявленных на примере ароматических карбоксилатов, для других КС лантанидов, в работе были рассмотрены соединения еще двух классов, а именно:

- 1) фосфорилфеноляты лантанидов, основной акцент среди которых был сделан на соединения тербия для тестирования их как электролюминесцирующих материалов, и
- 2) КС лантанидов, в первую очередь иттербия, с основаниями Шиффа.

### **Ароматические фосфорилфеноляты лантанидов**

В качестве материалов, обладающих как люминесцентными, так и транспортными свойствами, мы рассмотрели комплексы с анионами фосфорилфенолов: 4-(ди-*n*-толил-фосфиноил)-фенола ( $\text{H}(\text{PP})^1$ ) и (ди-*n*-фенил-фосфиноил)-4-этилфенола ( $\text{H}(\text{PP})^2$ ) (Рис. 24). Являясь, с одной стороны, фосфиноксидами (электрон-обедненными соединениями), фосфорилфенолят-анионы могут обеспечивать транспортные свойства материала. С другой стороны, их

родство с бета-дикетонат-анионами позволяет ожидать люминесцентных свойств комплексов лантанидов с этими лигандами.

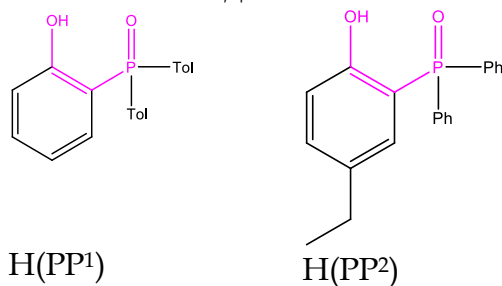


Рис. 24. Структурные формулы фосфорилфенолов.

**Состав и строение** 16 новых комплексов  $\text{Ln(PP)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{PP} = \text{PP}^1$  и  $\text{PP}^2$ ), которые оказались рентгеноаморфными, определяли по совокупности методов  $\text{C}_\text{H}_\text{N}$  элементного и термического анализа и ИК, КР, MALDI и EXAFS спектроскопии. Кроме того, на примере  $\text{Ln(PP)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для получения информации о составе и строении КС лантанидов была использована люминесцентная спектроскопия. Методология исследования включала в себя использование косвенных методов для построения возможной модели строения КС, оптимизации ее с помощью квантово-химических расчетов и верифицирования полученной расчетной структуры из люминесцентных данных.

Для построения модели важно было определить ядерность КС и локализацию двух молекул воды во внешней или внутренней сфере. Совпадение времен жизни возбужденного состояния гидратированных комплексов  $\text{Tb(PP)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и полученных дегидратацией в вакууме комплексов  $\text{Tb(PP)}_3$  говорит о том, что молекулы воды находятся во внешней сфере, поскольку не вызывают колебательного тушения. Ядерность КС определяли по данным спектроскопии MALDI комплексов европия. В обоих спектрах наблюдаются только две группы сигналов, относящиеся к моно- и биядерным молекулярным ионам  $[\text{EuL}_2]^+$  и  $[\text{Eu}_2\text{L}_5]^+$  в соотношении 77:100, что позволяет ограничиться моноядерным и биядерным строением при проведении квантово-химического моделирования.

Табл. 4 Рассчитанные и наблюдаемые фотофизические параметры

|                                                 | $\Omega_2 \times 10^{-20}$ | $\Omega_4 \times 10^{-20}$ | $\Omega_6 \times 10^{-20}$ | $A_{\text{RAD}}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $A_{\text{NRAD}}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $\eta^{\text{L}}_{\text{Ln}}$<br>(%) |
|-------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|
| exp                                             | 12.70                      | 5.71                       | ---                        | 515.8                                   | 1984.2                                   | 20.6                                 |
| Sparkle/<br>PM3<br>$\text{Eu(PP}^1\text{)}_3$   | 13.03                      | 0.78                       | 0.17                       | 454.7                                   | 1673.0                                   | 21.4                                 |
| Sparkle/<br>PM3<br>$\text{Eu}_2(\text{PP}^1)_6$ | 13.47                      | 3.49                       | 0.15                       | 509.3                                   | 1618.4                                   | 23.9                                 |

Чтобы выбрать, какая из структур – моно- или биядерная – наблюдается на самом деле, с использованием программы LUMPAC (Sparkle/PM3) для обеих структур были рассчитаны параметры Джадда-Офелта ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ ), излучательная и безызлучательная константы ( $A_{\text{RAD}}$ ,  $A_{\text{NRAD}}$ ) и эффективность сенсibilизации, которые сравнили с экспериментально наблюдаемыми (Табл. 4).

Большинство параметров оказались ожидаемо близки для обеих структур, однако значения  $A_{\text{RAD}}$  и особенно  $\Omega_4$  заметно отличались. Экспериментальные

значения соответствовали рассчитанным для димерной структуры, что позволило выбрать именно ее.

В спектрах люминесценции порошков всех комплексов  $\text{Ln}(\text{PP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проявились полосы ионной люминесценции; наибольшие квантовые выходы (~40%) были обнаружены для комплексов тербия.

