

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Кошелев Даниил Сергеевич

**КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С 2-(ТОЗИЛАМИНО)-  
БЕНЗИЛИДЕН-N-(2-АРИЛОИЛ)-ГИДРАЗОНАМИ:  
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 1.4.1  
«Неорганическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Уточникова В.В.

Москва – 2025

## Оглавление

<i>Список обозначений и сокращений</i> .....	5
<b>1. Общая характеристика работы</b> .....	7
1.1 Актуальность темы .....	7
1.2 Цель работы.....	8
1.3 Объекты исследования .....	8
1.4 Конкретные задачи работы .....	8
1.5 Научная новизна.....	9
1.6 Положения, выносимые на защиту.....	9
1.7 Практическая значимость работы.....	10
1.8 Личный вклад автора .....	10
1.9 Апробация работы.....	11
1.10 Публикации .....	11
1.11 Объем и структура диссертации.....	11
<b>2. Обзор литературы</b> .....	12
2.1 Особенности химии лантанидов .....	12
2.2 Особенности люминесценции лантанидов .....	13
2.3 Особенности люминесценции координационных соединений лантанидов ..	14
2.4 Характеристики люминесценции.....	14
2.5 ИК люминесценция .....	16
2.5.1 Особенности ИК люминесценции .....	16
2.6 Особенности координационных соединений лантанидов с основаниями	
<b>Шиффа</b> .....	19
2.7 Органические светоизлучающие диоды .....	22
2.7.1 Особенности строения OLED.....	23
2.7.2 Характеристики ИК OLED .....	23
2.7.3 Способы нанесения тонких пленок .....	24
2.8 Материалы для OLED .....	24
2.8.1 Материалы электродов .....	24
2.8.2 Инжектирующие материалы .....	25

2.8.3	Транспортные материалы .....	25
2.8.4	Эмиссионные материалы .....	26
<b>2.9</b>	<b>ИК OLED .....</b>	<b>26</b>
<b>2.10</b>	<b>КС лантанидов в эмиссионном слое OLED .....</b>	<b>28</b>
<b>2.11</b>	<b>ИК излучающие OLED на основе КС лантанидов .....</b>	<b>30</b>
2.11.1	Первые ИК OLED .....	30
2.11.2	ИК OLED на основе КС Yb .....	34
<b>2.12</b>	<b>Гетеробиметаллические комплексы лантанидов .....</b>	<b>42</b>
2.12.1	Би-, гетеро- и гетеробиметаллические соединения .....	42
2.12.2	Методы получения гетеробиметаллических комплексов лантанидов .....	43
<b>3.</b>	<b>Постановка задачи .....</b>	<b>47</b>
<b>4.</b>	<b>Экспериментальная часть .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Реактивы .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>Методы анализа и использованное оборудование .....</b>	<b>50</b>
<b>4.3</b>	<b>Методики синтеза .....</b>	<b>55</b>
4.3.1	Синтез оснований Шиффа .....	55
4.3.2	Синтез комплексов лантанидов .....	56
4.3.3	Синтез гетерометаллических комплексов лантанидов .....	57
4.3.4	Получение OLED устройств .....	58
<b>5.</b>	<b>Обсуждение результатов .....</b>	<b>60</b>
<b>5.1</b>	<b>Получение оснований Шиффа .....</b>	<b>60</b>
<b>5.2</b>	<b>Общая методика синтеза и характеристики КС лантанидов с основаниями Шиффа .....</b>	<b>62</b>
5.2.1	Синтез и установление состава Ln(LX)(HLX) .....	63
5.2.2	Синтез и установление состава K[Ln(LX) <sub>2</sub> ](Solv) .....	67
<b>5.3</b>	<b>Изучение поведения комплексов лантанидов в растворе ДМСО .....</b>	<b>73</b>
<b>5.4</b>	<b>КС лантанидов с галоген-замещёнными основаниями Шиффа для OLED ..</b>	<b>77</b>
<b>5.5</b>	<b>КС лантанидов с арилоил-замещёнными основаниями Шиффа для OLED 80 ..</b>	<b>81</b>
5.5.1	Увеличение степени сопряжения для повышения подвижности носителей зарядов ...	81
5.5.2	Введение гетероароматического заместителя для повышения подвижности носителей заряда .....	87
5.5.3	Получение разнолигандных комплексов .....	94
<b>5.6</b>	<b>КС лантанидов с азидометил-замещёнными основаниями Шиффа в качестве индикатора сульфид-аниона .....</b>	<b>100</b>

5.7	Получение гетеробиметаллических конъюгатов КС лантанидов клик-реакцией .....	104
6.	<i>Заключение</i> .....	114
7.	<i>Основные результаты и выводы:</i> .....	116
8.	<i>Список литературы</i> .....	117
9.	<i>Приложение</i> .....	132
9.1	Диаграмма Дике .....	132
9.2	Параметры элементарных ячеек КС .....	133
9.3	Фотофизические параметры КС и конъюгатов .....	134
9.4	Данные соотношения сигналов $^1\text{H}$ ЯМР для парамагнитных КС .....	137
9.5	$^1\text{H}$ ЯМР спектры {Yb-Er} и {Yb-Nd} .....	139
9.6	Кинетики релаксации Yb(LX)(HLX) и K[Yb(LX) <sub>2</sub> ](Solv) (LX=LN3 и LBrN3) ... ..	141
9.7	Спектры люминесценции КС Gd .....	143
9.8	Спектры люминесценции КС Eu .....	145
9.9	Спектры люминесценции Yb(LPyr)(HLPyr) при T = 77-300K. ....	146

## Список обозначений и сокращений

Обозначение	Расшифровка
CuAAC	Реакция азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемая медью(I)
DMEM	Питательная среда Dulbecco's Modified Eagle Medium
DOTA	1,4,7,10-tetraazacyclododecane-N,N',N'',N'''-tetraacetic acid или 1,4,7,10-тетраазациклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота
DPTA	1,1,4,7,7-diethylenetriamine pentaacetic acid или 1,1,4,7,7-диэтилентриаминопентауксусная кислота
ECE	Внешняя эффективность OLED по току
EDX	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
EIL	Электронинжектирующий слой
EQE	Внешняя квантовая эффективность OLED
ETL	Электронотранспортный слой
H <sub>2</sub> L	((E)-N-(2-((2-бензоилгидразоно)метил)фенил)-4-метилбензолсульфонамид или 2-тозиламин-бензилиден-бензоил гидразон
HIL	Дырочно-инжектирующий слой
HOMO	Наивысшая заполненная молекулярная орбиталь
$\eta_{\text{sens}}$	Эффективность сенсibilизации
HTL	Дырочно-транспортный слой
IC	Внутренняя конверсия
ICP-MS	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
<i>in cellulo</i>	в клетках
ISC	Интеркомбинационная конверсия
LUMO	Низшая незаполненная молекулярная орбиталь
NP	Наночастицы
OLED	Органические светоизлучающие диоды
PLQY	Квантовый выход фотолюминесценции
PVP	Поливинилпирролидон
S <sub>n</sub>	Синглетный уровень
STEM-EDX	EDX в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии
T <sub>n</sub>	Триплетный уровень
$\varepsilon$	Коэффициент молярной экстинкции
DMCO	Диметилсульфоксид
DMFA	N, N-Диметилформамид
ИК	Инфракрасный
КС	Координационные соединения
КСБД	Кембриджская структурная база данных
КЧ	Координационное число
МД	Магнитный дипольный переход
МОК	Металлорганические каркасы
ОЛК	Однороднолигандный комплекс
ПЗС	прибор с зарядовой связью
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РЛК	Разнолигандный комплекс
РСА	Рентгеноструктурный анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТГА	Термогравиметрический анализ

ТГФ	Тetraгидрофуран
ЦКП	Центр коллективного пользования
ЭД	Электрический дипольный переход
ЭЛ	Электролюминесценция
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота
ЯМР	Ядерно-магнитный резонанс
$k_{nr}$	Константа скорости безызлучательной релаксации возбужденного состояния
$k_{rad}$	Константа скорости излучательной релаксации возбужденного состояния
$\tau, \tau_{obs}$	(Наблюдаемое) время жизни возбужденного состояния

# 1. Общая характеристика работы

## 1.1 Актуальность темы

Инфракрасные (ИК) люминесцентные соединения лантанидов, испускание которых обусловлено f-f переходами, демонстрируют уникальные фотофизические характеристики, среди которых узкие полосы люминесценции с постоянным положением в спектре, большой стоксов сдвиг, длительные времена жизни возбужденного состояния, а кроме того, квантовый выход данных соединений в среднем выше, чем у других классов ИК излучателей. Всё это говорит о высоком потенциале использования соединений лантанидов для различных областей науки и техники, среди которых органические светоизлучающие диоды (OLED), биовизуализация и термометрия. Наибольшую практическую значимость имеют координационные соединения (КС) с хорошо поглощающими лигандами, которые позволяют заметно повысить интенсивность люминесценции за счет «эффекта антенны». Среди ИК излучающих КС лантанидов особенно привлекательны соединения иттербия, поскольку для него характерны наибольшие квантовые выходы фотолюминесценции (PLQY). Еще больше возможностей для дизайна функциональных соединений представляет использование не моно-, а гетерометаллических соединений лантанидов. В частности, при создании люминесцентных термометров это позволяет использовать эффект внутреннего стандарта.

Применение КС лантанидов в растворе требует использования хелатирующих лигандов, которые образуют прочные комплексы, стабильные относительно диссоциации. Однако КС с хорошо изученными хелатирующими лигандами (ЭДТА, DOTA и др.) демонстрируют низкую интенсивность люминесценции из-за низкого поглощения этих лигандов. Примером соединений, сочетающих высокие фотофизические характеристики и высокую стабильность относительно диссоциации, являются КС лантанидов с 2-тозиламинбензилиден-бензоил гидразоном, что делает актуальным расширение числа ИК люминесцирующих материалов на основе этих соединений. Получение соединений с улучшенными характеристиками требует структурированного подхода к их дизайну, получению и изучению, чему и посвящена данная работа.

В этой связи для создания ИК люминесцирующих соединений для OLED были выбраны галоген-, арилоил- и гетарил-замещённые производные указанных лигандов, а для получения сенсорных и термометрических материалов – азидометил- и этинил-замещённые производные. Кроме того, такая стабильность КС с лигандами этого класса позволила протестировать возможность азид-алкильного циклоприсоединения между

отдельными монометаллическими комплексами лантанидов для синтеза гетерометаллических координационных соединений лантанидов.

## 1.2 Цель работы

**Цель диссертационной работы** – разработка методов синтеза гомо– и гетерометаллических соединений лантанидов с замещёнными лигандами класса оснований Шиффа, а именно с замещёнными 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразонами, и изучение фотофизических, а также функциональных свойств полученных соединений.

## 1.3 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны гомо– и гетерометаллические соединения лантанидов с замещёнными лигандами класса оснований Шиффа (замещёнными 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразонами), в том числе конъюгаты полученных комплексов.

## 1.4 Конкретные задачи работы

1. Синтез монометаллических КС лантанидов с новыми лигандами – замещёнными 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразонами, – а также анализ их состава, строения и фотофизических свойств;

2. Изучение функциональных и фотофизических свойств полученных КС, а именно эффективности и интенсивности фото– и электролюминесценции, зависимости фотолюминесценции от температуры или от концентрации сульфид-аниона;

3. Разработка методики получения гетеробиметаллических КС лантанидов методом азид-алкильного циклоприсоединения между комплексами с азидометил– и этинил–замещёнными основаниями Шиффа;

4. Изучение температурной зависимости люминесценции полученных гетерометаллических конъюгатов.

5. Выявление закономерностей, связывающих изменение состава анионного лиганда со свойствами комплексов и конъюгатов комплексов лантанидов с целью направленного синтеза люминесцентных функциональных материалов.

## 1.5 Научная новизна

1. Получено 76 новых КС лантанидов с замещёнными 2-тозиламинбензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами, среди которых 15 новых лигандов;
2. Впервые выявлены особенности образования, а также зависимость функциональных свойств комплексов лантанидов с 2-тозиламинбензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами от природы заместителя в органическом лиганде;
3. Определены фотофизические характеристики полученных соединений в виде порошков и растворов;
4. Получены кандидаты в материалы для эмиссионного слоя OLED на основе КС иттербия с основаниями Шиффа, эффективность электролюминесценции которых достигла 441 мкВт/Вт;
6. Впервые предложена и успешно продемонстрирована возможность получения электролюминесцентных термометров на основе КС европия с фуран и тиофен-замещёнными основаниями Шиффа, а КС иттербия с пирен-замещённым основанием Шиффа впервые использован для измерения температуры внутри OLED;
7. Впервые получены радиометрические индикаторы сульфид-аниона на основе комплексов Yb с азидометил-замещёнными основаниями Шиффа;
8. Впервые показана возможность получения гетерометаллических КС лантанидов с основаниями Шиффа при помощи азид-алкильного циклоприсоединения;
9. На основе полученных биметаллических конъюгатов {Yb-Nd} и {Yb-Er} получены радиометрические ИК люминесцентные термометры.

## 1.6 Положения, выносимые на защиту

1. Подход к дизайну новых соединений на основе КС лантанидов с основаниями Шиффа для достижения высокой светимости ИК люминесценции и высокой эффективности электролюминесценции в OLED.
2. Способ повышения эффективности ИК электролюминесценции за счёт получения разнолигандных КС иттербия с лигандами, которые обладают электронодонорными и электроноакцепторными заместителями.
3. Подход к дизайну КС лантанидов с температурной чувствительностью фото- и электролюминесценции, в том числе внутри эмиссионного слоя OLED.
4. Способ получения гетеробиметаллических конъюгатов КС лантанидов при использовании клик-реакции то есть реакции азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемого медью(I), между лигандами двух монометаллических КС.

## 1.7 Практическая значимость работы

Полученные кристаллические структуры были депонированы в Кембриджскую структурную базу данных. Измеренные фотофизические характеристики могут быть использованы как справочные данные. Протестированный в качестве индикатора сульфид-аниона КС иттербия может быть использован в живых системах. Ряд комплексов, испытанных в качестве люминесцентных термометров, могут быть предложены для создания сенсорных устройств в широком диапазоне температур (-196 до 300°C). Подход к измерению внутренней температуры эмиссионного слоя может быть использован для оптимизации параметров OLED. Подход повышения эффективности ИК OLED за счёт использования разнолигандных КС может быть предложен для разработки эффективных материалов эмиттеров, в том числе других классов. Подход к получению гетеробиметаллических конъюгатов лантанидов может быть использован для направленной сборки бифункциональных материалов.

Материалы диссертации были положены в основу задачи спецпрактикума (2020-2024 гг.) и были использованы при подготовке методической разработки к задаче спецпрактикума. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта УМНИК-2021 и грантов РФФИ 20-73-10053 и 23-23-00293.

## 1.8 Личный вклад автора

Автору принадлежит решающая роль в определении направлений исследований, выборе и реализации экспериментальных подходов, интерпретации и обобщении результатов экспериментов. Синтетическая часть работы выполнена автором совместно со студентами лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, работавшими под научным руководством автора. Синтез органических лигандов был выполнен в сотрудничестве с к.х.н. Медведько А.В. (ИОХ РАН), Бурловым А.С. (ЮФУ). Рентгеноструктурные исследования выполнены к.х.н. А.С. Головешкиным, д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН) и В.Е. Гончаренко (ХФ МГУ). Измерения люминесцентных и ап-конверсионных характеристик выполнены совместно с д.ф.-м.н. Л.С. Лепневым (ФИАН). Термогравиметрический анализ был выполнен к.х.н., доц. Т.Б. Шаталовой (ФНМ МГУ) на базе оборудования «Программы развития МГУ». ИК спектроскопия была выполнена к.х.н., доц. И.В. Колесник (ФНМ МГУ) на базе оборудования «Программы развития МГУ». Измерения цитотоксичности были выполнены к.х.н. Е.А. Никитиным и к.х.н. К.Ю. Власовой (Химический факультет МГУ). Получение OLED выполнено в сотрудничестве с к.ф.-м.н. А.А. Ващенко (ФИАН) и Д.А. Лыпенко

(ИФХЭ РАН). MALDI-TOF спектрометрия была выполнена к.х.н. Малошицкой О.А. (ХФ МГУ). ЯМР спектроскопия была выполнена к.х.н. Павловым А.А. и Сафиуллиной Э.С. (ИНЭОС РАН).

## **1.9 Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на VII-VIII Всероссийских конференциях День Редких Земель (2022, 2024 гг., Казань, Нижний Новгород), Международной осенней школе-конференции IFSOE-2021 (2021 г, Москва), Международной конференции Mendeleev 2021 (2021 г., Санкт-Петербург), Всероссийской конференции по люминесценции LUMOS-2024 (2024 г, Москва), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2021, 2022, 2023, 2024), Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям» (2021 г, Красновиново).

## **1.10 Публикации**

Результаты работы представлены в 4 публикациях в рецензируемых зарубежных журналах. Сделано 17 докладов на российских и международных конференциях.

## **1.11 Объем и структура диссертации**

Диссертация изложена на 131 страницах, не считая приложения, и содержит 79 рисунков, 21 таблиц и 196 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, а также приложения.

## 2. Обзор литературы

В обзоре литературы будут рассмотрены основы химии лантанидов, особенности люминесценции координационных соединений (КС) лантанидов, основные требования к применению комплексов лантанидов в качестве электролюминесцирующих слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), обсуждены имеющиеся в литературе примеры использования ИК излучающих КС лантанидов в OLED и перечислены методы получения гетерометаллических соединений лантанидов.

### 2.1 Особенности химии лантанидов

Лантанидами называют 14 элементов с атомными номерами 58-71, у которых происходит заполнение 4f-подуровня. Иногда к ним относят также лантан (La), у которого заполнение 4f-подуровня не происходит.

Электронная конфигурация лантанидов для атомов Ce, Gd и Lu выглядит как  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ , где электрон находится на 5d-орбитали, а в остальных случаях  $[\text{Xe}]4f^{n+1}6s^2$ , когда электрон с 5d-орбитали переходит на 4f-орбиталь. Наиболее устойчивой степенью окисления для большинства лантанидов является степень окисления +3, что определяется близостью энергии кристаллической решетки/сольватации и суммарной энергии ионизации по трем стадиям [1–3].

Важной особенностью лантанидов, определяющей некоторые их свойства, является так называемое *лантанидное сжатие*, то есть почти линейное уменьшение ионных радиусов от лантана до лютеция (с 1.068 Å до 0.848 Å). Лантанидное сжатие связано с близким расположением 4f-орбиталей к ядру, а также с низким экранированием заряда ядра 4f-электронами. Оно приводит к сравнительно небольшим радиусам ионов лантанидов 3+, а, соответственно, и к сравнительно большой плотности положительного заряда, что позволяет классифицировать их как жесткие кислоты Пирсона [4,5]. Кроме того, это приводит к большей термодинамической стабильности их координационных соединений и к уменьшению характерных координационных чисел.