В качестве эмиссионного материала для OLED был протестирован комплекс  $\text{Tb}(\text{PP}^2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; его пленки наносили из газовой фазы. Энергия LUMO, определенная методом циклической вольтамперометрии, составила 3,9 эВ. Энергия HOMO (7,9 эВ) была рассчитана с учетом величины энергетического зазора между граничными орбиталями (4,0 эВ), которая была получена из спектров поглощения.

Изготовление OLED проводили с использованием простейшей гетероструктуры ITO/CuPc/Tb(PP<sup>2</sup>)<sub>3</sub>/Yb, включающей дополнительный дырко-транспортный слой CuPc. Спектры электролюминесценции полученного устройства полностью совпадают с таковыми для твердых образцов и пленок Tb(PP<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, максимальная яркость люминесценции составила 70 Кд/м<sup>2</sup>, а напряжение включения составило 6 В.

### Комплексы лантанидов с основаниями Шиффа

Для получения эффективных ИК люминофоров необходимы низкая энергия триплетного уровня лиганда и отсутствие в составе комплекса координированных молекул растворителя, способных тушить люминесценцию. В этом разделе, чтобы проверить универсальность этих требований, а также определить, какое из них является более важным, мы выбрали лиганды другого класса – основания Шиффа. Они отличаются высокой дентатностью, что должно обеспечить насыщение координационной сферы ионов лантанидов, а понижение триплетного уровня возможно за счет целенаправленного введения в их состав сопряженных фрагментов. Лиганды H<sub>2</sub>SB<sup>1-5</sup>, удовлетворяющие этим требованиям, были выбраны среди оснований Шиффа (Рис. 25).

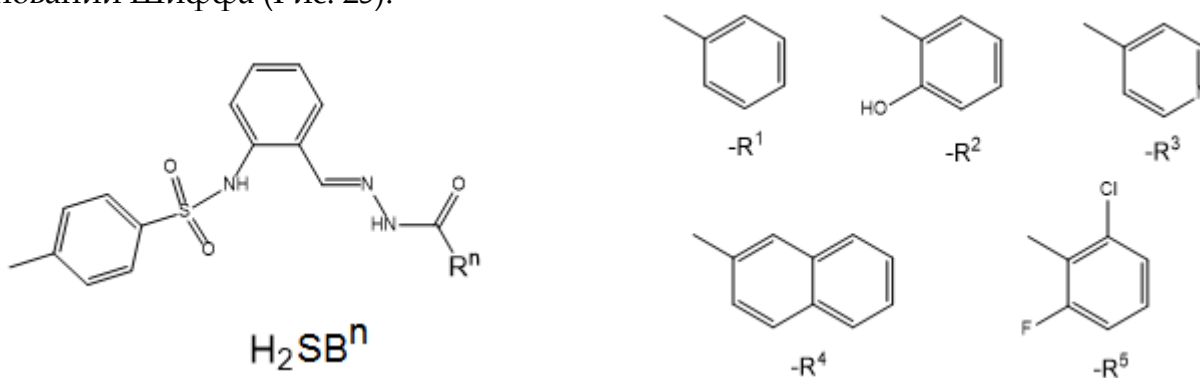


Рис. 25 Основания Шиффа H<sub>2</sub>SB<sup>1-5</sup>

**Синтез КС лантанидов** с этими лигандами, в том числе гетерометаллических, проводили как по обменной реакции (2), так и по гидроксидной методике (1), в результате чего было получено 41 новое соединение. Оказалось, что в зависимости от локального избытка иона лантанида или лиганда образуются комплексы различного состава: при избытке иона лантанида – комплекс  $\text{Ln}(\text{HSB})_2\text{Cl}$ , содержащий два однозарядных аниона HSB<sup>-</sup> и противоион Cl<sup>-</sup>, а при его недостатке – комплекс  $\text{Ln}(\text{SB})(\text{HSB})$ , содержащий анионы SB<sup>2-</sup> и HSB<sup>-</sup>. Комплексы лантанидов с лигандом H<sub>2</sub>SB<sup>5</sup>, как и комплексы лантана с лигандами H<sub>2</sub>SB<sup>n</sup> (n = 1–4), не образуются.

Растворением  $\text{Ln}(\text{SB})(\text{HSB})$  в  $\text{KOH}$  получены  $\text{K}(\text{solv})\text{Ln}(\text{SB})_2$ , где число и природа координированных молекул растворителя  $\text{solv}$  (вода и/или спирт) различались для порошков и монокристаллов и для КС с разными лигандами.

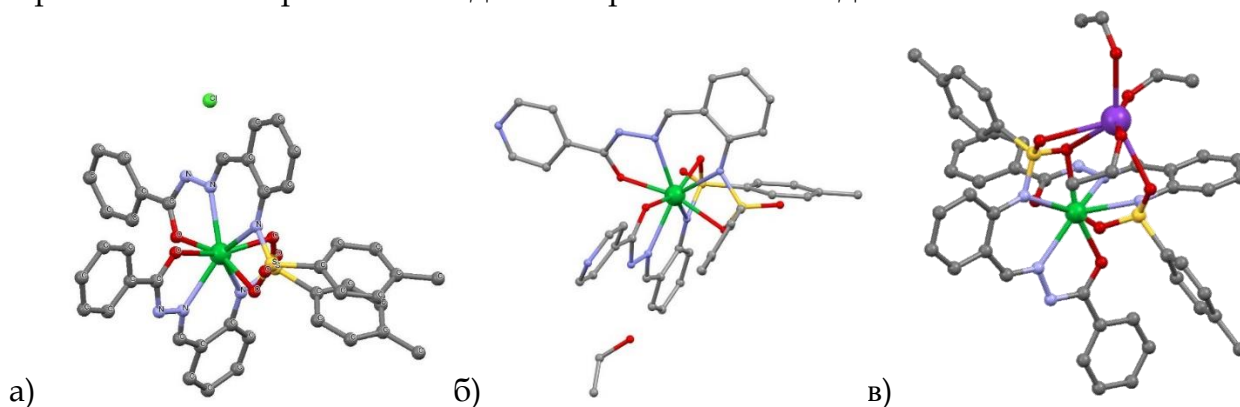
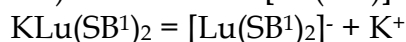
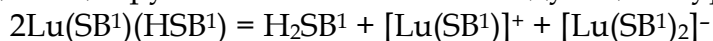


Рис. 26 Моноядерные фрагменты в структурах: а)  $\text{Lu}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$ , б)  $\text{Yb}(\text{SB}^3)(\text{HSB}^3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  и в)  $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3][\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]$ .

Методом монокристаллической рентгеновской дифракции удалось определить строение комплексов  $\text{Yb}(\text{HSB}^1)(\text{SB}^1)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3][\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]$ ,  $\text{Yb}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Lu}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Yb}(\text{HSB}^1)(\text{SB}^1)(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Yb}(\text{SB}^2)(\text{HSB}^2)$  и  $\text{Yb}(\text{SB}^3)(\text{HSB}^3)(\text{EtOH})$ , а структура  $\text{Er}(\text{HSB}^1)(\text{SB}^1)$  была установлена по данным порошковой рентгеновской дифракции. Оказалось, что структуры всех этих комплексов с разными лигандами (как содержащих два лиганда  $(\text{HSB})^-$ , так и содержащих два лиганда  $(\text{SB})^{2-}$  или содержащих разные лиганды –  $(\text{HSB})^-$  и  $(\text{SB})^{2-}$ ) очень схожи. Они построены из моноядерных фрагментов, содержащих ион лантанида и два лиганда, фрагменты бензилиден-*N*-бензоилгидразона в которых лежат в перпендикулярных плоскостях. Центральный ион имеет КЧ = 8 ( $4\text{O} + 4\text{N}$ ), а его координационное окружение – искаженная тетрагональная антипризма (Рис. 26). Ионы калия или хлора и молекулы растворителя в этих структурах не координированы и удерживаются в пустотах упаковки мономерных фрагментов на расстояниях от иона лантанида более 5 Å.

Порошковые дифрактограммы комплексов  $\text{Ln}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}$ ) и  $\text{Ln}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}$ ) показали, что они изоструктурны монокристаллам  $\text{Lu}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$  и  $\text{Er}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$ . Дифрактограммы порошков комплексов, которые не удалось описать имеющимися структурными данными, были проиндексированы и описаны методом Ле Бейля. Это доказало, что все полученные комплексы лантанидов являются индивидуальными кристаллическими соединениями и не содержат примесей. Комплексы  $\text{Ln}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$  изоструктурны в рядах  $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$  и  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$ ; комплексы эрбия образуют обе формы. Комплексы  $\text{Ln}(\text{SB})(\text{HSB})$  ( $\text{SB} = \text{SB}^1, \text{SB}^2$ ;  $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}$ ) также изоструктурны между собой, и их строение не зависит от методики синтеза;  $\text{Nd}(\text{SB})(\text{HSB})$  имеют другое строение. Комплексы  $\text{Ln}(\text{SB})(\text{HSB})$  ( $\text{SB} = \text{SB}^3, \text{SB}^4$ ) изоструктурны для  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$  и для  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ .

Строение комплексов в растворе DMSO изучали с помощью одно- и двумерной ЯМР спектроскопии на примере КС диамагнитного лутеция. Показано, что КС лутеция в DMSO диссоциируют в соответствии со следующими уравнениями:



Это говорит о перспективности использования  $\text{KLn}(\text{SB}^1)_2$  для биовизуализации, поскольку анионный фрагмент  $[\text{Ln}(\text{SB}^1)_2]^-$  стабилен в растворе. С использованием эффекта парамагнитного иона сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально определенных псевдоконтактных сдвигов позволило установить строение катиона  $[\text{Yb}(\text{SB}^1)]^+$ , а также ориентацию тензора магнитной восприимчивости в молекуле, который может быть описан величинами анизотропии  $\Delta\chi_{ax}=13,1 \cdot 10^{-32}$ ,  $\Delta\chi_{rh}=1,9 \cdot 10^{-32}$ .