Ионы лантанидов преимущественно образуют координационные соединения с жесткими донорными атомами, такими как F и O [4,5]. Причем в ряду F – O – N – S степень сродства ионов лантанидов к донорному атому сильно уменьшается.

Особенности электронного строения лантанидов приводят к тому, что в отличие, например, от d-металлов, строение КС в основном определяется стерическими особенностями лигандов, а не эффектом стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) [6]. Следовательно, комплексы лантанидов с монодентатными лигандами оказываются более

лабильными, и даже вода может вытеснить лиганд из координационной сферы. Наиболее же стабильными являются комплексы с полидентатными лигандами.

## 2.2 Особенности люминесценции лантанидов

Особенности люминесценции ионов лантанидов обусловлены их электронной конфигурацией. Как уже упоминалось, электронная конфигурация ионов лантанидов –  $[\text{Xe}]4f^{m+1}6s^2$ , где в ряду происходит заполнение 4f подуровня. В связи с этим становятся возможными электронные переходы внутри этого подуровня, что приводит к наличию большого числа вариантов размещения электронов внутри f-оболочки и значительного количества возбужденных состояний, которые отображены на диаграмме Дике (см. Прилож. 1).

Переходы между ними покрывают практически весь диапазон электромагнитного спектра от ультрафиолета до инфракрасной области (Рис. 1).

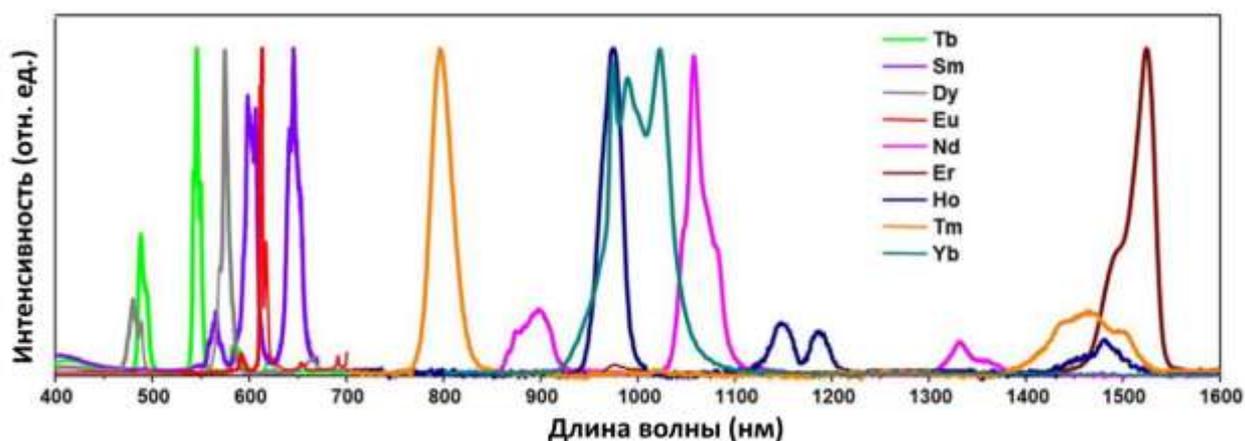


Рис. 1. Спектры люминесценции ионов лантанидов в видимом и ИК диапазоне [7]

Также за счет полностью заполненных  $5s^2$  и  $5p^6$  орбиталей, которые удалены от ядра сильнее, чем 4f-оболочка, последняя оказывается экранированной от координационного окружения. За счет этого геометрия возбужденного состояния практически не меняется, что обуславливает узкие эмиссионные полосы и почти полную независимость положения эмиссионных линий от окружения. Основным недостатком неорганических соединений лантанидов является их низкие коэффициенты молярной экстинкции, что связано запретом переходов внутри f-оболочки. Это приводит к низкой яркости подобных люминофоров даже при не очень высокой эффективности люминесценции.

## 2.3 Особенности люминесценции координационных соединений лантанидов

Способ повышения интенсивности люминесценции КС лантанидов был предложен Вайсманом в 1942 году за счёт использования, так называемого «эффекта антенны» [8]. Этот эффект заключается в сенсбилизации, то есть непрямом возбуждении ионов лантанидов через хорошо поглощающий органический лиганд. Для описания этого процесса воспользуемся диаграммой Яблонского для КС редкоземельных элементов (Рис. 2).

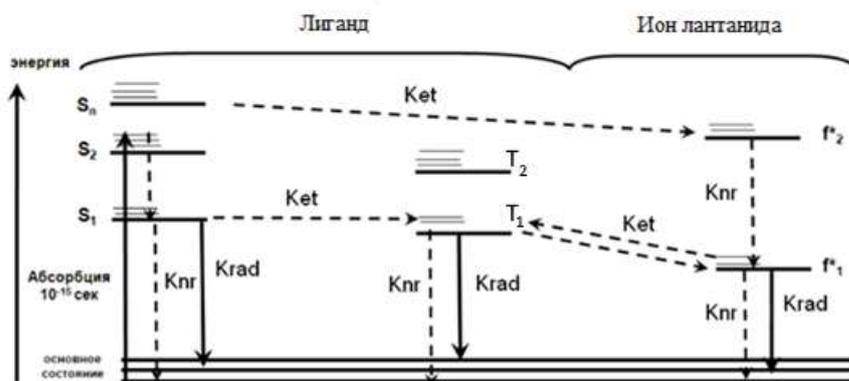


Рис. 2. Диаграмма Яблонского для КС лантанидов.  $k_{nr}$  – обозначены механизмы безызлучательных релаксаций,  $k_{et}$  – процессы переноса энергии,  $k_{rad}$  – релаксации с излучением кванта света

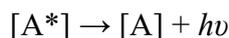
При поглощении кванта света лиганд переходит в одно из синглетных возбужденных состояний, а затем, после ряда безызлучательных процессов, – в низшее возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ). Из этого состояния возможна безызлучательная дезактивация, флуоресценция ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), а также переход в одно из триплетных состояний ( $T_n$ ) с большей продолжительностью жизни (т.к. переходы ( $T_n - S_0$ ) запрещены). Из триплетного состояния возможна фосфоресценция лиганда ( $T_n - S_0$ ), безызлучательная дезактивация или же возбуждение может быть передано на 4f-подуровень иона лантанида, откуда лантанид сможет излучательно или безызлучательно релаксировать.

## 2.4 Характеристики люминесценции

Основными характеристиками люминесценции являются ее спектр, характерное время релаксации (время жизни возбужденного состояния) и эффективность (квантовый выход).

Наблюдаемое **время жизни возбужденного состояния** отвечает времени, за которое интенсивность люминесценции при однократном возбуждении падает в  $e$  раз. Схематично

люминесценцию можно записать как реакцию первого порядка перехода частицы А из возбужденного состояния  $[A^*]$  в основное  $[A]$  с испусканием кванта света  $h\nu$ :



Этому процессу соответствует некоторая константа  $k_{rad}$  (от radiative), которая называется излучательной константой. В то же время, зачастую люминесценция является не единственным процессом перехода системы из возбужденного в основное состояние, часто ей сопутствуют процессы безызлучательного перехода  $[A^*] \rightarrow [A]$ , которые не сопровождаются выделением кванта света. Константы этих процессов можно записать как  $k_{nr}$  (non-radiative). Тогда схема перехода системы из возбужденного состояния в основе будет иметь вид, соответствующий схеме протекания нескольких реакций первого порядка.

Зависимость концентрации частиц в возбужденном состоянии  $[A^*]$  от времени описывается дифференциальным уравнением первого порядка.

$$d[A^*]/dt = -(k_{rad} + k_{nr})t$$

Решением этого уравнения является зависимость концентрации  $[A^*]$  от времени, которая имеет экспоненциальный вид:

$$[A^*] = [A^*]_0 \cdot e^{-k_{obs}t}$$

В данном уравнении наблюдаемая константа (observed)  $k_{obs} = k_{rad} + k_{nr}$  равняется сумме излучательных и безызлучательных констант, а время жизни определяется как обратное отношение к данной константе.

$$\tau_{obs} = \frac{1}{k_{obs}}$$

**Квантовый выход QY** (quantum yield) для фотолюминесценции определяется как количество испущенных фотонов к количеству поглощенных.

$$QY = \frac{\text{Количество излученных фотонов}}{\text{Количество поглощенных фотонов}}$$

В случае КС лантанидов квантовый выход можно также определить, как:

$$QY = \frac{k_{flu}}{k_{flu} + k_{IC} + k_{ISC}}$$

где  $k_{flu}$  – константа излучательного процесса,  $k_{IC}$  – константа внутренней конверсии, а  $k_{ISC}$  – константа внутрисистемного переноса.

Выделить константу излучательного процесса среди констант остальных процессов затруднительно, однако в некоторых случаях это можно сделать с помощью теории Джадда-Офелта. Эта теория, предложенная независимо Джаддом [9] и Офелтом [10], используется для описания интенсивности излучения и поглощения лантанидов. Она основывается на том, что каждый электронный f-f переход имеет электрон-дипольную и магнит-дипольную составляющие. В своем изначальном виде эта теория математически

сложна и требует большого количества вычислений. Поэтому для большей части ряда ионов лантанидов рассчитать излучательное время жизни люминесценции напрямую из спектра люминесценции не удастся. Однако расчёты можно провести для соответствующего перехода из спектра поглощения соединения:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \cdot \frac{8\pi c n^2 \bar{\nu}_{ul}}{N_A} \cdot \frac{g_l}{g_u} \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

где  $c$  – это скорость света в вакууме,  $\nu$  – частота соответствующего перехода,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\varepsilon(\nu)$  – зависимость поглощения от волнового числа,  $n$  – показатель преломления,  $g_u, g_l$  – вырождения возбужденного и основного состояний, соответственно.

У иона  $Yb^{3+}$  с конфигурацией  $[Xe]4f^{13}$  имеется всего два уровня –  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$ . В данном случае теоретические расчеты упрощаются до формулы:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \cdot \frac{8\pi c n^2 \nu^2 (2J + 1)}{N_A (2J' + 1)} \cdot \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

где  $N_A$  – это число Авогадро,  $J$  и  $J'$  – квантовые числа основного и возбужденного состояния,  $\varepsilon(\nu)$  – зависимость поглощения от волнового числа в  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $n$  – показатель преломления,  $c$  – скорость света [11] в см/с.

## 2.5 ИК люминесценция

ИК люминесценция привлекает в последнее время все возрастающий интерес благодаря ее практическому применению в телекоммуникации [12], в светоизлучающих диодах и лазерах [13,14], преобразовании солнечной энергии [15] и биовизуализации [14,16,17]. Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, ионы лантанидов занимают особое место среди ИК излучающих материалов.

### 2.5.1 Особенности ИК люминесценции

Для координационных соединений лантанидов в видимом диапазоне наблюдается высокая интенсивность люминесценции, а квантовые выходы могут достигать 100%, в то время как для ИК люминесценции только в редких случаях интенсивность люминесценции является достаточно высокой [18–20], а квантовые выходы превышают типичные для этого класса значения в доли процента [21–23]. При этом квантовые выходы неорганических ИК излучающих соединений могут достигать 100% [24], однако, к сожалению, эти соединения обладают крайне низкими значениями коэффициента молярной экстинкции и поэтому по яркости оказываются сравнимы или даже уступают комплексам органическими лигандами. Низкие значения квантовых выходов ИК люминесценции соединений разных классов связаны с ее эффективным тушением, и потому при увеличении длины волны излучения

наблюдается тенденция уменьшения квантового выхода (Рис. 3). Для КС лантанидов снижение квантового выхода связано также с низкой эффективностью сенсбилизации ИК люминесценции.

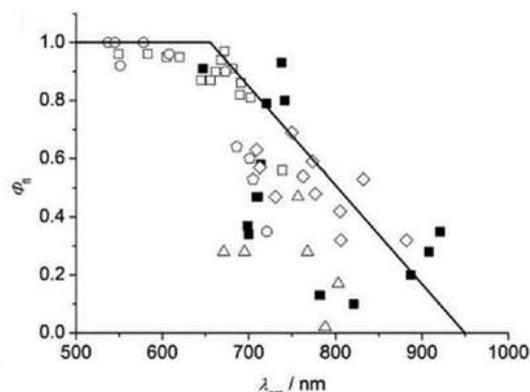


Рис. 3. Зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны излучения

Низкая эффективность сенсбилизации ИК люминесценции часто обусловлена высоким энергетическим зазором между триплетным уровнем лиганда, из которого происходит сенсбилизация, и возбужденным состоянием соответствующего иона лантанида. Так, энергия возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$  иона  $Yb^{3+}$  составляет  $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$ , что не позволяет использовать в качестве сенсбилизатора широко изученные и распространённые лиганды, триплетные уровни которых составляют  $\sim 20000 \text{ см}^{-1}$ .

Для того, чтобы избежать тушения ИК люминесценции на колебаниях связей, в литературе предлагаются разные стратегии. Например, замена С-Н связей на С-F или С-D, что связано с тем, что в этом случае для эффективного колебательного тушения ИК люминесценции необходимо испускание большего количества фононов одновременно, что существенно снижает вероятность фононного тушения:

$$P = (n + 1)^p,$$

где  $p = \frac{\hbar\omega}{kT}$  – вероятность мультифононной релаксации,  $n = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1}$  – распределение Бозе-

Эйнштейна для средней фононной заселенности.

Кроме того, в процессе тушения активно участвуют О-Н связи, которые часто присутствуют в молекулах координированного растворителя. В связи с этим, для повышения эффективности ИК люминесценции можно использовать либо дополнительные нейтральные лиганды, вытесняющие молекулы-гасители из координационной сферы лантанида, либо полидентатные лиганды, изолирующие ион металла от растворителя полностью.

В работах [25] и [26] были синтезированы комплексы лантанидов с полидентатными N,O-донорными ЭДТА-подобными лигандами. За счет устойчивого координационного окружения комплексы не только иттербия, но и эрбия, и неодима демонстрировали

высокоинтенсивную люминесценцию даже в водном растворе. Также было показано, что высокую интенсивность люминесценции демонстрируют комплексы с полициклическими основаниями Шиффа. Так, комплекс иттербия с бензо-азокрауном демонстрирует наивысшее значение квантового выхода в 0.53% в водном растворе (Рис. 4а) [15]. Самые высокие значения квантовых выходов в ацетонитриле и ДМСО, соответственно (1.9% и 3.8%), демонстрируют комплексы  $[\text{Yb}(\text{trop})_4]^-$  и  $[\text{Yb}(\text{az})_4]^-$  с трополонатом (trop) и азулендикарбоксилатом (az) [27,28].

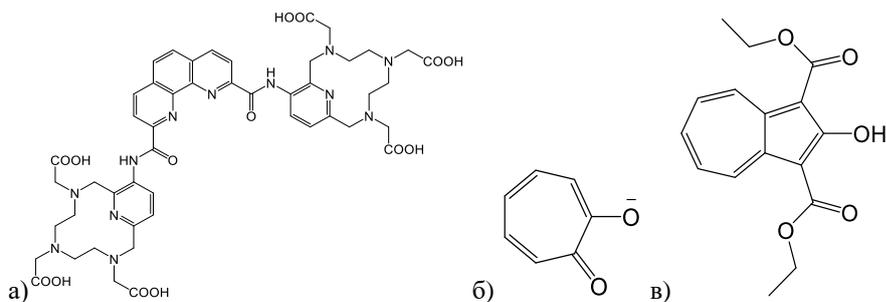


Рис. 4. Структурная форма а) лиганда 1b из [15], б)  $[\text{trop}]^-$  из [27] и в)  $[\text{az}]^-$  из [28]

Табл. 1. Наиболее важные переходы катионов лантанидов в ИК диапазоне, а также f-f-переходы участвующие в ап-конверсии (UC) и в даун-конверсии (DC) из [29].

Ln	Ground level	Initial level	Final level	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Comment	
Pr	$^3\text{H}_4$	$^1\text{D}_2$	$^3\text{F}_4$	1.01–1.04	NIR	
			$^1\text{G}_4$	1.44	NIR	
Ho	$^5\text{I}_6$	$^3\text{F}_5$	$^5\text{I}_7$	1.30–1.33	NIR, telecom line	
			$^3\text{F}_5$	0.965–0.99	NIR, UC	
			$^3\text{F}_5$	1.48–1.51	NIR	
			$^3\text{F}_5$	2.39–2.45	NIR	
			$^5\text{I}_5$	910	UC	
			$^5\text{I}_5$	1.63–1.68	NIR	
Nd	$^4\text{I}_{9/2}$	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	1.16–1.19	NIR	
			$^4\text{I}_{11/2}$	1.98–2.104	NIR, laser line	
			$^4\text{I}_{11/2}$	0.87–0.92	NIR	
			$^4\text{I}_{11/2}$	1.06–1.09	NIR	
			$^4\text{I}_{11/2}$	1.32–1.39	NIR	
Sm	$^6\text{H}_{5/2}$	$^4\text{G}_{5/2}$	$^4\text{I}_{13/2}$	1.84–1.86	NIR	
			$^6\text{F}_{1/2}$	0.880	NIR	
			$^6\text{F}_{7/2}$	1.02–1.04	NIR	
Dy	$^6\text{H}_{15/2}$	$^6\text{H}_{9/2}, ^6\text{F}_{11/2}$	$^6\text{F}_{9/2}$	1.16–1.17	NIR	
			$^6\text{H}_{13/2}$	1.28–1.34	NIR	
			$^6\text{H}_{15/2}$	1.70–1.80	NIR	
			$^6\text{H}_{15/2}$	2.89–3.02	NIR	
Er	$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{S}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	1.705	NIR, laser line	
			$^4\text{I}_{13/2}$	2.703	NIR, laser line	
			$^4\text{I}_{13/2}$	1.546	NIR, telecom line	
Tm	$^3\text{H}_6$	$^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_6$	0.780–0.805	UC	
			$^3\text{H}_4$	2.33	NIR	
			$^3\text{H}_4$	$^3\text{F}_4$	1.4–1.5	NIR
			$^3\text{F}_4$	$^3\text{H}_6$	1.75–1.90	NIR, DC
Yb	$^2\text{F}_{7/2}$	$^2\text{F}_{5/2}$	$^2\text{F}_{7/2}$	0.96–1.03	NIR, DC, UC	

Для сравнения, среди органических флуорофоров квантовый выход при аналогичной длине волны люминесценции даже у люминесцентного стандарта составляет всего 0.06% [30].

Среди ИК излучающих катионов лантанидов наиболее известны  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , хотя среди других катионов ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ , и  $\text{Tm}^{3+}$ ) также встречаются переходы в ИК

диапазоне [31]. Так, для катионов иттербия максимум излучения 980-1020 нм, эрбия 1546 и 1705 нм и неодима 860-920, 1060-1090 и 1320-1390 нм (Табл. 1).