**Изучение люминесцентных свойств** показало, что КС европия  $\text{Eu}(\text{SB}^1)_2\text{Cl}$  и  $\text{Eu}(\text{SB})(\text{HSB})$  ( $\text{SB} = \text{SB}^1, \text{SB}^2$ ) демонстрируют высокую температурную чувствительность люминесценции из-за обратного переноса энергии  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{SB}^{2-}$ , тогда как  $\text{Eu}(\text{SB})(\text{HSB})$  ( $\text{SB} = \text{SB}^3, \text{SB}^4$ ) демонстрируют только низкоинтенсивную эмиссию лиганда при температурах 77 – 300 К из-за тушения люминесценции европия. На основе  $\text{Eu}(\text{SB}^1)_2\text{Cl}$  и  $\text{Eu}(\text{SB})(\text{HSB})$  ( $\text{SB} = \text{SB}^1, \text{SB}^2$ ) получены материалы для люминесцентной термометрии, демонстрирующие чувствительность до 5.1 %/К для  $\text{Eu}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$ , 7.7 %/К для  $\text{Eu}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$  и 12 %/К для  $\text{Eu}(\text{SB}^2)(\text{HSB}^2)$ , что является рекордным значением для протестированного интервала температур. Была построена теоретическая модель трехуровневого люминесцентного термометра (одно основное состояние и два возбужденных), которое позволило получить уравнение, описывающее зависимость чувствительности  $S_r$  люминесцентного термометра от температуры  $T$ :

$$S_r = \frac{AE_a}{kT^2} \cdot \frac{1}{A + \exp(\frac{E_a}{kT})} (\%/K)$$

При высокой эффективности переноса между двумя возбужденными состояниями и/или высокой температуре это уравнение упрощается:

$$S_r = \frac{E_a}{kT^2} (\%/K)$$

Анализ данных литературы по люминесцентной термометрии и полученных в нашей работе результатов показывает, что предсказательная способность полученной формулы очень высока и достигает 20%.

Комплексы ИК излучающих ионов, в первую очередь иттербия, обладают высокой интенсивностью люминесценции. Красная граница спектра возбуждения достигает 450 нм, что дает возможность использовать для возбуждения комплексов синий свет, что важно для биовизуализации. Внешние квантовые выходы ИК люминесценции достигают 1.4% и зависят только от лиганда, тогда как для КС с одним и тем же лигандом, например,  $\text{Yb}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Yb}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$  и  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]$ , практически совпадают.

Наиболее растворимые  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]$  и  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})[\text{Yb}(\text{SB}^4)_2]$  были протестированы в OLED, для чего предварительно была измерена подвижность носителей заряда в их пленках методом CELIV. Подвижность дырок  $\mu_e$  в обеих пленках составила  $\approx 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ , тогда как электронная подвижность  $\mu_h$  оказалась различной:  $\mu_h(\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]) = 6.9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ ,  $\mu_h(\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})[\text{Yb}(\text{SB}^4)_2]) = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ . Эти значения  $\mu_e$  и  $\mu_h$ , впервые определенные экспериментально для пленок КС лантанидов, нанесенных из раствора, оказались достаточными для использования этих КС в OLED без матрицы. Максимальная эффективность была достигнута для OLED на основе  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]$  и составила 385 мкВт/Вт, что является вторым в мире значением в области 1 мкм и абсолютным рекордом среди OLED, полученных растворным методом.

Табл. 5 Люминесцентные характеристики комплексов иттербия

|                                                 | $\text{Yb}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$ | $\text{Yb}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$ | $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{0.9}(\text{SB}^1)(\text{HSB}^1)$ | $\text{Yb}(\text{HSB}^1)_2\text{Cl}$ | $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{Yb}(\text{SB}^1)_2]$ | $\text{Yb}(\text{SB}^2)(\text{HSB}^2)$ | $\text{Yb}(\text{SB}^3)(\text{HSB}^3)$ | $\text{Yb}(\text{SB}^4)(\text{HSB}^4)$ | $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{EtOH})_y[\text{Yb}(\text{SB}^4)_2]$ |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <i>solvPLQY</i> (%),<br>$\pm 0.2\%$             | <b>1.21</b>                            | <b>1.34</b>                                                 | <b>1.13</b>                                                 | <b>1.40</b>                          | <b>1.31</b>                                                | <b>0.55</b>                            | <b>0.92</b>                            | <b>0.51</b>                            | <b>0.58</b>                                                               |
| $\varepsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) | 44400                                  | 44400                                                       | 44400                                                       | 44400                                | 44400                                                      | 38600                                  | 35200                                  | 60000                                  | 60000                                                                     |
| <i>Lum</i> ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )    | 537                                    | 595                                                         | 502                                                         | 622                                  | 582                                                        | 212                                    | 324                                    | 306                                    | 348                                                                       |

Таким образом, закономерности создания люминесцентных материалов на основе КС лантанидов, выявленные на примере ароматических карбоксилатов, подтвердились при изучении комплексов других классов, в частности при создании электролюминесцентных КС тербия с основаниями Шиффа и ИК излучающими КС иттербия с основаниями Шиффа.