## 2.6 Особенности координационных соединений лантанидов с основаниями Шиффа

Основаниями Шиффа называются N-замещенные имины с общей формулой  $R^1R^2C=NR^3$ , в которых атом азота связан с арильной или алкильной группой, но не с водородом. Они легко могут быть получены при конденсации альдегидов и кетонов с аминами, поэтому на их основе можно получить множество лигандов с разнообразными свойствами [32–35]. Эти соединения можно использовать как полидентатные хелатирующие лиганды, что позволяет убрать растворитель из координационной сферы лантанида, а также уменьшить вероятность тушения люминесценции [36–38]. Координационные соединения с основаниями Шиффа находят широкое применение как материалы для биовизуализации, органических светодиодов и др. [39].

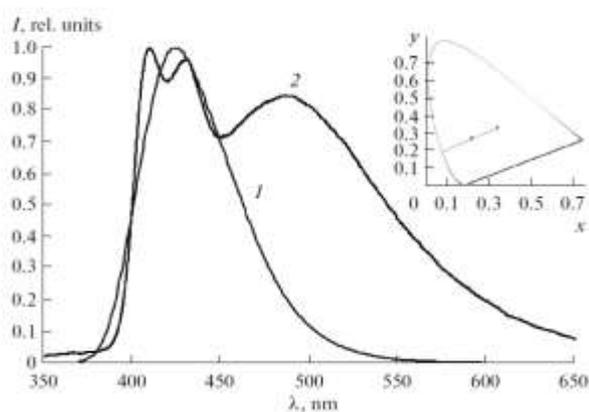


Рис. 5. Спектр электролюминесценции 1) IIIa и 2) IIIb из [40]

Среди оснований Шиффа интерес представляют N-замещенные (2-тозиламино)-бензилиден-имины. Хорошо известны их комплексы с d-металлами, обладающие флуоресценцией [41–43] и зарекомендовавшие себя как эффективные эмиттеры в составе OLED. Например, комплексы цинка и кадмия с лигандом этого класса (IIIa и IIIb) были протестированы в OLED-структурах, каждая из которых содержит шесть функциональных слоев: ITO / CuPc (5 нм) / 2 TNATA (35 нм) / spiroTPD (7 нм) / (20 нм) / BCP (5 нм) / IIIa или IIIb / Bphen (20 нм) / LiF (1 нм) / AL (100 нм). Интенсивность этих устройств достигла 500 кд / м<sup>2</sup> при 12 В. При этом форма и положение полос фото- и электролюминесценции этих комплексов различны: спектр ЭЛ IIIb представляет собой широкую полосу, тогда как в случае IIIa присутствует несколько полос, соответствующих различным возбужденным состояниям в системе [40].

С 2014 года в нашей группе начались исследования КС лантанидов с данными лигандами. Особый интерес среди них представляют КС с ИК излучающими лантанидами (Yb, Er, Nd), которые демонстрируют высокие квантовые выходы [22]. Так, комплекс Yb(L)(HL) ( $H_2L = 2$ -(тозиламино)-бензилиден-бензоил-гидразон) обладает квантовым выходом 1.4% [22], а поглощение достигает  $30\ 000\ (M \cdot cm)^{-1}$ , что обеспечивает высокую интенсивность ИК люминесценции. Эффективность сенсбилизации иона иттербия лигандом в составе данного комплекса достигла 55%.

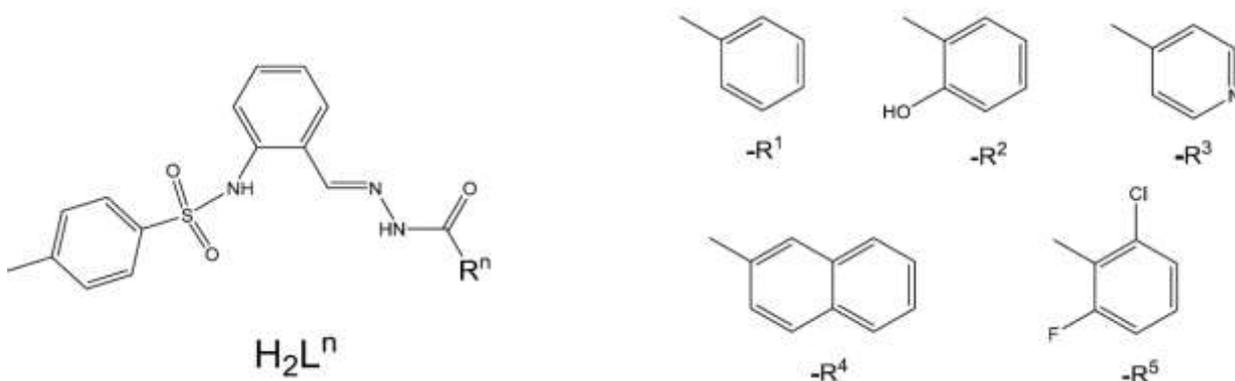


Рис. 6. Ранее изученные в нашей группе лиганды класса оснований Шиффа

Высокая эффективность ИК люминесценции привела к развитию этого направления, были изучены особенности синтеза и состав и строение образующихся продуктов в зависимости от условий проведения реакции.

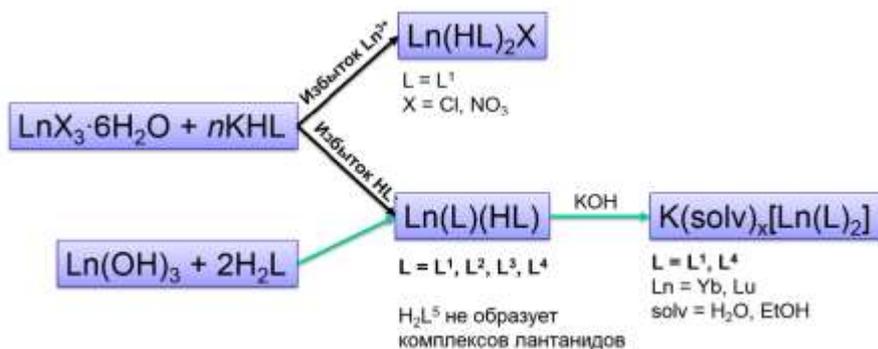


Рис. 7. Схема синтеза различных КС лантанидов с лигандом  $H_2L$

По реакции хлоридов или нитратов лантанидов с калиевой солью 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоил-гидразона (KHL) были получены КС состава  $Ln(L)(HL)$  в локальном избытке  $KHL \cdot H_2O$ , то есть при прикапывании раствора соли лантанида к раствору калиевой соли лиганда. Также КС состава  $Ln(HL)_2X$  были получены в локальном избытке хлорида лантанида  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ , то есть при добавлении малыми порциями раствора лиганда в раствор соли лантанида. Хотя эти комплексы имели разный состав, их структура была схожей: оба комплекса состояли из мономерных частиц  $[Ln(L)(HL)]$  или  $[Ln(HL)_2]^+$ , в которых ион лантанида имел одинаковое координационное окружение (четыре атома азота

и четыре атома кислорода КЧ = 8 (4O + 4N)). При этом два атома азота и два атома кислорода одного аниона лиганда, координированные катионом  $\text{Ln}^{3+}$ , образуют искаженную трапецию. Две искаженных трапеции, образованные донорными атомами двух анионов лигандов в одном моноядерном фрагменте, располагаются ортогонально друг другу. Таким образом, в одном моноядерном фрагменте фрагменты бензилиден-*N*-бензоилгидразона располагаются практически ортогонально друг другу. Бензольные кольца тозильных фрагментов располагаются ортогонально фрагментам бензилиден-*N*-бензоилгидразона и практически параллельно друг другу, они образуют  $\pi$ -стэкинг либо с бензольным кольцом тозильного фрагмента внутри одного мономера. Молекулы растворителя не координированы ионом лантанида и не изменяют его координационного окружения, а образуют систему водородных связей как  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ , так и  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ .

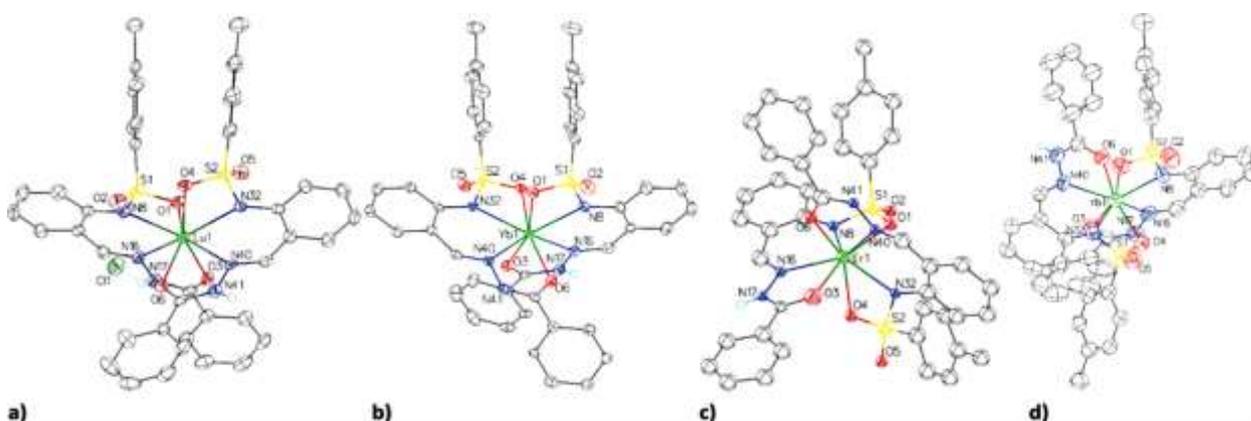


Рис. 8. Примеры структур КС лантанидов с основаниями Шиффа состава а)  $\text{Lu}(\text{HL})_2\text{Cl}$ , б)  $\text{Yb}(\text{L})(\text{HL})(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})$ , в)  $\text{Er}(\text{L})(\text{HL})$ , и г)  $\text{Yb}(\text{L})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2$  [39,44,45]

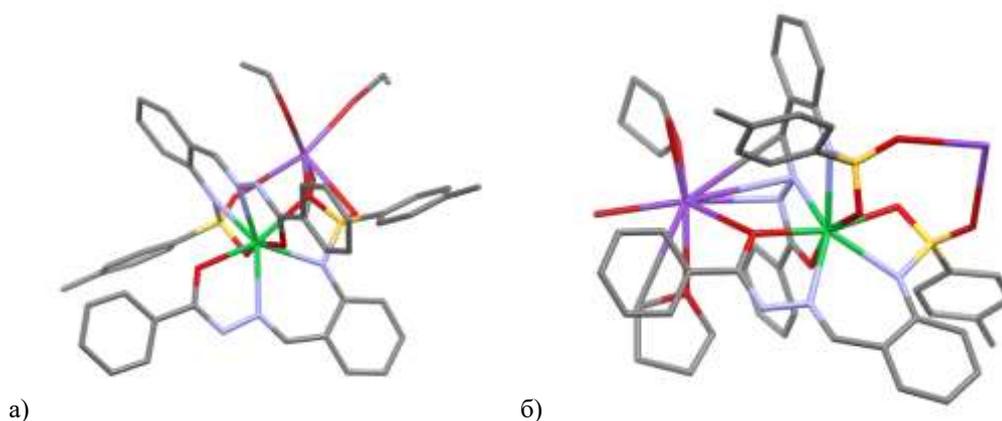


Рис. 9. Примеры структур КС лантанидов с основаниями Шиффа состава а)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$  б)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]\cdot 4(\text{ТГФ})$  [45]

Кипячение свежесажженного гидроксида лантанида со спиртовым раствором лиганда также приводит к образованию комплексов  $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$ :



При взаимодействии комплексов  $\text{Ln(L)(HL)}$  с  $\text{KOH}$  в спиртовом растворе были получены комплексы состава  $\text{K}[\text{Ln(L)}_2](\text{solv})_x$ , которые содержат два двухзарядных аниона лиганда. Образование этих комплексов может быть описано уравнением реакции:



Помимо анионного фрагмента  $[\text{Ln(L)}_2]^-$ , в состав этих комплексов также входит ион калия, который координирует как молекулы растворителя, так анионы лигандов. За счет ионного строения эти комплексы демонстрируют лучшую растворимость в полярных растворителях, чем комплексы состава  $\text{Ln(HL)}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$ ) и  $\text{Ln(L)(HL)}$ . В зависимости от металла – начала, середины или конца ряда лантанидов, – а также в зависимости от лиганда КС образуются в различных пространственных группах P-1, P<sub>21</sub>/C и C<sub>s</sub>.

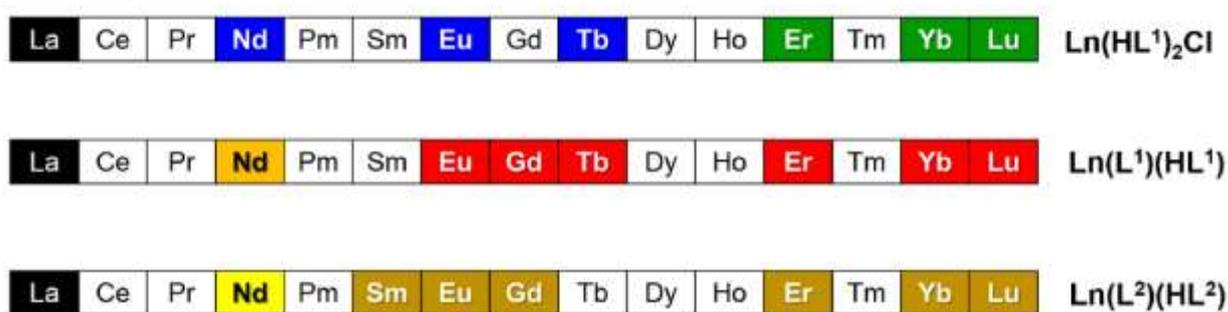


Рис. 10. Схема, описывающая строение комплексов лантанидов в зависимости от металла. Одинаковым цветом показаны комплексы одинакового строения. Черным цветом показаны лантаниды, которые не образуют соответствующие комплексы [44]

Эти соединения были успешно протестированы для применения в биовизуализации и в качестве люминесцентных термометров, которые продемонстрировали чувствительность до 12%/К при 125 К [39].

Также одно из этих соединений, а именно  $\text{Ln(L}^{\text{Pr}})(\text{HL}^{\text{Pr}})$ , где  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Pr}}$  – это 2-тозиламин-бензилиден-N-(2-изоникотилоил)-гидрозон, хорошо зарекомендовал себя в качестве эмиссионного слоя органических светоизлучающих диодов [46].

## 2.7 Органические светоизлучающие диоды

Одним из перспективных направлений применения КС лантанидов является создание органических светоизлучающих диодов (OLED – organic light emitting diode). Дисплеи на органических светодиодах встраиваются в смартфоны, планшеты, электронные книги, цифровые фотоаппараты, автомобильные бортовые компьютеры и т.д. Потребность в преимуществах, демонстрируемых органическими дисплеями, с каждым годом растёт. Этот факт позволяет заключить, что в скором времени дисплеи, произведённые по OLED-технологиям, с высокой вероятностью станут доминирующими на рынке электроники.

Поэтому разработка наиболее эффективных эмиссионных слоев для таких диодов тоже является очень перспективной и актуальной задачей.

### 2.7.1 Особенности строения OLED

Гетероструктуру OLED можно представить так: анод/НІЛ/НТЛ/ЕВЛ/эмиссионный слой/НВЛ/ЕТЛ/ЕІЛ/катод, где НІЛ и ЕІЛ – дырочно– и электрон-инжектирующие слои, НТЛ и ЕТЛ – дырочно– и электрон-транспортные слои, ЕВЛ и НВЛ – электрон– и дырочно-блокирующие слои (Рис. 11).

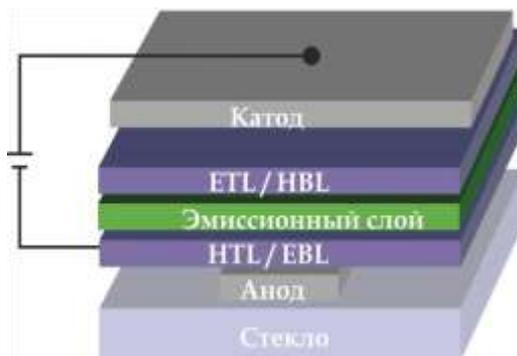


Рис. 11. Физическая гетероструктура OLED

### 2.7.2 Характеристики ИК OLED

Главной характеристикой OLED является его спектр электролюминесценции, а также плотность тока  $j$  [ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ] и яркость  $L$  [ $\text{Kd}\cdot\text{m}^{-2}$ ] в зависимости от приложенного напряжения  $U$  [В]. Кроме того, определяют эффективности работы устройства OLED: светоотдачу  $PE = \frac{L \times \pi}{j \times U}$  [ $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ ], эффективность силы тока  $CE = \frac{L}{j}$  [ $\text{Kd}\cdot\text{A}^{-1}$ ] и внешний квантовый выход электролюминесценции  $EQE = \frac{N_{\text{photon}}}{N_{\text{electron}}} \times 100\%$  [%].

Также важно напряжение включения; для эмиттеров видимого спектра это напряжение, при котором яркость составляет  $1 \text{ Kd}\cdot\text{m}^{-2}$ . Теоретическое минимальное напряжение, при котором через диод будет протекать ток, составляет  $U_{on} = [E(LUMO) - E(HOMO)]/e$ , где  $E(LUMO)$  и  $E(HOMO)$  – энергии граничных орбиталей материала эмиссионного слоя, поэтому и минимально возможное напряжение включения OLED не может быть ниже этого значения.

Энергетическую эффективность гетероструктуры OLED отражает величина EQE, которую можно представить выражением:

$$EQE = \gamma \times \eta_r \times PLQY \times \eta_{out}$$

где  $\gamma$  – эффективность рекомбинации носителей заряда в эмиссионном слое, которая определяется электрическими свойствами устройства;  $\eta_r$  – теоретическая доля экситонов,

участвующих в электролюминесценции (25%, если задействовано только синглетное состояние, и 100% – если задействованы и синглетные, и триплетные экситоны);  $PLQY$  – квантовый выход фотолуминесценции;  $\eta_{out}$  – эффективность выхода света из устройства (для простейших OLED составляет 20-30%).

### 2.7.3 Способы нанесения тонких пленок

Характеристики OLED зависят от качества тонких пленок, входящих в его гетероструктуру, поэтому для получения эффективных OLED тонкие пленки всех слоев должны быть аморфными, не содержать примесей, а также быть однородными по толщине. Для нанесения тонких пленок используются различные способы нанесения:

**Термическое напыление.** Широко распространённый метод вакуумного напыления, с помощью которого на данный момент изготавливает большинство OLED-устройств [47,48]. Однако, термическое напыление неприменимо для нелетучих материалов, в том числе и для КС лантанидов с основаниями Шиффа.

**Spin-coating.** В этом методе капля раствора соответствующего материала наносится на вращающуюся подложку, при этом растворитель быстро испаряется, оставляя на подложке однородную пленку. Этот метод отличается дешевизной и позволяет наносить однородные пленки толщиной 10-200 нм.