## Выводы

1. На массиве экспериментальных данных, полученных при синтезе (283 новых монометаллических и 147 новых биметаллических соединений), изучении строения и физико-химических свойств ароматических карбоксилатов лантанидов, выявлен потенциал этого класса соединений для создания фото- и электролюминесцентных материалов. Для создания люминесцентных материалов на основе ароматических карбоксилатов лантанидов, удовлетворяющих предъявляемым к этим материалам требованиям, определены возможности и ограничения трех основных способов дизайна координационных соединений лантанидов – варьирование природы анионного лиганда, образование разнолигандных и гетерометаллических соединений, как по отдельности, так и в сочетании. С использованием предложенного подхода к направленному синтезу люминесцентных материалов получен ряд новых эффективных материалов на основе ароматических карбоксилатов лантанидов. Разработанный подход применим к другим классам КС лантанидов, что продемонстрировано на примере фосфорилфенолятов и КС с основаниями Шиффа.
2. В методологическом подходе, созданном и использованном для анализа полученного экспериментального материала, люминесцентная спектроскопия является эффективным методом характеристики состава и строения полученных соединений и материалов, а в ряде случаев и основным:
  - а. Сопоставление люминесцентных характеристик фторидов, координационных соединений и поверхностно-модифицированных фторидов доказывает, что при обработке наночастиц фторидов лантанидов, в том числе гетерометаллических, растворами солей ароматических кислот происходит образование поверхностно-модифицированных частиц фторидов, а не смеси фторидов и соответствующих карбоксилатов.
  - б. Симбатное изменение мольного соотношения лантанидов в гетерогетерометаллических терефталатах, феноксibenзоатах и антраценатах и их люминесцентных характеристик, в частности, времен жизни возбужденного состояния, в совокупности с моноэкспоненциальным характером кривой затухания люминесценции, говорит об индивидуальности полученных гетерогетерометаллических соединений, представляющих собой твердые растворы, в которых отсутствуют области ограниченной растворимости монометаллических карбоксилатов.
  - в. Совпадение экспериментальных люминесцентных характеристик аморфных фосфорилфенолятов европия с рассчитанными для одной из их возможных структурных форм, полученных квантово-химическим моделированием, является основанием для выбора данной структурной формы этих аморфных соединений.
3. Невысокая термодинамическая устойчивость и высокая лабильность координационного окружения приводит к вариабельности гидратного состава, структуры и фазового состава образующихся ароматических карбоксилатов в зависимости от условий синтеза и выделения, что особенно характерно для производных более сильных фторированных кислот.
  - а. В случае фторированных карбоксилат-анионов конкуренция между водой и слабо связанным лигандом при выделении из водной среды приводит к сосуществованию различных по гидратному составу и/или строению

соединений, влиянию на их строение межмолекулярных взаимодействий и образованию смеси полиморфных форм; воспроизводимый от синтеза к синтезу фазовый состав позволяет использовать их как предшественники материалов.

- б. Более слабые нефторированные кислоты нивелируют различие в свойствах лантанидов, и КС лантанидов с этими лигандами обычно однофазны и изоструктурны по ряду лантанидов для данного лиганда.
4. Специфика предложенного подхода варьирования анионного лиганда, включающего введение заместителей, гетероатомов и/или изменения длины сопряжения ароматического ядра, состоит в том, что этот подход позволяет улучшить растворимость, поглощение, транспортные свойства и термодинамическую стабильность комплексов при сохранении люминесцентных характеристик на необходимом для создания материала уровне.
  - а. Сравнение пиразолкарбоксилатов лантанидов, а также фторбензоатов лантанидов с нефторированными карбоксилатами показывает, что как фторирование анионного лиганда, так и введение гетероатомов в ароматическое ядро карбоксилат-аниона приводит к росту растворимости в большинстве доступных растворителей при сохранении высокого квантового выхода. В отличие от фторирования введение гетероатомов не снижает поглощение и устойчивость к диссоциации, что важно для биовизуализации.
  - б. Увеличение длины сопряжения, как и одновременное введение гетероатомов и сопряженных заместителей позволяет улучшить транспортные свойства КС, что показано на примере пиразолкарбоксилатов и 9-антраценатов лантанидов, а также фосфорилфенолята тербия и КС иттербия с 2-(тозиламино)бензилиден-N-арилгидразонами. Это позволяет использовать эти КС в качестве эмиссионных слоев OLED, не содержащих матрицу.
5. Изучение люминесценции терефталата тербия позволило впервые обосновать выбор метода определения энергии триплетного уровня, позволяющего предсказывать характер температурной зависимости люминесцентных свойств. Состоятельность предложенного метода подтверждена при тестировании комплексов европия с основаниями Шиффа как люминесцентных термометров. Предложено теоретическое описание материалов для люминесцентной термометрии и показано, что при эффективном переносе энергии между излучающими возбужденными состояниями и/или высокой температуре (Т) максимальная чувствительность ( $S_r$ ) составляет  $S_r = \frac{E_a}{kT^2}$  (%/K) ( $E_a$  – зазор между возбужденными состояниями,  $k$  – постоянная Больцмана).
6. Прием образования разнолигандных комплексов при целенаправленном сочетании металла, анионного лиганда и нейтрального лиганда может быть использован не только для оптимизации люминесцентных свойств, но и для нанесения пленок однороднолигандных комплексов предложенным в работе методом образования-разложения РЛК.
7. Для улучшения транспортных свойств пленок ароматических карбоксилатов лантанида предложено использование матрицы, молекулы которой способны быть координированными и сенсibilизировать ион лантанида. Этот подход предпочтительнее используемых повсеместно некоординированных молекул матриц, поскольку позволяет заменить двухступенчатый процесс переноса энергии матрица-лиганд-лантанид на одноступенчатый матрица-лантанид.