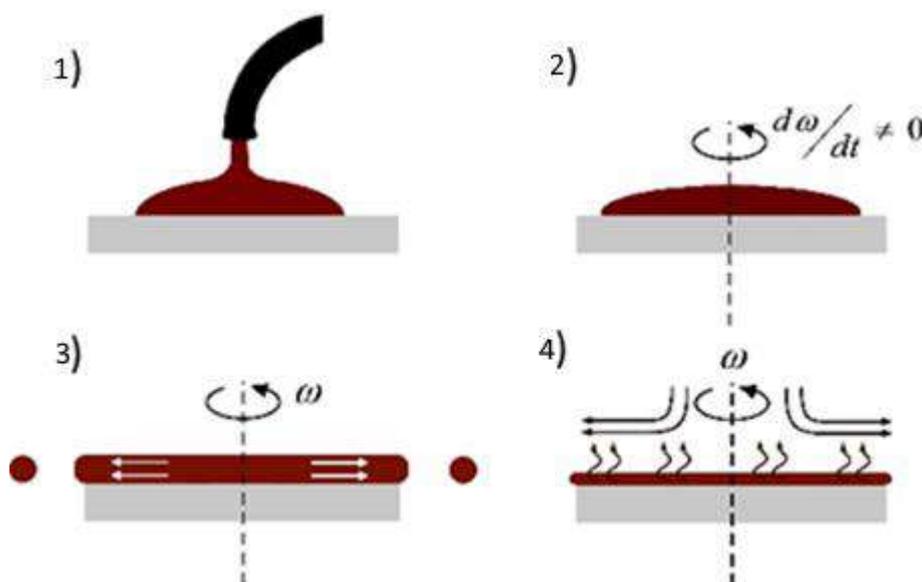


Рис. 12. Схематическое изображение метода spin-coating

## 2.8 Материалы для OLED

### 2.8.1 Материалы электродов

Материалы для анода должны обладать высокой проводимостью, высокой работой выхода, хорошими пленкообразующими свойствами, смачиваемостью для формирования

качественной органической пленки на его поверхности, прозрачностью в видимой области спектра, а также химической и термической стабильностью. Данным требованиям практически полностью отвечает индий-оловянный оксид (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2=9:1$ ) [49].

Материалы для анода должны соответствовать аналогичным требованиям, а также работа выхода электрона для него должна быть ниже положения LUMO уровня EML материала; кроме того, от катода не требуется прозрачность. Основными материалами катода являются металлы или их сплавы. На данный момент чаще всего в качестве катода используют Al [47,50].

### 2.8.2 Инжектирующие материалы

В случае использования анодов из ITO в качестве дырочно-инжектирующих материалов выбирают вещества с высокой дырочной подвижностью, у которых энергия HOMO сопоставима с работой выхода ITO. Наиболее популярным на данный момент является PEDOT:PSS (поли-(3,4-этилендиокситиофен):полистиролсульфонат), который является водорастворимым, химически и термически стабильным и обладает высокой подвижностью носителей заряда, кроме того энергетический зазор между уровнем Ферми ITO и HOMO PEDOT:PSS практически равен нулю, что позволяет получать эффективные OLED-устройства на его основе [21–23].

В качестве материалов для электрон-инжектирующих слоев используются неорганические материалы с высокой подвижностью электронов и химической стабильностью, такие как LiF, BaF<sub>2</sub> и другие, которые имеют высокую электронную подвижность и химическую стабильность [56].

### 2.8.3 Транспортные материалы

Транспортные материалы должны обладать высокой подвижностью носителей заряда. В качестве материалов для ETL в основном используются TPBi (2,2',2''-(1,3,5-бензинтриил)-трис(1-фенил-1-Н-бензимидазол)), TAZ (3-(бифенил-4-ил)-5-(4-трет-бутилфенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол), а в качестве материалов для HTL используются NPD (N, N'-ди(1-нафтил)-N,N'-дифенил-(1,1'-бифенил)-4,4'-диамин), TPD (N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидин), TAPC (1,1-бис[(ди-4-толиламино)фенил]циклогексан), PVK (поли(9-винилкарбазол)), CBP (4,4-N, N'-дикарбазол-1,1'-бифенил) [47].

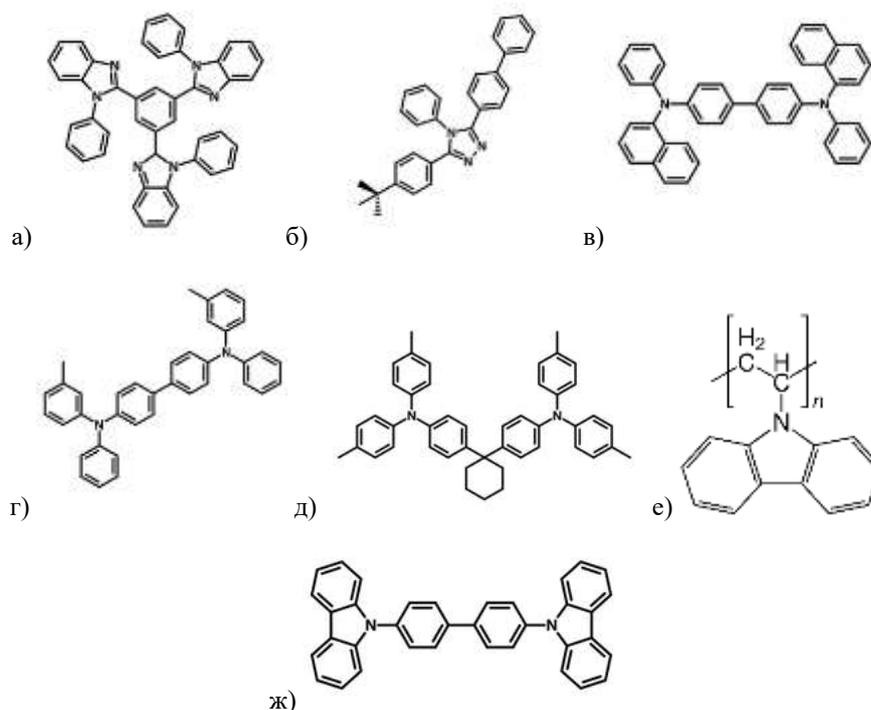


Рис. 13. Структурные формулы транспортных материалов а) TPBi, б) TAZ, в) NPD, г) TPD, д) TAPC, е) PVK, ж) CBP

#### 2.8.4 Эмиссионные материалы

Вследствие того, что эмиссионный слой является наиболее важной частью OLED, именно от его характеристик зависит эффективность, полученного устройства. Основными требованиями к материалу для эмиссионного слоя является наличие подвижности носителей зарядов хотя бы одного знака, стабильность под действием тока, а также достаточная растворимость при использовании растворных методов нанесения [27].

Конкретные классы соединений будут рассмотрены в следующем разделе.

### 2.9 ИК OLED

Излучение ИК OLED при 700–1200 нм совпадает с окном прозрачности биологических тканей, что делает их потенциально интересными для применения в различных биомедицинских и биосенсорах.

В литературе описываются различные классы ИК люминофоров, которые были протестированы в качестве эмиссионных слоёв ИК OLED, а именно:

- 1) органические флуорофоры
- 2) донорно-акцепторные полимеры или олигомеры
- 3) порфириновые КС

4) люминофоры на основе КС переходных металлов.

Рассмотрим наиболее интересные примеры среди соединений этих классов.

Среди **КС переходных металлов** наиболее интересны комплексы Ir(III) и Pt(II), которые широко исследовались с начала 2000-х годов [48,59]. Одна из первых успешных попыток добиться ИК излучения из OLED на основе комплексов Ir (III), был описан Williams et al. в 2006 году. Авторы получили ИК-электрофосфоресценцию с пиком при 720 нм комплекса иридия с бис (1-пиренилизохинолинато-N, C ') ацетилацетоном в матрице PVK и PBD. Они достигли EQE 0.25% и интенсивности 100 мкВт/см<sup>2</sup> [60].

Еще более эффективные ИК OLED были описаны Tuong Lu и др. [61] за счет использования новой серии 2-пиразинилпиразолатных комплексов Pt(II), которые демонстрируют квантовый выход до 85%. OLED на основе комплексов Pt(II) показали самый высокий EQE (24%), о котором сообщалось до сих пор, с пиком EL при 740 нм. Более того, 78% такого излучения приходится на ближнюю инфракрасную область спектра.

**Донор-акцепторные сополимеры** – важный класс «безметалльных» флуоресцентных материалов, исследованных до сих пор. Наилучшие результаты в красной/ближней ИК-области были получены путем комбинирования электрон-обогащенных (донорных, D) и электронно-дефицитных (акцепторных, A) фрагментов для получения «D– A» красителей. В 2002 г. Beyerlein et al. изготовили OLED, включающие сопряженный сополимер стержневого типа, содержащий акцептор DPP. Эти устройства продемонстрировали пик электролюминесценции на длине волны 650 нм (с 15% излучения в ближней ИК-области) и максимальное значение EQE до 0.7% (при 5 В), хотя эффективность этих устройств значительно снижается до 0.4% при приложенном напряжении 20 В [62].

**Материалы с термически-активированной замедленной флуоресценцией (ТАДФ)**, несмотря на очень многообещающие достижения, полученные в спектральном диапазоне 670–730 нм малоэффективны за пределами 730 нм. Кроме того, излучатели TADF обычно демонстрируют широкий спектр излучения (FWHM≈100 нм), что не позволяет использовать их в приложениях, в которых требуется высокая чистота цвета. Для устранения таких ограничений некоторые авторы недавно предложили альтернативную стратегию. TADF-эмиттеры можно также использовать в качестве матриц или триплетных сенсibilizаторов в сочетании с излучателями, не являющимися TADF [63–65]. Используя метод триплетной сенсibilизации TADF, Adachi и соавторы [66] недавно продемонстрировали рост электролюминесценции смесей 2-феноксазин-4,6-дифенил-1,3,5-триазина (PXZ-TRZ) в качестве матрицы и фталоцианина меди (CuPc) и фталоцианина платины (PtPc) в качестве ИК-люминофоров. Хотя относительно низкая эффективность фосфоресценции фталоцианинов металлов не позволила им получить значения EQE выше

0.1%, авторы предполагают, что такое препятствие можно преодолеть, используя другие ИК люминофоры.

**Комплексы лантанидов**, в первую очередь Er(III), Yb(III) и Nd(III), хорошо известны своими люминесцентными свойствами в ближнем ИК-диапазоне в спектральном диапазоне 800–1600 нм, что полезно для потенциальных приложений в биологии и телекоммуникациях [21]. Среди наиболее интересных примеров электролюминесценция (ЭЛ) трис (ацетилацетонато) (1,10-фенантролин) эрбия [Er(acac)<sub>3</sub>(phen)] в матрице PVK [67] и электролюминесценция при  $\approx 890$  нм комплекса неодима на основе терфенила, функционализированного лиссамином в матрице F8BT [68]. В первую очередь, однако, важны комплексы иттербия (ЭЛ с максимумом при 977 нм). Наилучшие из них – комплекс иттербия с тионилтрифторацетилацетоном и дибензилсульфоксидом [69], а также комплекс иттербия с бета-трикетонатом [70].

## 2.10 КС лантанидов в эмиссионном слое OLED

Развитие исследований органических светодиодных диодов или OLED активно началось с 1987 года [71], когда Tang и Van Slyke было получено первое устройство на основе 8-гидроксихинолината алюминия (Alq<sub>3</sub>) и сходу продемонстрировало яркость 1000 Кд/м<sup>2</sup> при напряжении ниже 10 В. Первое устройство на основе комплекса лантанида – теноилтрифторацетилацетоната европия – было получено в 1991 году [72] Okamoto и соавторами и продемонстрировало 0.6 Кд/м<sup>2</sup> при 18 В. Это сразу подчёркивало сложность задачи по получению OLED на основе КС лантанидов.

Основными преимуществами OLED на основе лантанидов является спектральная чистота испускаемого света за счёт узких полос излучения, а также постоянное положение полос испускания. Кроме того, из-за превалирования в генерируемых экситонах при электровозбуждении триплетной формы, органические флуорофоры способны теоретически достигнуть только 25% эффективности, в то время как КС лантанидов потенциально способны использовать все 100% энергии [73].

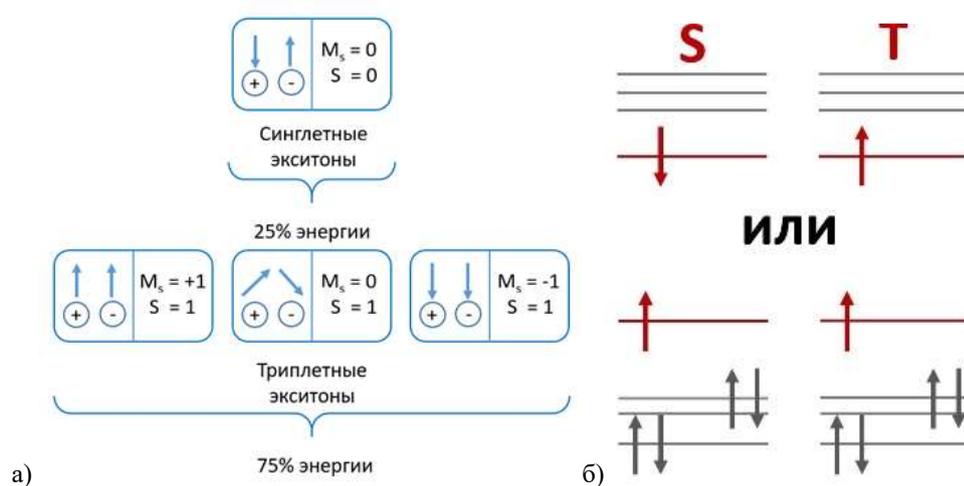


Рис. 14. а) Иллюстрация спиновой статистики и б) схема размещения электронов синглетного (S) и триплетного (T) экситона на орбиталях в молекулярном полупроводнике

Основным недостатком КС лантанидов для электролюминесценции является высокое время жизни возбужденного состояния [74]. Низкая скорость испускания приводит, с одной стороны, к низкой интенсивности эмиссии, а с другой – к быстрой деградации материала, поскольку большая часть молекул находится в возбуждённом состоянии, что облегчает паразитные процессы, такие как окисление, образование радикалов и т.д. Было показано, что интенсивность OLED прямо пропорционально концентрации излучающих катионов и их квантовому выходу и обратно пропорционально времени жизни. Поэтому в рамках обзора, кроме электролюминесцентных характеристик OLED, будут рассмотрены и фотофизические характеристики материалов эмиссионного слоя.

Первоначальное развитие OLED на основе комплексов лантанидов происходило за счёт получения устройств, которые излучают в видимом диапазоне (преимущественно КС Eu, Tb) ввиду простоты наблюдения результата и тестирования гипотез. Изучение ИК OLED требовало более сложного оборудования, а, следовательно, началось позднее и было осложнено несогласованностью представления результатов учёными.

Среди распространённых и привычных характеристик OLED, таких как плотность тока [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ], удельная яркость [ $\text{Kd}/\text{m}^2$ ], напряжение включения ( $U_{\text{on}}[\text{B}]$ ), эффективность испускания или световой выход [ $\text{Jm}/\text{Вт}$ ], эффективность по току ( $\text{CE}[\text{Kd}/\text{A}]$ ) и внешняя квантовая эффективность ( $\text{EQE}[\%]$ ), не все могут быть применены для ИК диапазона [75]. Так, поскольку *кандела* – это единица светового потока через определённый контур, а световой поток измеряется в *люменах*, которые определяются через способность вызывать зрительные ощущения, то для ИК излучения, которое человеческий глаз зафиксировать не способен, яркость всегда равна нулю. Интенсивность ИК излучения характеризует мощность излучения в ваттах или микроваттах на квадратные сантиметры [ $\text{мкВт}/\text{cm}^2$ ].

Аналогично измеряется и эффективность по току с помощью величины внешней токовой эффективности (ECE [мкВт/Вт]).

## 2.11 ИК излучающие OLED на основе КС лантанидов

В литературе описаны ИК OLED на основе КС иттербия (максимум излучения 980-1020 нм), эрбия (1546, 1705 нм) и неодима (860-920, 1060-1090 и 1320-1390 нм, переходы указаны в Табл. 1). Однако в данном обзоре основной упор будет сделан на КС иттербия, поскольку его излучение попадает в окно прозрачности биологических тканей, а также обладает сравнительно высокими эффективностями для ИК области.

### 2.11.1 Первые ИК OLED

Первой работой, в которой упоминается ИК электролюминесценция комплексов лантанидов, а именно неодима, является наблюдение Ravier и соавторами в 1996 году излучения в примитивной гетероструктуре ITO/Nd@LB/Al, где в качестве эмиссионного слоя использовалась плёнка Ленгмюра-Блоджетта (LB) на основе (E)-N-гексадецил-4-(2-(4-диэтиламинофенил)этилен)пиридиний бис[1,6-бис(1'-фенил-3'-метил-5'-пиразолон-4')-гександион(1,5)] неодима [76] (Рис. 15). Полученное устройство продемонстрировало напряжение включения порядка 4 В при первом включении с заметной деградацией позднее. Интенсивностные характеристик авторы не привели.

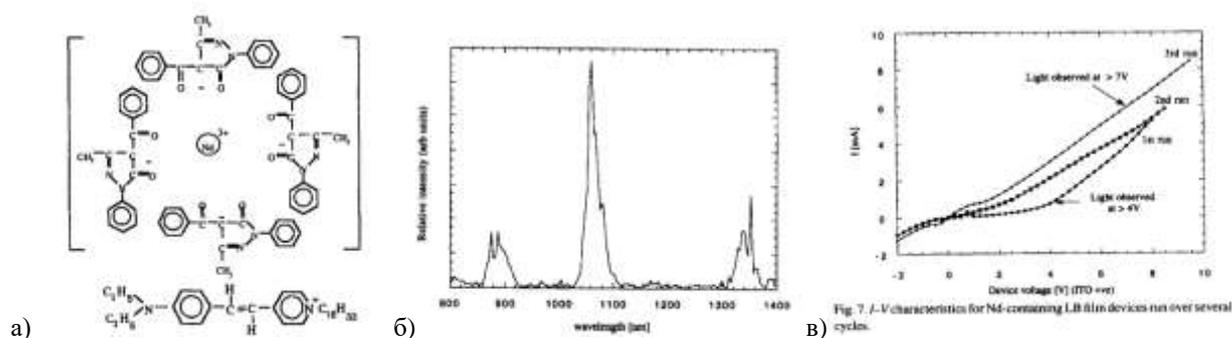


Рис. 15. а) Структурная формула Nd@LB из [76], б) спектр электролюминесценции и в) ВАХ полученного устройства

Следующими работами также оказались статьи Kawamura и соавторов в 1999 [77] и в 2000 [78] годах по наблюдению ИК электролюминесценции комплекса дибензоилметаната (DBM) неодима или иттербия с батофенантролином (Bphen) в гетероструктуре ITO/TPD/EL/Alq3/Mg:Ag (10:1), где EL = Nd-1, Yb-1. Однако полученные устройства демонстрировало также зелёную полосу люминесценции, характерную для Alq3, с примесью синей люминесценции самого эмиттера. Для избавления от этой полосы в следующей работе 2001 [79] году эти же авторы протестировали аналогичные дибензоилметанаты лантанидов (Ln = Eu, Er, Nd, Yb) с бато-фенантролином в

гетероструктуре ITO/TPD/EL/BCP/Mg:Ag (10:1), где Alq3 заменён на BCP. Это привело к замене в спектре электролюминесценции одной зелёной полосы на две полосы с максимумами на 400 и 550 нм, что соответствует люминесценции TPD и эксиплекса TPD/EL. Внешняя квантовая эффективность (EQE) полученных устройств была оценена в  $7 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$  и  $1 \times 10^{-5}$  для соединений Nd, Yb и Er, соответственно. Для оценки EQE было получено идентичное устройство на основе КС европия с дибензоилметаном и батофенентролином, которое продемонстрировало яркость  $3.2 \text{ кд/м}^2$  при плотности тока  $1 \text{ мА/см}^2$  и  $\text{EQE}=0,14\%$ . Поскольку  $\text{EQE} = \eta_e \eta_r \text{PLQY}$ , где  $\eta_e$  – это доля вышедших из устройства от всех излучённых в устройстве фотонов,  $\eta_r$  – это доля электрон-дырочных пар, преобразованных в экситоны, а PLQY – квантовый выход фотолюминесценции, то для OLED одинаковой гетероструктуры, отличающимися только излучающим катионом в материале эмиссионного слоя можно оценить эффективность по формуле:

$$\text{EQE}_{Ln} = \text{EQE}_{Eu} \cdot \left( \frac{\text{PLQY}_{Ln}}{\text{PLQY}_{Eu}} \right)$$

В этом случае эффективность OLED устройства прямо пропорционально отношению квантовых выходов фотолюминесценции.

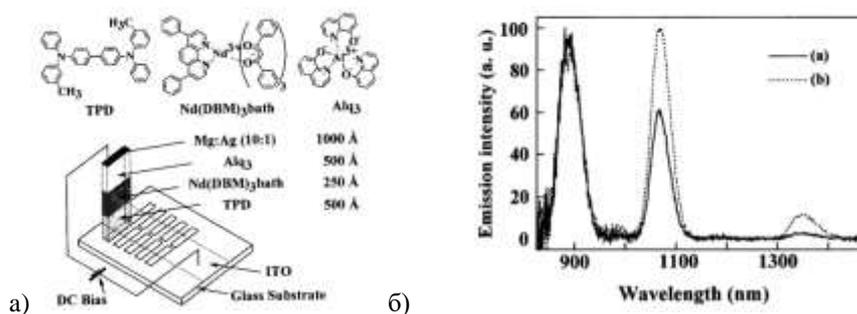


Рис. 16. а) Внешний вид устройства и структурные формулы используемых материалов, б) спектр электролюминесценции полученного устройства и спектр фотолюминесценции плёнки материала эмиссионного слоя толщиной 200 нм при возбуждении на 390 нм [77]

Одновременно в 2000 году Khreis и соавторы опубликовали наблюдение электролюминесценции трис(гидроксихинолината) неодима в гетероструктуре ITO/TPD/**Nd-2**/Al [80]. Полученное устройство продемонстрировало характерный спектр испускания катиона неодима при напряжении 13В.

Также в 1999-2001 годах Curry и соавторы опубликовали две работы, посвящённые электролюминесценции трис-гидроксихинолината эрбия в различных гетероструктурах. Полученные устройства демонстрируют характерную люминесценция катиона эрбия с различной FWHM (33-76 нм), что авторы соотнесли с различной симметрией окружения ( $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ ). Высокие напряжения включения (до 17 В) обуславливаются не только неоптимальной гетероструктурой, но и низким квантовым выходом фотолюминесценции.

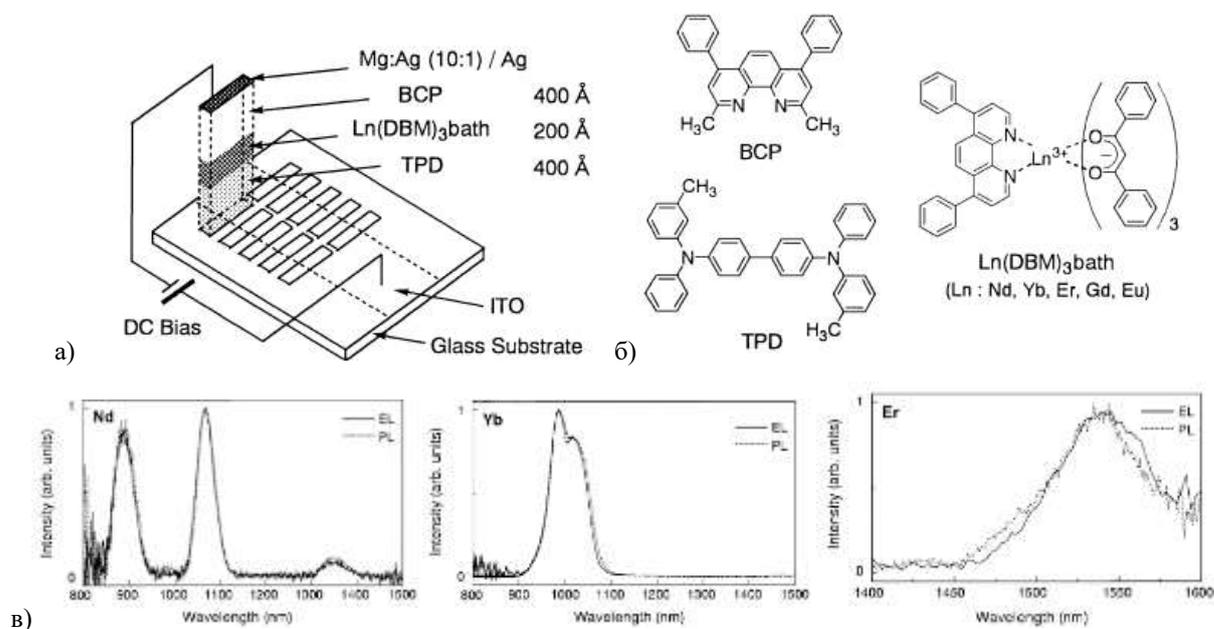


Рис. 17. а) Внешний вид устройств и б) структурные формулы используемых материалов. в) Спектры электролюминесценции полученных устройств и спектр фотолуминесценции плёнки материала эмиссионного слоя толщиной 400 нм при возбуждении на 390 нм. Nd(dbm)<sub>3</sub>Vphen при 15 В (слева), Yb(dbm)<sub>3</sub>Vphen при 13 В (центр), Er(dbm)<sub>3</sub>Vphen при 19 В (справа)

В продолжение работы [78] Hong и соавторы в 2001 году [73] получили серию бета-дикетонов иттербия с ацетилацетоном, тионилтрифторацетилацетоном (ТТА) и батофенантролином. Среди полученных соединений Yb-1 (Yb(dbm)<sub>3</sub>Vphen) показал наивысшую термическую стабильность и лучшие транспортные характеристики. Поэтому авторы решили использовать его в качестве не только эмиссионного но и транспортного слоя и в устройстве с гетероструктурой ITO/TPD/Yb-1:TPD/Yb-1/Mg:Ag. В результате в спектре люминесценции наблюдалось кроме полосы ИК излучения иттербия полоса эксиплекса с максимумом на 580 нм.

Таким образом к началу третьего тысячелетия были показаны возможности наблюдения электролюминесценции ИК излучающих лантанидов, однако наибольшими проблемами оказались высокие напряжения включения и низкие PLQY, что связано с отсутствием подбора транспортных слоёв и дизайна эмиссионного материала с целью увеличения подвижности носителей зарядов и повышения PLQY. Кроме того, в большинстве представленных работ, методика характеристики эффективности электролюминесценции еще только разрабатывалась, поэтому отсутствовали такие характеристики как EQE и интенсивность.

Табл. 2. Характеристики ИК OLED на основе КС лантанидов 1996-2001 гг.

Год	Люминофор (Emitter)		Гетероструктура	Макс. интенсивность [мкВт см <sup>-2</sup> ]	EQE, %	U <sub>on</sub> , V	τ, мкс	QY, %	Ref.
1996	Nd@LB	Nd-LB	ITO/ Nd@LB/Al	n.a	n.a	4	n.a	n.a.	[76]
1999			ITO/TPD/Nd-1/Alq <sub>3</sub> /Mg:Ag (10:1)	n.a	n.a	15	0.7		[77]
2001	Nd-1	[Nd(dbm) <sub>3</sub> Bphen]	ITO/TPD/Emitter/BSP/Mg:Ag (10:1)	n.a	7E-5	11	[81] 0.2	0.33*	[79]
	Er-1	[Er(dbm) <sub>3</sub> Bphen]		n.a	1E-6	18	2.3[82]	0.007*	
2000	Yb-1	[Yb(dbm) <sub>3</sub> Bphen]	ITO/TPD/Yb-1/Alq <sub>3</sub> /Mg,Ag	n.a	n.a	15	12 [82]	1.41*	[78]
2001			ITO/TPD/Yb-1:TPD/Yb-1/Mg:Ag	n.a	n.a	4.5			[73]
2000	Nd-2	[Ndq <sub>3</sub> ]	ITO/TPD/Nd-2/Al	n.a	n.a	13	0.3[83]	0.02[84]	[80]
1999	Er-2	[Erq <sub>3</sub> ]	ITO/TPD/Erq <sub>3</sub> /Al	n.a	n.a	30	1.1[85]	0.01 [85]	[87]
2001	Er-2	[Erq <sub>3</sub> ]	p-type Si/Al/TPD/Erq <sub>3</sub> /LiF/Al	n.a	n.a	17	1.0[83]	0.014[86]	[88]
2000	Er-3	[Er(acac) <sub>3</sub> phen]	ITO/PVK:Er(acac) <sub>3</sub> phen/Al:Li/Ag	n.a	n.a	10	1.0[86]	0.012[86]	[67]
*в растворе									
Сокращения: LB = (E) -N-гексадецил-4(2-(4-диэтиламинофенил)этилен) пиридиний бис [ 1,6-бис(1'-фенил-3'-метил-5'-пиразолон-4')-гександион(1,5)], dbm = дибензоилметанат; Bphen = батофенантролин; q = 8-гидроксихинолилат; acac – ацетилацетон; phen – фенантролин.									

## 2.11.2 ИК OLED на основе КС Yb

Для облегчения классификации и понимания прогресса в данной части работы, обозреваемые OLED устройства, будут классифицированы по типу лиганда, используемого в эмиссионном слое.

### Порфирилаты Yb<sup>3+</sup>

В 2001 году Kang и соавторы [89] продемонстрировали электролюминесценцию тетрафенилпорфирилата иттербия с ацетилацетоном в качестве нейтрального лиганда в матрице МЕН-PPV и PPP-OR11. Полученные устройства продемонстрировали EQE до 0.1% при 7 В и при использовании матрицы PPP-OR11.

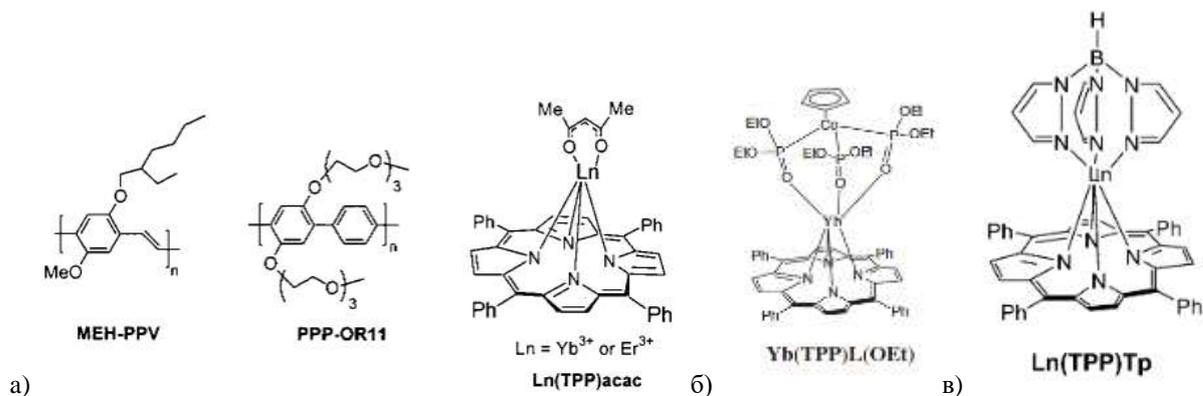


Рис. 18. Структурные формулы соединения а) Yb-2.1 [89], б) Yb-2.2 [90,91] и в) Yb-2.3 [91]

В 2003 году [90] те же авторы получили OLED на основе комплекса иттербия с тетрафенилпорфирином и (циклопентадиенил)трис(диэтилфосфинито)-кобальтатом(I) с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/Yb-2:PS/Ca:Al, которые продемонстрировали максимальную интенсивность до 0.6 мкВт/см<sup>2</sup> при 15В и напряжение включения 4В. В качестве матрицы для эмиссионного слоя были выбраны полистирол (PS) и поливинилкарбазол (PVK). Однако авторами работы было показано, что наилучшие характеристики продемонстрировал OLED с максимальным содержанием излучающего материала. Авторы объясняют это превалярованием транспортных свойств люминофора над матрицей.

В продолжение этой работы авторами были получены OLED на основе Yb-2.2 и Yb-2.3 в матрице бис-алкокси-замещенного поли(п-фенилена) или PPP-OR11 с различным мольным содержанием эмиттера. Среди полученных OLED наилучшие характеристики также показало устройство с максимальным содержанием комплекса иттербия, с максимальной интенсивностью до 10 мкВт/см<sup>2</sup> и EQE до 0.018% при напряжении включения 5 В.

## Бета-дикетонаты $\text{Yb}^{3+}$

В 2012 году Li и соавторы [92] получили бета-дикетонаты иттербия с РМВР (трис(1-фенил-3-метил-4-(4-трет-бутилбензацил)-5-пиразолоном) и двумя нейтральными лигандами – батофенантролином (Yb-3.1) и трифенилфосфиноксидом (ТРПО) (Yb-3.2). По результатам тестирования индивидуальных соединений в гетероструктуре ИТО/NPB/EL:NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al было показано, что Yb-3.1 демонстрирует электроно-транспортные свойства, а Yb-3.2 дырочно-транспортные свойства и максимальная интенсивность полученных устройств достигла 0.8 мкВт/см<sup>2</sup>. Сочетание двух эмиссионных слоёв с транспортными свойствами позволило получить OLED с гетероструктурой ИТО/NPB/Yb-3.1/Yb-3.2/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al, который продемонстрировал интенсивность до 1.47 мкВт/см<sup>2</sup> и EQE = 0.027%, при напряжении включения 6.7 В.

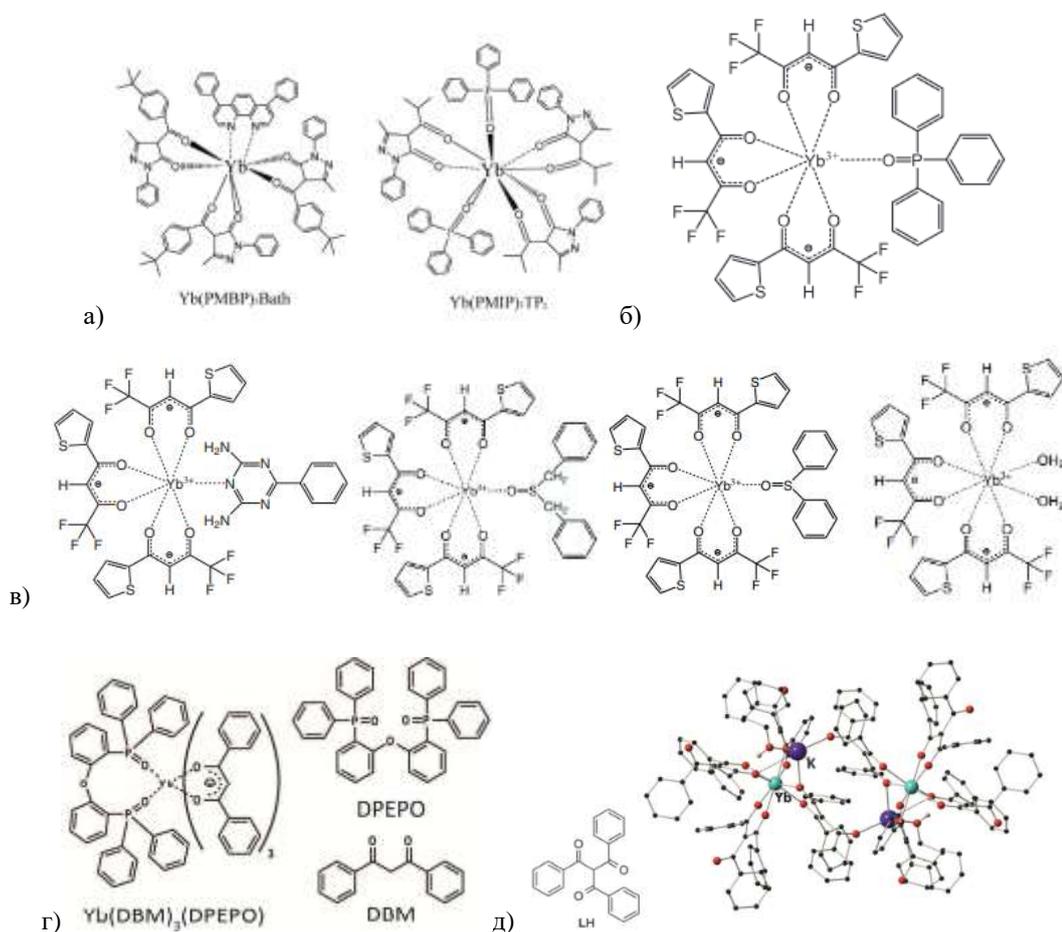


Рис. 19. Структурные формулы а) Yb-3.1 и Yb-3.2 из [92], б) Yb-4.4 из [69], в) Yb-4.0, Yb-4.1, Yb-4.2 и Yb-4.3 [93], г) Yb-5 из [94], д) Yb-6 из [70]

В 2016 году Ahmed и соавторы [69,93] получили разнолигандные бета-дикетонаты иттербия с ТТА и различными нейтральными лигандами. Полученные OLED в гетероструктуре ИТО/ $\beta$ -NPB/Yb-4.x(10%):TcTa/VCP/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al продемонстрировали интенсивность до 22.48 мкВт/см<sup>2</sup> при напряжении включения 7.6 В. Интересно, что наибольшую интенсивность продемонстрировал комплекс с наибольшим квантовым

выходом фотолюминесценции. Сравнение интенсивностей, эффективностей и квантовых выходов показывает явную корреляцию и прямую пропорциональность между ними. Так, наибольшую интенсивность продемонстрировал КС с наибольшим квантовым выходом фотолюминесценции. В данном случае все OLED получены в одинаковых условиях и с одинаковой гетероструктурой, что позволяет уверенно сравнивать результаты тестов.