- а. На массиве полученных данных продемонстрировано, что универсальной матрицей для КС европия является батофенантролин (BPhen), сочетающий электронную подвижность и способность эффективно сенсibilизировать люминесценцию европия. Использование BPhen предпочтительнее, чем о-фенантролина (Phen), несмотря на более высокие квантовые выходы РЛК с Phen, из-за различия в электронных свойствах этих лигандов.
  - б. Введение арилфосфиноксидов в состав о-феноксibenзоата тербия не понижает квантовый выход и улучшает растворимость и транспортные свойства, что позволило успешно использовать эти РЛК в качестве эмиссионных слоев OLED в отличие от однороднолигандного о-феноксibenзоата тербия.
8. Образование гетерометаллических ароматических карбоксилатов РЗЭ позволяет варьировать исключительно люминесцентные характеристики, не затрагивая физико-химические свойства, поскольку структура комплекса при этом сохраняется. Варьирование люминесцентных характеристик осуществляется за счет исключения концентрационного тушения, увеличения эффективности процесса интеркомбинационной конверсии и двухступенчатой сенсibilизации  $L \rightarrow Ln1 \rightarrow Ln2$ :
- а. Выявлен критерий возникновения концентрационного тушения КС тербия и европия, с помощью которого показано, что большинство полученных в работе соединений тербия и европия с ароматическими лигандами не подвержены концентрационному тушению.
  - б. Показана возможность двукратного увеличения квантового выхода комплекса европия за счет образования гетерометаллического комплекса тербия-европия.
  - в. Обнаружено новое явление – мультифотонная релаксация, – заключающееся в многократном последовательно излучении нескольких фотонов после однократного возбуждения люминесценции. Высокий квантовый выход терефталатов лантанидов, в том числе гетерометаллических, а также фторидов РЗЭ, поверхностно-модифицированных терефталат-анионом, происходит за счет этого явления.

## *Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:*

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus.

1. Уточникова В., Котова О., Кузьмина Н. Синтез разнолигандного комплекса иттрия с дипивалоилметаном и бис(салицилиденэтилендиамином) в растворе и в газовой фазе. Вестник Моск. Унив., 48, 2007, 277-280. IF 0.664
2. Котова О., Уточникова В., Елисеева С., Самойленков С., Кузьмина Н., Газофазный синтез бензоатов РЗЭ(III) ( $\text{Ln}(\text{Bz})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ). Коорд. Хим., 33(6), 2007, 463-467. IF 0.674
3. Уточникова В., Шукина Е., Котова О., Кузьмина Н., Синтез карбоксилатов тербия и лютеция в газовой фазе. ЖНХ, 53(12), 2008, 2008-2015. IF 0.709
4. Kotova O., Utochnikova V., Samoilenkov S., Kuzmina N., Thin Films of  $\text{Tb}(\text{pobz})_3$  ( $\text{Hpobz} = 2\text{-phenoxybenzoic acid}$ ): Reactive CVD and Optical Properties. ECS Trans., 25(8), 2012, 1107-1114. IF 0.47
5. Utochnikova V., Kotova O., Vaschenko A., Lepnev L., Kuzmina N., Reactive chemical vapor deposition method as new approach for obtaining electroluminescent thin film materials. Adv. Mater. Sci. Eng., №809028. IF 1.372
6. Kotova O., Utochnikova V., Samoilenkov S., Rusin A., Lepnev L., Kuzmina N., Reactive chemical vapor deposition (RCVD) of some non-volatile terbium aromatic carboxylate thin films. J. Mater Chem, 22, 2012, 4897-4903. IF 6.626
7. Shuvaev S., Kotova O., Utochnikova V., Vaschenko A., Puntus L., Baulin V., Kuzmina N., Tzivadze A., Novel terbium luminescent complexes with o-phosphorylated phenolate ligands. Inorg. Chem. Comm., 20. 2012, 20, 73-76. IF 1.810
8. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N., New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates. Inorg. Chem. Comm., 19, 2012, 19, 4-7. IF 1.810
9. Utochnikova V., Pietraszkiewicz O., Koźbiał M., Gierycz P., Pietraszkiewicz M., Kuzmina N. Mixed-ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition. J. Photochem. Photobiol. A, 253(1), 2013, 72-80. IF 2.891
10. Solodukhin N., Utochnikova V., Lepnev L., Kuzmina N. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: luminescence quenching at 300 and 77 K. Mend. Comm., 24, 2014, 91-93. IF 2.098
11. Shuvaev S., Utochnikova V., Marciniak Ł., Freidzon A., Sinev I., Van Deun R., Freire R.O., Zubavichus Y., Grünert W., Kuzmina N. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. Dalton Trans., 43, 2014, 3121-3136. IF 4.099
12. Grishko A., Utochnikova V., Averin A., Mironov A., Kuzmina N. Unusual luminescence properties of heterometallic REE terephthalates. Eur. J. Inorg. Chem., 2015, 1660-1664. IF 2.507