В 2017 году Jinpa и соавтор под руководством Adachi получили ИК OLED на основе КС дибензилметаната иттербия, где в качестве нейтрального лиганда был использован оксид бис[2-(дифенилфосфино)фенил]эфира (DPEPO). Полученное устройство с гетероструктурой ITO/ $\alpha$ -NPD/mCP/Yb-5:DPEPO/TPBi/LiF/Al продемонстрировало EQE до 0.15% при довольно высоком времени жизни 42 мкс и низком квантовом выходе люминофора – 0.4%.

В 2014 году Reid и соавторы получили бета-трикетонат иттербия с высоким квантовым выходом до 3.2% и временем жизни люминесценции 47 мкс [70]. Полученное соединение было протестировано в качестве эмиссионного слоя OLED с гетероструктурой ITO/mCP/Yb-6:mCP/TPBi/LiF/Al, в котором продемонстрировало рекордные на тот момент 390 мкВт/см<sup>2</sup> и напряжение включения 6 В и всё еще довольно низком EQE = 0.17%. Однако, даже такая низкая эффективность за счёт высокого квантового выхода и удачного подбора транспортных слоёв и матрицы позволило получить значительную интенсивность.

### ***Алколяты Yb<sup>3+</sup>***

В 2013 году Баранов и соавторы под руководством Бочкарёва [95] получили триядерные КС иттрия и иттербия с 8-гидроксихинолином. С полученным комплексом был создан OLED с гетероструктурой ITO/TPD/Yb-7/Bphen/Yb. В спектре электролюминесценции полученного устройства наблюдалась как видимая полоса люминесценции хинолина с максимумом на 530 нм, так и ИК полоса люминесценции иттербия. Полученный OLED продемонстрировал интенсивность до 50 мкВт/см<sup>2</sup> и эффективность по току до 0.0044%. При сравнимых квантовых выходах и эффективностях с бета-дикетонами иттербия порядок интенсивность оказался сопоставим, хотя напряжение включения было довольно высоким – до 9.5 В.

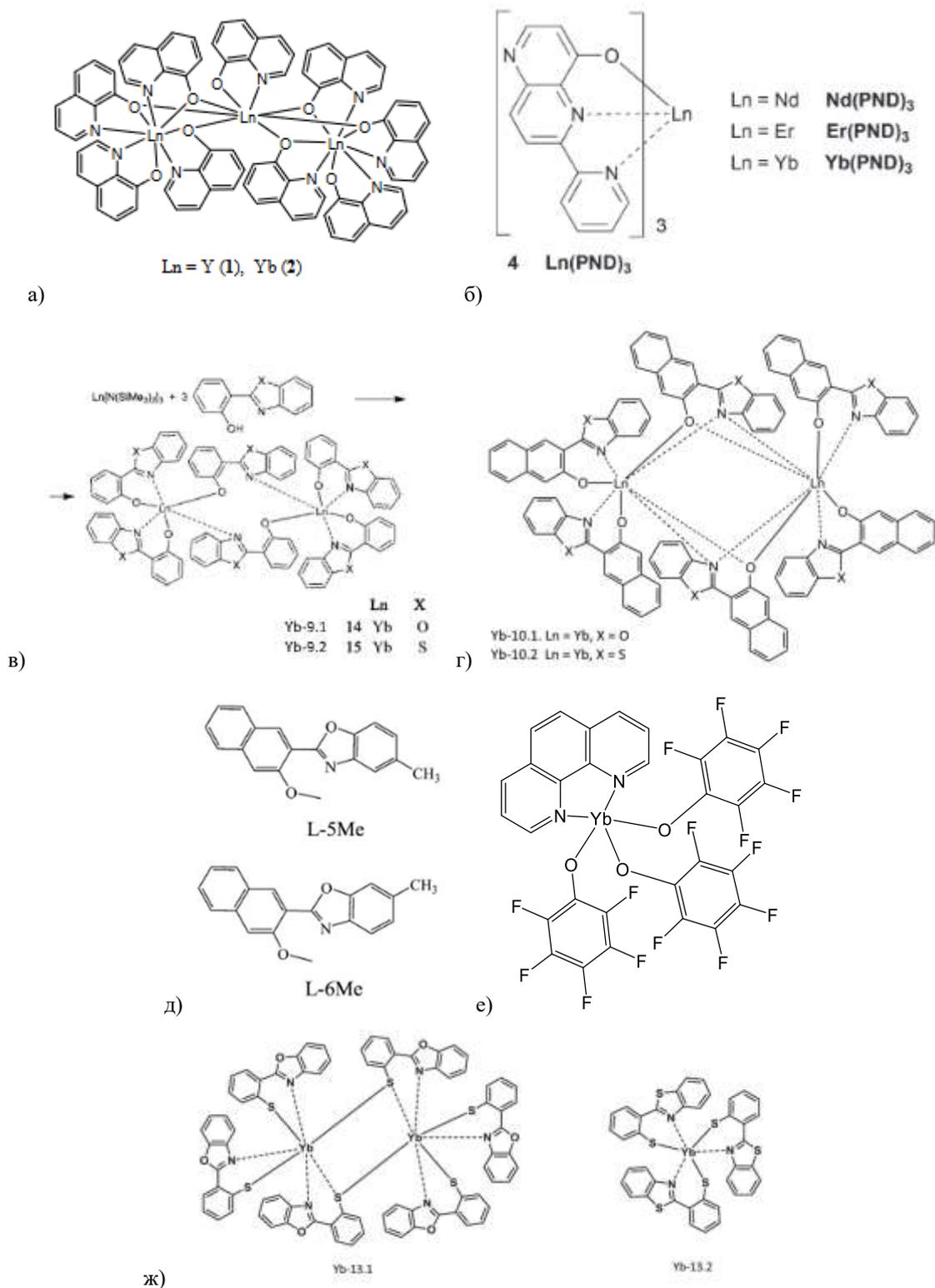


Рис. 20. Структурные формулы а) Yb-7 [95], б) Yb-8 [21], в) Yb-9.1, Yb-9.2 [96], г) Yb-10.1, Yb-10.2 [97], д) лигандов для Yb-11.1, Yb-11.2 [98][99], е) Yb-12 [99], ж) Yb-13.1, Yb-13.2 [100]

В том же 2013 году [21] Wei и соавторы получили КС лантанидов с 6-(пиридин-2-ил)-1,5-нафтиридин-4-олом (PND), которые продемонстрировали квантовые выходы для Nd, Er и Yb до 0.17, 0.015 и 0.9%, соответственно. Полученные КС протестировали в качестве эмиссионных слоев OLED с гетероструктурой ITO/NPB/Yb-8:CBP/BCP/LiF/Al, которые продемонстрировали интенсивность до 86 мВт/см<sup>2</sup> при напряжении включения 5 В.

В 2011 году Каткова и соавторы под руководством Бочкарёва [96] получили комплексы лантанидов с 2-(2-бензоимидазол-2-ил)фенолятом, 2-(2-бензоксазол-2-ил)фенолятом (hpbo, Yb-9.1) и 2-(2-бензотиазол-2-ил)фенолятом (hpbt, Yb-9.2). КС лантанидов с 2-(2-бензоимидазол-2-ил)фенолятом не удалось использовать в OLED, а оставшиеся КС показали в гетероструктуре ITO/TPD/Yb-9.2/Vphen/Yb максимальную интенсивность 286 мкВт/см<sup>2</sup> и напряжение включения 6 В. К сожалению, данные по фотофизическим характеристиками этих комплексов отсутствуют, поэтому сложно оценить какой параметр внёс наибольший вклад в интенсивность характеристики диода.

В продолжение этой работы в 2013 году Пушкарёв и соавт. под руководством Бочкарёва [97] получили ИК излучающие КС Yb, Tm, Nd, Er с 3-(2-бензоксазол-2-ил)-2-нафтолатом (NpOON, Yb-10.1) и с 3-(2-бензотиазол-2-ил)-2-нафтолатом (NpSON, Yb-10.2). Фотолюминесцентные свойства комплексов не были охарактеризованы, однако в гетероструктуре ITO/TPD/Yb-10.x/Vphen/Yb максимальная интенсивность достигла 889 мкВт/см<sup>2</sup>, а напряжение включения 5 В. В 2014 году Балашова и соавт. продолжили эту работу [98], заместив хорошо себя показавший 3-(2-бензоксазол-2-ил)-2-нафтолат метильными и метокси-группами. Однако КС иттербия с данными лигандами в той же гетероструктуре показали интенсивность всего 320 мкВт/см<sup>2</sup> и напряжение включения 4.5 В.

В 2014 году Пушкарёв и соавт. под руководством Бочкарёва синтезировали разнолигандные пентафторфеноляты лантанидов с фенантролином [99]. В гетероструктуре ITO/TPD/Yb-12/Yb данные КС продемонстрировали максимальную интенсивность до 90 мкВт/см<sup>2</sup>, а ECE 800 мкВт/Вт. Напряжение включения составило 4.5 В.

В 2017 Ильичев и соавт. под руководством Бочкарёва синтезировали КС лантанидов с 2-(2-меркаптофенил)бензоксазолом (Ln(OSN)<sub>3</sub>, Yb-13.1) и с 2-(2-меркаптофенил)бензотиазолатом (Ln(SSN)<sub>3</sub>, Yb-13.2). Полученные КС продемонстрировали в гетероструктуре ITO/TPD/Yb-13.x/Vphen/Yb интенсивность до 860 мкВт/Вт и EQE 0.167%, а напряжение включения составило 8 В.

### ***Ароматические карбоксилаты Yb<sup>3+</sup>***

В 2016 году Уточникова и соавторы [101] получили антраценаты лантанидов, в которых показали наличие концентрационного тушения люминесценции, с максимальным квантовым выходом ИК люминесценции Yb<sup>3+</sup> в 2.5%. Тестирование в OLED полученных КС показало эффективность устройства до 0.21%, а напряжение включения 5В. При этом максимальная эффективность наблюдается при 12 В и плотности тока 600 мА/см<sup>2</sup>. Оценка

интенсивность по этим данным представляет собой произведение EQE на плотность тока и на напряжение, что даёт 15.12 мВт/см<sup>2</sup>.

### КС Yb<sup>3+</sup> с основаниями Шиффа

В 2019 году Коваленко и соавторы под руководством Уточниковой получили комплекс иттербия с 2-тозиламин-бензилиден-пиридил гидразоном (H<sub>2</sub>L) состава Yb(L)(HL) (Yb-15) [46]. Квантовый выход фотолюминесценции составил 0.9%, а время жизни возбуждённого состояния Yb<sup>3+</sup> 12 мкс. Тестирование в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/Yb-15/TPBi/LiF/Al показало интенсивность 8.25 мкВт/см<sup>2</sup>, а эффективность 0.02%. Напряжение включения составило 5 В.

В 2022 году Целых и соавторы [102] под руководством Уточниковой получили галоген-замещённые основания Шиффа того же класса. Полученные КС продемонстрировали относительно высокий квантовый выход до 1%, и довольно низкое время жизни менее 1 мкс. Это позволило достичь в гетероструктуре ITO/PEDOT-PSS/poly-TPD/EML/OXD-7/LiF/Al интенсивность до 17 мкВт/см<sup>2</sup> и ECE до 430 мкВт/Вт, а напряжение включения составило 4.5 В.

В том же 2022 году Корников и соавторы [103] под руководством Уточниковой получили КС иттербия с 2-тозиламино-бензилиден-(2-бензо[d]тиазол) гидразоном. Полученные комплексы в гетероструктуре ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/Yb-17/OXD-7/LiF/Al показали интенсивность до 8 мкВт/см<sup>2</sup>, а EQE до 0.025%. Напряжение включения составило 4В.

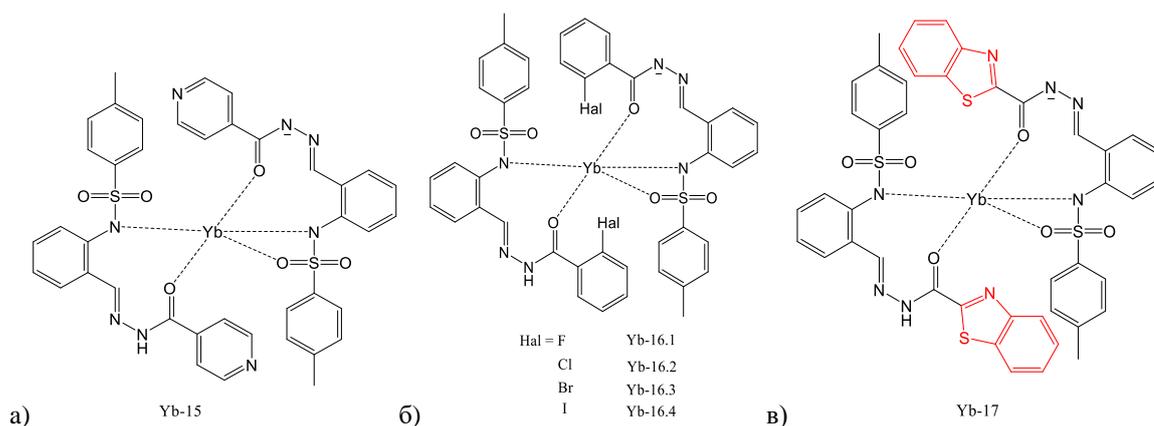


Рис. 21. Структурные формулы а) Yb-15 [46], б) Yb-16.1-4 [102] и в) Yb-17 [103]

Можно заключить, что КС лантанидов с основаниями Шиффа демонстрируют сравнительно высокие квантовые выходы, низкие времена жизни, но при этом низкие интенсивности, EQE и значения напряжения включения. Дальнейший дизайн соединений данного класса может позволить получить более яркие OLED.

Табл. 3. Характеристики некоторых OLED-устройств на основе КС иттербия

Год	Эмиттер		Гетероструктура OLED	Макс. Интенс. [мкВт см <sup>-2</sup> ]	EQE,% (ECE, мкВт/Вт)	U <sub>on</sub> ,V	τ, мкс	QY, %	Ref.
2001	Yb-2.1	[Yb(TPP)(асас)]	ITO/PEDOT:PSS/Yb-2.1:MEH-PPV (1:20)/Ca,Al	n.a.	0.015	4	n.a.	n.a.	[89]
			ITO/PEDOT:PSS/Yb-2.1:PPP-OR11 (1:4)/Ca,Al	n.a.	0.1	4	n.a.	n.a.	
2003	Yb-2.2	[Yb(TPP)(LOEt)]	ITO/PEDOT:PSS/Yb-2.2:PS (4:1)/Ca,Al	0.6	0.1	4	32 [104]	3.2	[90]
2004			Yb-2.3	[Yb(TPP)(Tp)]	ITO/PEDOT-PSS /PPP-OR11:Yb-2.2 (5-15mol%)/Ca/Al	n.a.			
	ITO/PEDOT-PSS /PPP-OR11:Yb-2.3 (5mol%)/Ca/Al	1.6			0.005	6	43 [104]	3.4 [104]	[91]
	ITO/PEDOT-PSS /PPP-OR11:Yb-2.3 (10mol%)/Ca/Al	5			0.018	5			
ITO/PEDOT-PSS /PPP-OR11:Yb-2.3 (15mol%)/Ca/Al	10	0.013	5						
2012	Yb-3.1	[Yb(pmbp)Bphen]	ITO/NPB/Yb-3.1:NPB/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	0.14	0.0007.3	7	18	<0.9	[92]
			ITO/NPB/Yb-3.1:NPB/ Yb-3.1/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	0.42	0.0064	6.3			
	Yb-3.2	[Yb(pmip)TPPO]	ITO/NPB/Yb-3.2/BCP/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	0.80	1.2E-5*	10	24	<1.2	
	Yb-3.1/3.2	Смесь	ITO/NPB/Yb-3.1/Yb-3.2/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	1.47	0.027	6.7	n.a.	n.a.	
2016	Yb-4.0	[Yb(tta) <sub>3</sub> ]H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ITO/β-NPB/Yb-4.0(10%):TcTa/BCP/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	2	n.a.	8	1.2 [105]	0.38 [106]	[93]
	Yb-4.1	[Yb(tta) <sub>3</sub> (DBSO)] H <sub>2</sub> O	ITO/β-NPB/Yb-4.1(10%):TcTa/BCP/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	22.48	(51*)	7.6	n.a.	2.4	
	Yb-4.2	[Yb(tta) <sub>3</sub> (DPSO)] H <sub>2</sub> O	ITO/β-NPB/Yb-4.2(10%):TcTa/BCP/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	12.13	(44*)	7.7	n.a.	1.41	
	Yb-4.3	[Yb(tta) <sub>3</sub> (BGA)]H <sub>2</sub> O	ITO/β-NPB/Yb-4.3(10%):TcTa/BCP/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	9.60	(42*)	7.9	n.a.	1.33	
2016	Yb-4.4	[Yb(tta) <sub>3</sub> (TPPO)]H <sub>2</sub> O	ITO/β-NPB/Yb-4.4(10%):TcTa/BCP/Alq <sub>3</sub> /LiF/Al	19.29	(47*)	7.7	n.a.	1.92	[69]
2017	Yb-5	[Yb(dbm) <sub>3</sub> (DPEPO)]	ITO/α-NPD/mCP/Yb-5:DPEPO/TPBi/LiF/Al	7.5**	0.15	>5	42.6	0.4	[107]
2014	Yb-6	[Yb(K·HOEt)(tbm) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/mCP/Yb-6:mCP/TPBi/LiF/Al	390	0.17	6	47	3.9	[70]
2013	Yb-7	[Yb <sub>3</sub> q <sub>9</sub> ]	ITO/TPD/Yb-7/Bphen/Yb	50	(44)	9.5	10 [108]	>1.6 [108]	[95]
2013	Yb-8	[Yb(pnd) <sub>3</sub> ]	ITO/NPB/Yb-8:CBP/BCP/LiF/Al	86	0.14	5	n.a.	0.9	[21]
2011	Yb-9.1	[Yb(hpbo) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-9.1/Bphen/Yb	154	(530)	8	n.a.	n.a.	[96]
	Yb-9.2	[Yb(hpbt) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-9.2/Bphen/Yb	286	(1220)	6	n.a.	n.a.	
2013	Yb-10.1	[Yb(NpOON) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-10.1/Bphen/Yb	316	0.6	5	n.a.	n.a.	[97]
	Yb-10.2	[Yb(NpSON) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-10.2/Bphen/Yb	889	1.6	5	n.a.	n.a.	
2014	Yb-11.1	[Yb(Np5mbo) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-11.1/Bphen/Yb	315	0.082	4.5	n.a.	n.a.	[98]
	Yb-11.2	[Yb(Np6mbo) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-11.2/Bphen/Yb	320	0.085	4.5	n.a.	n.a.	
2014	Yb-12	[Yb(OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> phen]	ITO/TPD/Yb-12 /Yb	90	(800)	4.5	n.a.	n.a.	[99]
2017	Yb-13.1	[Yb(OSN) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-13.1/Bphen/Yb	860	0.167	8	n.a.	n.a.	[100]

	Yb-13.2	[Yb(SSN) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ITO/TPD/Yb-13.2/Bphen/Yb	415	0.6	8	n.a.	n.a.	
2016	Yb-14	[Yb(ant) <sub>3</sub> ]	ITO/PEDOT:PSS/Yb-14/TAZ/Ca	15.12**	0.21	5	52	1.5	[101]
2019	Yb-15	[Yb(L <sup>N</sup> )(HL <sup>N</sup> )]	ITO/PEDOT:PSS/PVK/Yb-15/TPBi/LiF/Al.	8.25	0.02 (50)	5	12	0.9	[46]
2022	Yb-16.1	Yb(L <sup>F</sup> )(HL <sup>F</sup> )	ITO/PEDOT-PSS/poly-TPD/EML/OXD-7/LiF/Al	7.5	0.035 (113)	4	13	0.94	[102]
	Yb-16.2	Yb(L <sup>Cl</sup> )(HL <sup>Cl</sup> )		17	0.06 (188)	4.5	14	0.91	
	Yb-16.3	Yb(L <sup>Br</sup> )(HL <sup>Br</sup> )		7	0.12 (429)	4.5	14	0.95	
	Yb-16.4	Yb(L <sup>I</sup> )(HL <sup>I</sup> )		4	0.07 (245)	4.5	13	1.02	
2022	Yb-17	Yb(L <sup>OS</sup> )(HL <sup>OS</sup> )	ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/Yb-17/OXD-7/LiF/Al	9	0.025	4	14	0.9	[103]

\*оценено как максимальная интенсивность/плотность тока/напряжение из данных из статьи

\*\*оценено как EQE\*I\*U.