13. Kalyakina A., Utochnikova V., Bushmarinov I., Ananyev I., Eremenko I., Volz D., Ronicke F., Schepers U., Van Deun R., Trigub A., Zubavichus Y., Kuzmina N., Bräse S. Highly luminescent, water-soluble lanthanide fluorobenzoates: Syntheses, structures and photophysics, part I: Lanthanide pentafluorobenzoates. *Chem. Eur. J.*, 21(49), 2015, 17921–17932. IF 5.160
14. Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A., Marciniak L., Ananyev I., Kalyakina A., Kurchavov N., Kuzmina N. Highly NIR emitting lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-n-benzoylhydrazone. *Dalton Trans*, 44, 2015, 12660–12669. IF 4.099
15. Kalyakina A., Utochnikova V., Trigub A., Zubavichus Y., Kuzmina N., Bräse S. EXAFS characterization of metal bonding in highly luminescent, UV stable, water-soluble and biocompatible lanthanide complexes. *J. Phys. Conf. Ser.*, 712(012137), 2016, 1–4. SJR 0.221
16. Utochnikova V., Kalyakina A., Lepnev L., Kuzmina N. Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates. *J. Lumin.*, 170, 206, 633–640. IF 2.732
17. Utochnikova V., Kalyakina A., Bushmarinov I., Vashchenko A., Marciniak L., Kaczmarek A., Van Deun R., Bräse S., Kuzmina N. Lanthanide 9-anthracenate: solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLED. *J. Mater. Chem. C*, 4, 2016, 9848–9855. IF 5.976
18. Utochnikova V., Grishko A., Koshelev D., Averin A., Lepnev L., Kuzmina N. Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission”. *Opt. Mater.*, 74, 2017, 201–208. IF 2.320
19. (обзор) Уточникова В., Кузьмина Н. Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантанидов. *Коорд. Хим.*, 42(10), 2016, 640–656. IF 0.674
20. Kalyakina A., Utochnikova V., Vaschenko A., Lepnev L., Sokolova E., Van Deun R., Trigub A., Zubavichus Y., Hoffmann M., Mühl S., Kuzmina N. OLED thin film fabrication from poorly soluble terbium o-phenoxybenzoate through soluble mixed-ligand complexes. *Org. Electr.*, 28, 2016, 319–329. IF 3.680
21. Kalyakina A., Utochnikova V., Bushmarinov I., Le-Deygen I., Volz D., Weis P., Schepers U., Kuzmina N., Bräse S. Lanthanide fluorobenzoates as bio-probes: a quest for the optimal ligand fluorination degree. *Chem. Eur. J.*, 23(59), 2017, 14944–14953. IF 5.160
22. Utochnikova V., Koshelev D., Medvedko A., Kalyakina A., Bushmarinov I., Grishko A., Schepers U., Bräse S., Vatsadze S. Europium 2-benzofuranoate: synthesis and use for bioimaging. *Opt. Mater.*, 74, 2017, 191–196. IF 2.320
23. Utochnikova V., Grishko A., Vashchenko A., Goloveshkin A., Averin A., Kuzmina N. Lanthanide perfluoroterephthalates for luminescent ink-jet printing. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017(48), 2017, 5623–5639. IF 2.507
24. Utochnikova V., Solodukhin N., Aslandukov A., Marciniak L., Bushmarinov I., Vashchenko A., Kuzmina N. Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection. *Org. Electr.*, 44, 2017, 85–93. IF 3.680
25. Utochnikova V., Solodukhin N., Aslandukov A., Zaitsev K., Kalyakina A., Averin A., Ananyev I., Churakov A., Kuzmina N. Highly luminescent, water-soluble lanthanide fluorobenzoates: Syntheses, structures and photophysics. Part II: Luminescence

- enhancement by p-substituent variation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 2017, 107–114. IF 2.507
26. Khudoleeva V., Utochnikova V., Kalyakina A., Deygen M., Shiryaev A., Lebedeva V., Roslyakov I., Garshev A., Lepnev L., Schepers U., Bräse S., Kuzmina N. Surface modified  $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$  nanoparticles as luminescent biomarkers: Still plenty of room at the bottom. *Dyes Pig.*, 143, 2017, 348–355. IF 3.767
  27. Kovalenko A., Bushmarinov I., Burlov A., Leonid L., Ilina E., Utochnikova V. The peculiarities of complex formation and energy transfer processes in lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-n-benzoylhydrazone. *Dalton Trans.*, 47, 2018, 4524–4533. IF 4.099
  28. Khudoleeva V., Utochnikova V., Goloveshkin A., Marciniak L., Knotko A., Lepnev L., Kuzmina N. Surface Modified  $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$  (Ln = Dy, Yb) Nanoparticles: Toward Bright NIR Luminescence. *Dyes Pig.*, 160, 2019, 890–897. IF 3.767
  29. Kalyakina A., Utochnikova V., Zimmer M., Dietrich M., Kaczmarek A., Van Deun R., Vashchenko A., Goloveshkin A., Nieger M., Gerhards M., Schepers U., Bräse S. Remarkable high efficiency of red emitters using Eu(III) ternary complexes. *Chem. Commun.*, 54, 2018, 5221–5224. IF 6.290
  30. Khudoleeva V., Tselikh L., Kovalenko A., Goloveshkin A., Lepnev L., Utochnikova V. Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: does sensitivity depend on the ligand? *J. Lumin.*, 201, 2018, 500–508. IF 2.732
  31. Utochnikova V., Latipov E., Dalinger A., Nelyubina Yu., Vaschenko A., Hoffman M., Kalyakina A., Vatsadze S., Schepers U., Braese S., Kuzmina N. Lanthanide Pyrazolecarboxylates for OLEDs and Bioimaging. *J. Lumin.*, 202, 2018, 38–46. IF 2.732
  32. Utochnikova V., Abramovich M., Latipov E., Dalinger A., Goloveshkin A., Vashchenko A., Kalyakina A., Vatsadze S., Schepers U., Bräse S., Kuzmina N. Brightly luminescent lanthanide pyrazolecarboxylates: synthesis, luminescent properties and influence of ligand isomerism. *J. Lumin.*, 205, 2018, 429–439. IF 2.732
  33. Kovalenko A., Rublev P., Tceliykh L., Goloveshkin A., Lepnev L., Burlov A., Vashchenko A., Marciniak Ł., Magerramov A., Shikhaliyev N., Vatsadze S., Utochnikova V. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-n-(aryloyl)hydrazones – universal luminescent materials. *Chem. Mater.* 31(3), 2019, 759–773. IF 9.890
  34. (о63op) Utochnikova V., Kalyakina A., Solodukhin N., Aslandukov A. On the structure features of substituted lanthanide benzoates. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019(18), 2019, 2320–2332. IF 2.507
  35. Aslandukov A., Utochnikova V., Goriachiy D., Vashchenko A., Tsymbarenko D., Hoffmann M., Pietraszkiewicz M., Kuzmina N. The development of the new approach toward lanthanide-based OLED fabrication: New host materials for Tb-based emitters // *Dalton Trans.* – 47, 2018, 16350–16357. IF 4.099
  36. Koshelev D., Averin A., Meschkov A., Medved'ko A., Chikineva T., Schepers U., Vatsadze S., Khudoleeva V., Goloveshkin A., Vashchenko A., Tsymbarenko D., Utochnikova V. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application. *Dyes and Pigments*, 170, 2019, 107604. IF 3.767

37. (обзор) Utochnikova V., The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and structure of lanthanide coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 398, 2019, 11300. IF 14.499

#### Иные публикации

38. Уточникова В., Калякина А., Соколова Е., Ващенко А., Лепнев Л., Кузьмина Н. Способ получения эмиссионных слоев. Патент #2547383, 28.08.2013
39. Уточникова В., Калякина А., Кузьмина Н. Способ получения тонких пленок химических соединений. Патент #2469124, 23.05.2011
40. Уточникова В., Коваленко А., Лепнев Л., Бурлов А., Кузьмина Н. Бис(2-(тозиламино)бензилиден-N-алкил(арил, гетарил)аминаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства. Патент #2586096, 28.10.2014
41. Уточникова В., Калякина А., Худолеева В., Stefan V., Кузьмина Н. Фторзамещенные бензоаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства в видимом и ИК диапазоне. Патент #2605746, 4.09.2015
42. Уточникова В., Солодухин Н., Лепнев Л., Кузьмина Н. Разнолигандные комплексные соединения тербия с фенантролином, интенсивность люминесценции которых зависит от температуры. Патент #2620117, 23.07.2014
43. Utochnikova V., Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Kuzmina N. Emission layers for organic light emitting diodes and methods for their preparation. Патент #WO 2015/030627, 5.03.2015
44. Уточникова В., Калякина С., Ващенко А., Лепнев Л., Кузьмина Н. 9-антраценаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства, и органические светодиоды на их основе. Патент #2626824, 22.09.2015
45. Уточникова В., Ващенко А., Далингер И., Вацадзе И., Вацадзе С., Кузьмина Н. Комплексы гадолиния, проявляющие фото- и электролюминесценцию. Патент #2671964, 30.08.2017
46. Уточникова В., Ващенко А., Калякина А., Солодухин Н., Асландуков А., Stefan V., Кузьмина Н. Разнолигандные фторзамещенные ароматические карбоксилаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства, и органические светодиоды на их основе. 2017130709#2657496, 10.07.2017
47. Уточникова В., Ващенко А., Латипов Е., Асландуков А., Горячий Д., Далингер А., Петрашкевич М., Вацадзе С., Кузьмина Н. Способ получения эмиссионного слоя на основе соединений редкоземельных элементов и органический светоизлучающий диод. Патент #2657497, 12.05.2017
48. Уточникова В., Латипов Е., Абрамович М., Вацадзе С., Вацадзе ИА., Далингер И., Далингер А., Кузьмина Н. Пиразолкарбоксилаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства в видимом диапазоне. Патент #2663671, 11.01.2017