Расшифровка: MEH-PPV = поли(2-метокси-5(2'-этил)гексокси-фениленвинил), PPP-OR11 = бис-алкокси-замещенный поли(п-фенилен), Tr – гидридотрис(1-пиразолил)-борат, dbm = дибензоилметанат; Bphen = батофенантролин; TPP = тетрафенилпорфирин; LOEt = Лиганд Клюи {CoCr[OP(OEt)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}; tta = теноилтрифторацетилацетонат; DBSO = дибензилсульфоксид; DPSO = дифенилсульфоксид; BGA = бензогинамин; DPEPO = оксид бис(2-(дифенилфосфино)фенил)эфира; pmbr = 1-фенил-3-метил-4-(4-трет-бутилбензоил)-5-пиразолон; TPPO = трифенилфосфиноксид; pmip = 1-фенил-3-метил-4-изобутирил-5-пиразолон; tbn = трибензоилметан; q = 8-гидроксихинолинат; pnd = N,N,O-лиганд 6-(пиридин-2-ил)-1,5-нафтиридин-4-ол; hrbo = 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол; hpbt = 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол; NpOON = 3-(2-бензоксазол-2-ил)нафтолат; NpSON = 3-(2-бензотиазол-2-ил)нафтолат; Np5mbo = 3-(5-метилбензоксазол-2-ил)нафтолат; Np6mbo = 3-(6-метилбензоксазол-2-ил)нафтолат; OSN = 2-(2'-меркаптофенил)бензоксазол; SSN = 2-(2'-меркаптофенил)бензотиазол; ant = 9-антраценат; L<sup>N</sup> – 2-тозиламин-бензилиден-пиридил гидразон, L<sup>hal</sup> – 2-тозиламин-бензилиден-(2-галоген)фенил гидразон (галоген = F, Cl, Br, I), L<sup>OS</sup> – 2-тозиламино-бензилиден-(2-бензо[d]тиазол) гидразоном.

## 2.12 Гетеробиметаллические комплексы лантанидов

Соединения лантанидов, содержащие два и более типов катионов лантанидов, представляют значительный интерес, поскольку демонстрируют уникальные функциональные свойства, среди которых ап-конверсия [109,110], термометрия [111–113], магнетизм [114,115], а также возможность получать бифункциональные материалы, в том числе для МРТ [3,114,116], и др. Данные применения наиболее актуальны и востребованы в рамках биологических приложений, что вызывает сложности с получением подобных свойств на молекулярном уровне, поскольку многие соединения, содержащие два разных катиона, представляют собой твёрдые растворы или смеси растворов монометаллических соединений, что зачастую непригодно или затруднительно в использовании для живых систем. Получение молекулярных соединений, содержащих несколько катионов разных металлов в составе одной молекулы, представляет отдельную серьёзную задачу.

### 2.12.1 Би-, гетеро– и гетеробиметаллические соединения

Существует некоторая путанность в терминах для названий координационных соединений, содержащих два металла. Строгого разграничения терминов «биметаллический», «гетерометаллический» и «гетеробиметаллический» до сих пор не существует, поскольку в выпуске терминов ИЮПАК от 1994 года [117] указано только следующее определение: «heterobimetallic complex – a metal complex having two different metal atoms», то есть: «гетеробиметаллический комплекс – это металлический комплекс, содержащий два разных атома металла». Другими словами, в рамках одной молекулы комплекса представлены два катиона разных металлов. При этом определения терминов «биметаллический» и «гетерометаллический» комплекс отсутствует.

В литературе данные термины, а именно «биметаллический», «гетерометаллический» и «гетеробиметаллический», могут означать как соединение, в составе которого присутствуют два катиона металла [118], или в котором присутствуют разные металлы, но не обязательно в рамках одной молекулы [119] и не обязательно только двух типов, а, к примеру, в формате твёрдых растворов двух и более катионов металлов [120,121], а могут обозначать соединение, в молекуле которой присутствуют обязательно два катиона разных металлов [117,122]. При этом зачастую эти термины могут быть взаимозаменяемы, что осложняет восприятие.

В данной работе гетеробиметаллическими мы будем называть комплексы, в состав молекулярной единицы которых входит два типа катионов металлов, но самих катионов может быть больше (к примеру, триядерные соединения). В указанном случае, если в

молекуле присутствует три катиона двух разных типов металлов, такая молекула будет обозначаться как триядерный гетеробиметаллический комплекс.

### 2.12.2 Методы получения гетеробиметаллических комплексов лантанидов

Для получения гетерометаллических комплексов лантанидов могут применяться различные подходы. Так, одним из наиболее распространённых способов получения гетерометаллических соединений является получение твёрдых растворов, к примеру, в случае металлоорганических каркасов [120,121].

Способом получения гетеробиметаллических соединений в рамках одной молекулы является получение хеликатов, селективное замещение металла или прямое объединение монометаллических соединений. В первом случае осуществляется дизайн лиганда с целью создания определённых координационных позиций, в которые помещается только или преимущественно определённый катион металла [123,124] (Рис. 22а). Однако в силу схожести катионных радиусов лантанидов и в силу лабильности координационных соединений лантанидов этот подход хорошо работает только для получения d-f гетерометаллических соединений и зачастую не позволяет селективно получить f-f гетерометаллические соединения, особенно для металлов с близкими катионными радиусами. Селективное замещение металла возможно в случае соединений, где одна из координационных позиций много менее стабильна относительно других или появляется позднее. Так, к примеру, в работе [125] Sames и Tremblay на примере соединений, содержащих DOTA- и DTPA-фрагменты, осуществили синтез гетеробиметаллической молекулы, содержащей катионы  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  путём селективного вымывания катиона лантанида из менее устойчивой координационной системы и замены его на другой катион (Рис. 22б). Другой способ в 2003 году продемонстрировали Faulkner и Pore [126], которые получили трёхядерную гетеробиметаллическую молекулу последовательной сборкой хелатирующего мостика (DTPA) между двумя КС  $Tb^{3+}$  с DOTA-фрагментом и последующим помещением  $Yb^{3+}$  в полость DTPA (Рис. 22в).

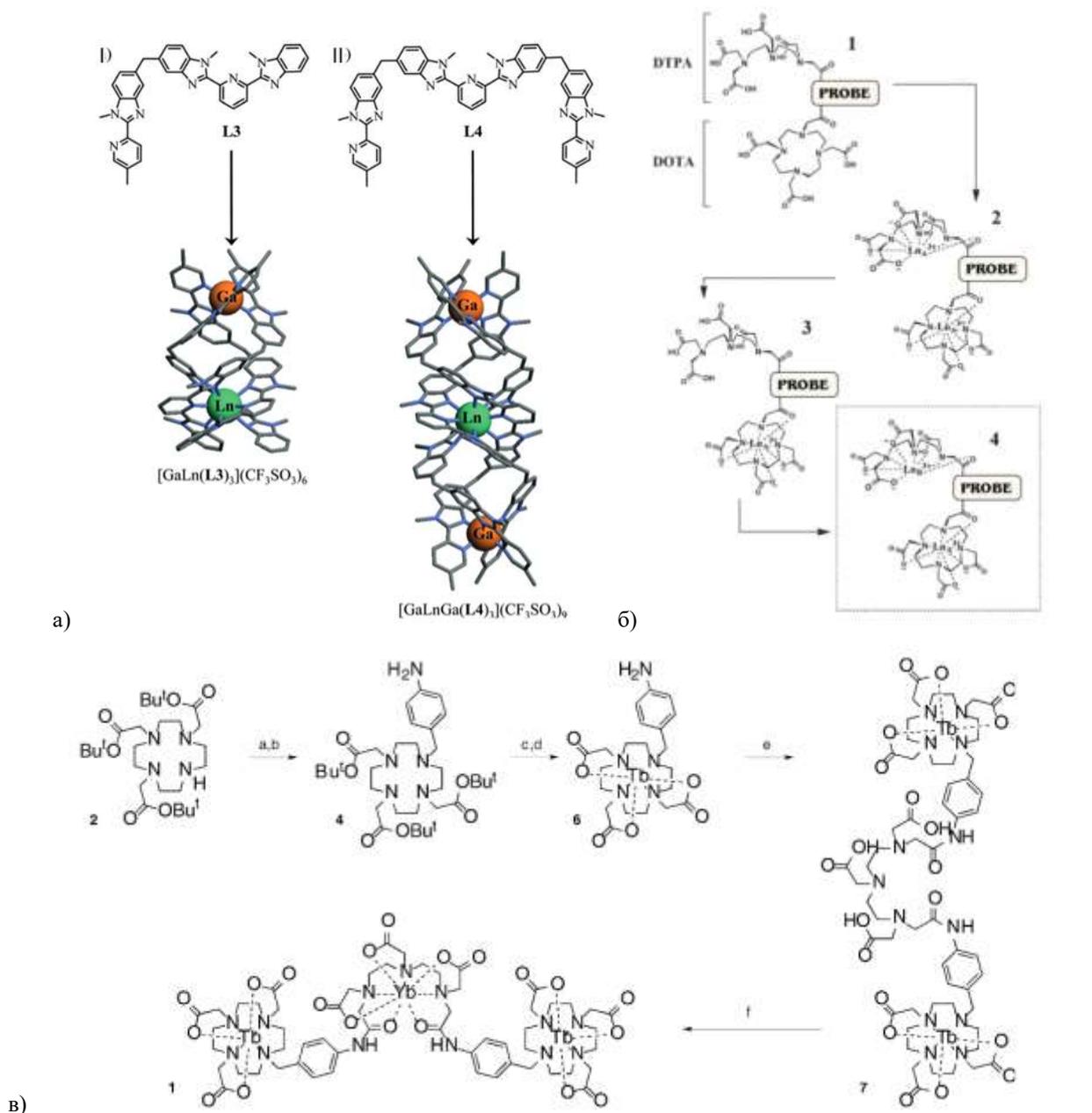
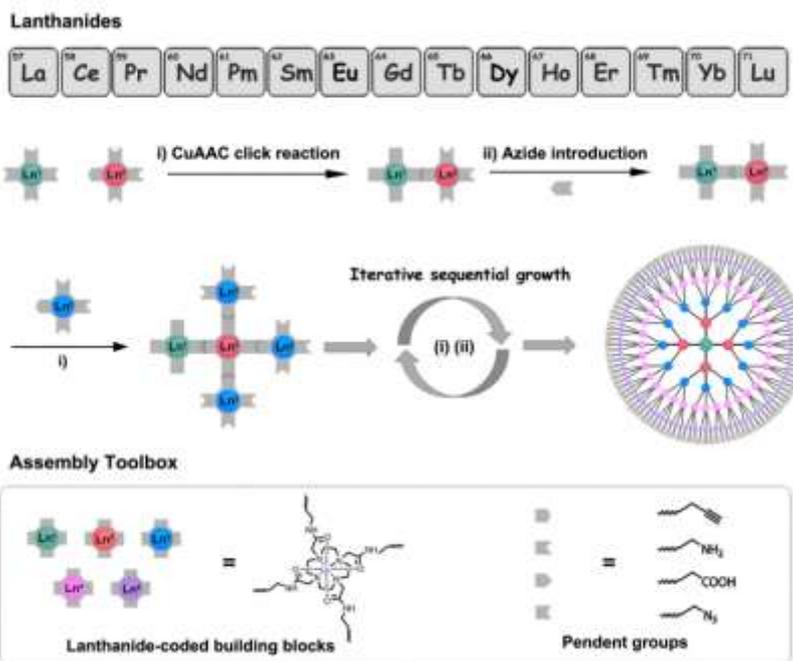
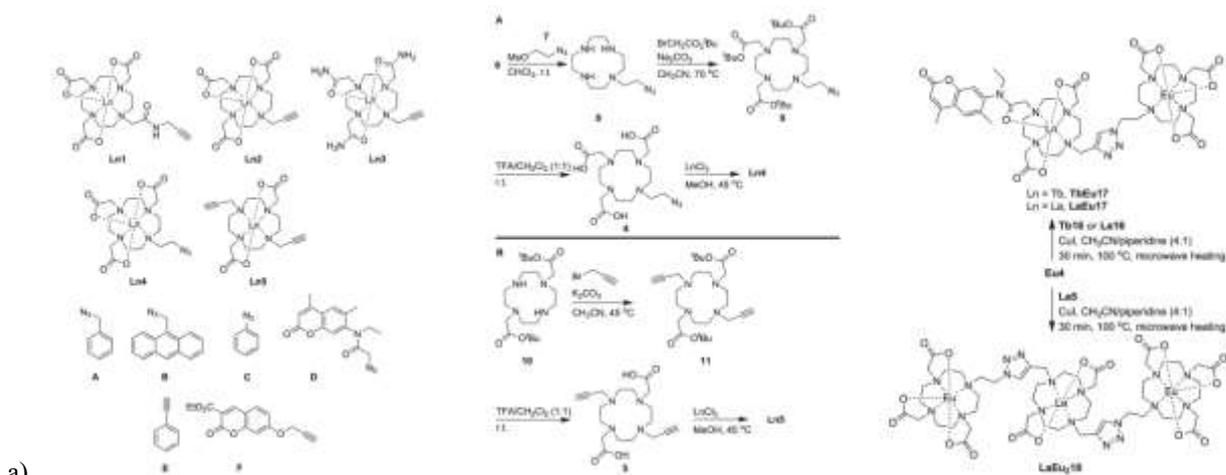


Рис. 22. а) Структурная формула лигандов и строение d-f хеликатов из [123] (I и II)  $Ga(CF_3SO_3)_3$ ,  $Ln(CF_3SO_3)_3/CH_3CN$ ,  $55^\circ C/36$  ч, б) структурные формулы и схема получения гетеробиметаллического соединения методом селективного замещения металла из [125] 1) избыток  $Ln_A^{3+}$ , 2) селективная деметаллизация, 3)  $Ln_B^{3+}$ , в) схема получения тримерного гетеробиметаллического фрагмента  $\{Tb-Yb-Tb\}$  из [126]

Наиболее универсальным является подход прямого объединения в рамках одной молекулы двух и более монометаллических соединений. В качестве способа объединения проще всего использовать клик-реакции, то есть реакции, проходящие количественно в мягких условиях, к примеру, реакцию азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемую медью(I), или CuAAC.



б)

Рис. 23. а) Схема получения би- и тримерных гетеробиметаллических молекул из [127], б) схема супрамолекулярной сборки фрагментов Ln(DOTA) с азидным и алкильными фрагментами в гетеробиметаллические кластеры разных размеров из [128]

В 2012 году Vorbas и соавторы [127] предложил использовать CuAAC для сборки гетеробиметаллических соединений на основе фрагментов Ln(DOTA). Были протестированы би- и тримерные сборки с участием молекул сенсibilизаторов. Полученные соединения продемонстрировали люминесценцию обоих металлов при возбуждении через молекулу сенсibilизатор (Рис. 23а).

В 2022 году Lin и соавторы [128] опубликовали работу, в которой предложили идею итеративного наращивания из ядра Ln(DOTA) с четырьмя азидными заместителями многоуровневых мицелл, где каждый предыдущий слой является основой для присоединения последующих. Это достигается тем, что к исходному ядру по реакции CuAAC пришивается фрагмент Ln(DOTA), который содержит 1 этилильную и 3 амидные группы. После пришивки амидные группы при необходимости замещаются на азидные, и

цикл повторяется с наращиванием следующего слоя. Полученные наночастицы разных комбинаций металлов продемонстрировали наличие обмена энергией между металлами, что было доказано по спектрам люминесценции, которые отличались от спектров смеси этих соединений при возбуждении при 290 нм (Рис. 23б).

Таким образом, можно заключить, что наиболее интересным и универсальным подходом к сборке гетеробиметаллических соединений является использование реакции CuAAC. Однако в литературе описаны только два примера подобной сборки, и в обоих используются комплексы лантанидов с DOTA-подобными лигандами. Это, очевидно, связано с тем, что только для них наблюдается достаточная стабильность и отсутствие диссоциации в растворе. Однако люминесцентные характеристики комплексов с такими лигандами априори невелики, поэтому важной задачей является адаптация подхода к комплексам других классов.

### 3. Постановка задачи

Создание новых эффективных материалов для эмиссионных слоёв OLED на основе комплексов лантанидов привлекает к себе повышенное внимание из-за теоретической возможности получения высокой чистоты света и гибкости устройств большой площади, полученных растворными методами [129–131]. Материалы эмиссионных слоёв OLED на основе различных комплексов иттербия демонстрируют тенденцию к увеличению яркости при достаточном квантовом выходе и низких временах жизни возбуждённого состояния лантанида. Дизайн материала направленный на получение ИК люминесцирующих комплексов лантанидов с основаниями Шиффа для применения в OLED является перспективной и актуальной задачей.

Функциональные материалы на основе гетеробиметаллических координационных соединений лантанидов перспективны для использования в качестве радиометрических термометров или ап-конвертеров при направленной супрамолекулярной сборке монометаллических фрагментов. В случае ап-конверсионных материалов опубликованных работ на текущий момент очень мало [132], что говорит об актуальности и перспективности данной задачи.

Основания Шиффа, а в частности ((E)-N-(2-((2-бензоилгидразино)метил)фенил)-4-метилбензолсульфонамид или 2-тозиламин-бензилиден-бензоил гидразон ( $H_2L$ ) и его производные, являются примером системы с широкими возможностями дизайна органического лиганда, который при этом слабо сказывается на координационном окружении катиона металла [22,44,46,133]. Получаемые с данным органическим соединением комплексы лантанидов имеют состав  $Ln(L)(HL)$ ,  $Ln(HL)_2X$  ( $X = Cl, NO_3$ ) или  $K[Ln(L)_2](Solv)$  ( $Solv = EtOH, H_2O, TGF$ ). В каждом комплексе присутствует два лиганда, каждый из которых координирован ионом лантанида через два атома азота (аминного и гидразонного фрагмента) и два атома кислорода ( $SO_2$ -фрагмента и гидразонного фрагмента), что не допускает в координационную сферу лантанида молекул-гасителей и обеспечивает высокие ИК люминесцентные характеристики. Полученные комплексы лантанидов были протестированы и показали перспективность в качестве эмиссионных слоёв OLED и в качестве люминесцентных термометров.

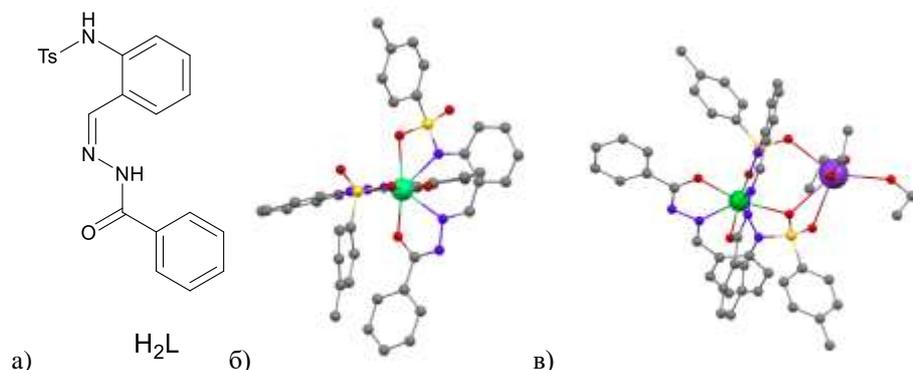


Рис. 24. а) Структурная формула лиганда  $H_2L$ , б) структура комплекса эрбия с лигандом  $H_2L$  состава  $Er(L)(HL)$  из [44], в) структура комплекса иттербия с лигандом  $H_2L$  состава  $K[Yb(L)_2](EtOH)_2$  из [133]

Дизайн новых соединений – кандидатов в функциональные материалы – на основе КС лантанидов с лигандами этого класса возможен тремя основными способами: изменением состава получаемого соединения –  $Ln(HL)_2X$  ( $X = Cl, NO_3$ ),  $Ln(L)(HL)$  или  $K[Ln(L)_2](Solv)$ , – варьированием катиона лантанида и введением заместителей в основание Шиффа с целью обеспечения требуемых для применения физико-химических и функциональных свойств. Среди основных подходов направленного синтеза были выбраны следующие: 1) улучшение растворимости и 2) повышение подвижности носителей заряда для применения в OLED, 3) получение температурно-зависимой люминесценции и 4) обеспечение чувствительности люминесценции к присутствию химических соединений. Кроме того, с учетом стабильности этого класса соединений относительно диссоциации их можно апробировать в качестве реагентов в реакции азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемого катионом меди(I). Это может стать еще одним способом направленного синтеза гетеробиметаллических координационных соединений.

В рамках данной работы был протестирован каждый из перечисленных подходов к получению кандидатов в материалы эмиссионных слоёв OLED и в материалы для люминесцентной термометрии и сенсорики.

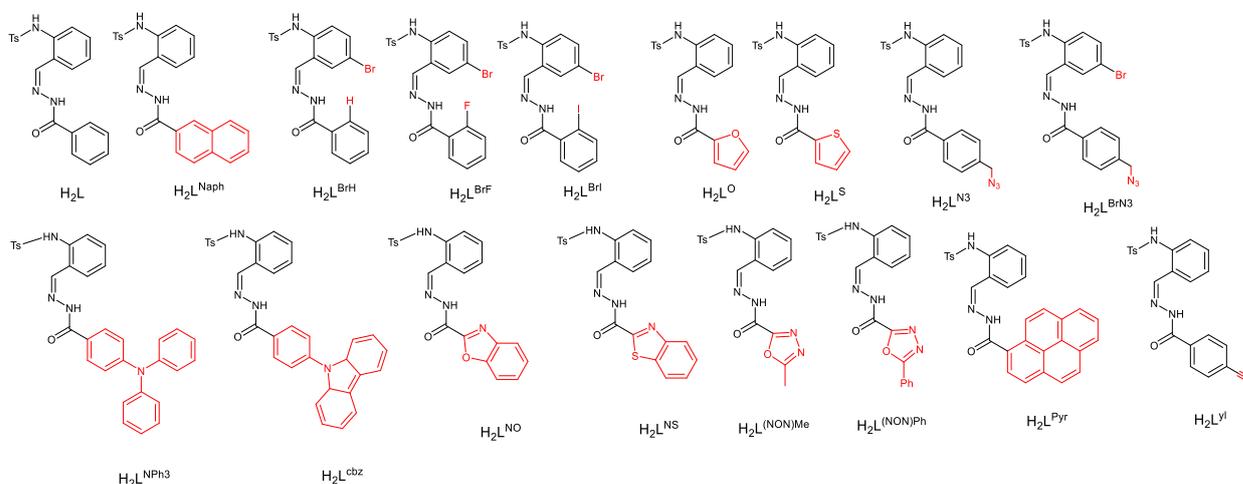


Рис. 25. Структурные формулы оснований Шиффа, рассмотренных в работе. Красным выделены заместители, отличающие новые лиганды от исходного соединения  $H_2L$

Для повышения растворимости предлагается протестировать подход введения галоген-заместителей, который был ранее апробирован на карбоксилатах лантанидов [134]. Галоген-заместитель создаёт дополнительный диполь, что облегчает сольватацию молекулы в полярных растворителях, к примеру, в ТГФ, который используется для нанесения тонких плёнок методом spin-coating. В качестве заместителей были выбраны бром-заместитель в четвёртое положение бензоильного фрагмента лиганда ( $H_2L^{Br}$ ) и фтор- $H_2L^{BrF}$  или йод-заместители  $H_2L^{BrI}$  в орто-положение бензилиденового фрагмента.

Для повышения подвижности носителей зарядов предлагается ввести сильно сопряжённые (нафтил-, антранил-, перенил-) заместители, а также электронодонорные или электроноакцепторные заместители, к примеру, карбазол или оксидазол, по аналогии с органическими транспортными материалами для OLED или полупроводников [135]. Так, были выбраны нафтил- ( $H_2L^{Naph}$ ) и пирен-заместитель ( $H_2L^{Pyr}$ ) в качестве сильносопряжённых заместителей, а также электроноизбыточные заместители трифениламин- ( $H_2L^{NPh3}$ ) и карбазол-  $H_2L^{cbz}$ , способных повысить дырочную подвижность. Также предлагается вводить электрон-дефицитные группы, к примеру, бензоксазол- ( $H_2L^{NO}$ ) и бензатиазол- ( $H_2L^{NS}$ ), метилоксодиазол- ( $H_2L^{NONMe}$ ) или фенилоксодиазол- ( $H_2L^{NONPh}$ ) для повышения дырочной подвижности в полученных КС.

Для получения возможности проведения клик-реакции с полученными комплексами предлагается ввести этинил- ( $H_2L^{y1}$ ) и азидометил-заместители ( $H_2L^{N3}$  и  $H_2L^{BrN3}$ ). Также азидо-замещённые лиганды будут использованы для получения комплексов с сенсорным откликом на сульфид-анионы за счёт селективного восстановления азидо-группы.

## 4. Экспериментальная часть

### 4.1 Реактивы

Все реактивы и химические вещества были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. В качестве прекурсоров для синтеза оснований Шиффа и комплексов лантанидов использовались:  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99,9%, Sigma Aldrich); трифениламин (99%, Sigma Aldrich), фенилкарбазол (99%, Sigma Aldrich), орто-фторбензойная кислота (99%, Sigma Aldrich), орто-йодбензойная кислота (99%, Sigma Aldrich), азиднатрия (99%, Sigma Aldrich), бензойная ( $\text{H}(\text{bz})$ , 99%, Sigma Aldrich), парабромбензойная ( $\text{H}(\text{pbbz})$ , 99%, Sigma Aldrich), пиренкарбоновая ( $\text{H}(\text{pyr})$ , 99%, Sigma Aldrich); метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , ч.д.а.), этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ч.), ТГФ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , х.ч.), гидроксид калия ( $\text{KOH}$ , ч.д.а.), водный раствор аммиака ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ч.д.а.),  $\text{D}_2\text{O}$  (>99.98%, Euriso-top),  $\text{CDCl}_3$  (>99.98%, SOLVEX-D),  $\text{DMCO-d}^6$  (>99.98%, SOLVEX-D),  $\text{THF-d}_4$  (>99.98%, SOLVEX-D) и др. качества не ниже х.ч.

### 4.2 Методы анализа и использованное оборудование

*Термогравиметрический анализ*<sup>i</sup> проводился на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) в интервале температур 20-1000 °С в атмосфере аргона, скорость нагрева 10 °/мин, навеска 2-5 мг. Состав образующейся при разложении образцов газовой фазы изучали при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия), совмещенного с термоанализатором NETZSCH STA 409 PC Luxx.

*ИК спектры*<sup>ii</sup> записывали на приборе PERKIN ELMER SpectrumOne FTIR и Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в режиме неполного внутреннего отражения, ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова.

*Рентгенофазовый анализ*<sup>iii</sup> (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брегга-Брентано с одномерным детектором LynxEye, с образцом, диспергированном на кремниевой вращающейся подложке, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , сканирование

---

<sup>i</sup> ТГА был проведён к.х.н., доц. Шаталовой (ФНМ МГУ) на базе оборудования «Программы развития МГУ».

<sup>ii</sup> ИК спектроскопия была проведена к.х.н., доц. Колесник И.В. (ФНМ МГУ) на базе оборудования «Программы развития МГУ».

<sup>iii</sup> РФА был проведён совместно с к.х.н. Головешкиным А.С. (ИНЭОС РАН).

$\theta/\theta$  с изменяющимися размерами щелей в диапазоне от  $4^\circ$  до  $65^\circ$   $2\theta$  шаг  $0.020^\circ$ . Порошкограммы были описаны с использованием программного обеспечения TOPAS 5 (алгоритм SVD-index [136]).

*Рентгеноструктурный анализ*<sup>iv</sup> (РСА) был проведён на дифрактометре Bruker D8 Quest, оснащённом зональным детектором Photon-III (графитовый монохроматор, беззазорное  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование), с использованием MoK $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) при 120 К. Для Et(Lyl)(HLyl) РСА был проведён на линии BL13-XALOC синхротрона ALBA ( $\lambda = 0.72931 \text{ \AA}$ ) при 100 К [140]. Структуры были расшифрованы прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов с использованием программных пакетов SHELXTL и OLEX2 [137–139]. Положения всех атомов, кроме атомов водорода при атомах углерода, были локализованы в разностном Фурье-синтезе по карте разностной электронной плотности. Атомы водорода при атомах углерода были помещены в геометрически рассчитанные положения, исходя из геометрии структуры и уточнены в рамках модели "наездника".

*Масс-спектры MALDI-TOF*<sup>v</sup> регистрировались на приборе Bruker Autoflex II (разрешение FWHM 18000), оснащённом азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм и времяпролетным масс-анализатором, работающим в режиме отражения. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Образцы были нанесены на полированную стальную подложку. Запись проводилась в режиме положительных или отрицательных спектров. Полученный спектр представлял собой сумму 50 измерений, полученных в разных точках образца. В качестве матриц использовались антрацен (Acros, 99%), 2,5-дигидроксибензойная кислота (ДНВ) (Acros, 99%) и -циано-4-гидроксикоричная кислота (НССА) (Acros, 99%).

*Спектры  $^1\text{H}$ , COSY ЯМР*<sup>vi</sup> и диффузионно-упорядоченного (DOSY) ЯМР были измерены для растворов DMSO- $d_6$  и CDCl $_3$  на спектрометре Bruker Avance 300 FT-ЯМР (частота  $^1\text{H}$  300.15 МГц) и спектрометре Bruker Ascend 400 (частота  $^1\text{H}$  400.1 МГц). Сигналы об остаточном растворителе использовались в качестве внутренних эталонов.

Эксперименты DOSY проводились с использованием программы Bruker ledbpgp2s pulse (2D светодиодный эксперимент с использованием биполярных градиентов). Длительность градиентного импульса  $\delta$  была оптимизирована и установлена равной 0.04 с. Задержка диффузии была установлена равной 50 мс. Для всех экспериментов градиенты

---

<sup>iv</sup> РСА был проведён к.х.н. Головешкиным А.С., д.х.н. Нелюбиной Ю.В. (ИНЭОС РАН) и Гончаренко В.Е. (ХФ МГУ)

<sup>v</sup> MALDI-TOF масс-спектрометрия была проведена к.х.н. Малошицкой О.А. (ХФ МГУ).

<sup>vi</sup> ЯМР спектроскопия была проведена к.х.н. Павловым А.А. и Сафиуллиной Э.С. (ИНЭОС РАН).

были выбраны линейно от  $0.68 \text{ Г}\cdot\text{см}^{-1}$  до  $32.35 \text{ Г}\cdot\text{см}^{-1}$  в 32 точках, а импульсы градиента были синусоидальными. Было получено восемь сканирований в 32 тысячах точек данных (время повторной обработки 3 секунды). Преобразование Фурье было применено к свободным индукционным затуханиям (FID) с помощью программного обеспечения Topspin (Bruker) и была применена процедура автоматической коррекции базовой линии. Для всех последовательностей импульсов амплитуда экспериментального сигнала ( $I$ ) ЯМР-резонанса определяется уравнением Стейскала-Таннера [144].

$$I = I_0 \exp\left(-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right)\right)$$

где  $I_0$  – опорная амплитуда (при нулевой силе градиента),  $D$  – коэффициент диффузии,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение наблюдаемого ядра,  $\tau$  – время между биполярными градиентными импульсами,  $g$  – сила градиента,  $\delta$  – длительность градиентного импульса и  $\Delta$  – время диффузии (самодиффузии).

*Измерения растворимости комплексов лантанидов.* Суспензия изучаемого соединения в соответствующем растворителе перемешивалась в течение нескольких часов при нагревании с обратным холодильником. После охлаждения и отделения осадка 2x2 мл прозрачного раствора помещалась в сосуд с известной массой, после чего растворитель упаривали досуха. Изменение массы сосуда соответствовало количеству растворенного продукта.

*Спектры поглощения* записывались в области 200-800 нм и 800-1100 нм с помощью спектрометров Perkin–Elmer Lambda 35 и Lambda 950 для определения максимума поглощения лиганда, для оценки величины коэффициента молярной экстинкции, чтобы рассчитать яркость люминесценции, а также для расчёта *излучательного времени жизни* люминесценции соединений иттербия, по упрощённой формуле из теории Джадда-Офелта:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \cdot \frac{8\pi c n^2 \nu^2 (2J + 1)}{N_A (2J' + 1)} \cdot \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

где  $c$  – скорость света (см/с),  $N_A$  – это число Авогадро,  $J$  и  $J'$  – квантовые числа основного и возбужденного состояния,  $\nu^2$  – барицентр перехода  $\left(\frac{\int \varepsilon(\nu) \cdot \nu d\nu}{\int \varepsilon(\nu) d\nu}\right)$ ,  $\varepsilon(\nu)$  – зависимость поглощения от волнового числа,  $n$  – показатель преломления,  $c$  – концентрация раствора вещества [11].

*Спектры фотолюминесценции*<sup>vii</sup> в видимом диапазоне были измерены на спектрофлуориметре Horiba FluoroMax Plus с использованием ксеноновой лампы с

---

<sup>vii</sup> Спектры фотолюминесценции были измерены автором. Некоторые измерения были проведены совместно с д.ф.-м.н. Лепневым Л.С. (ФИАН)

перестраиваемой длиной волны в качестве источника возбуждения, а также на многоканальном спектрометре S2000 (Ocean Optics) с азотным лазером ЛГИ-21 ( $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм) в качестве источника возбуждения. Все спектры люминесценции и возбуждения были сняты с поправкой на инструментальные функции. Спектры фотолюминесценции в ближнем ИК диапазоне (до 1100 нм) были измерены на ПЗС спектрометре Ocean Optics Maya 2000 Pro. Спектры фотолюминесценции в ИК диапазоне (800-1700 нм) были измерены на ПЗС спектрометре Optosky ATP8600.

Положения триплетных уровней лигандов определяли по спектрам низкотемпературной люминесценции соответствующих КС гадолиния, измеренным в порошке. В спектрах люминесценции при комнатной температуре обычно наблюдалась только полоса флуоресценции, отвечающая переходу  $S_1 \rightarrow S_0$ . В то же время при 77 К вместо или дополнительно к ней проявляется полоса фосфоресценции, отвечающая переходу  $T_1 \rightarrow S_0$ . Если в спектре порошка КС гадолиния проявлялись обе полосы, использовали времяразрешенную спектроскопию: при регистрации спектров с задержкой ( $\sim 1-10$  мкс) проявляется только долгоживущая фосфоресценция. Для определения энергии триплетного состояния проводили деконволюцию полосы фосфоресценции, после чего из длины волны максимума первой колебательной компоненты рассчитывали соответствующую энергию как  $E(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{nm})}$ .

Времена жизни возбужденного состояния<sup>viii</sup> в инфракрасном диапазоне были измерены с использованием импульсного азотного лазера ( $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм) в качестве источника возбуждения, монохроматором МДР-3, фильтром КС-19 и фотоумножителем ФЭУ-106.

Спектры фотолюминесценции в диапазоне температур от 77 К до 298 К<sup>ix</sup> и от 298 до 500 К были получены на мультисканальном спектрометре S2000 (Ocean Optics) с азотным лазером ЛГИ-21 ( $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм) в качестве источника возбуждения, используя сделанную вручную приставку для температурных измерений (Рис. 26).

---

<sup>viii</sup> Времена жизни возбужденного состояния были измерены автором совместно с д.ф.-м.н. Лепневым Л.С. (ФИАН)

<sup>ix</sup> Измерения при пониженной температуре (Т=77-298) были проведены автором совместно с д.ф.-м.н. Лепневым Л.С. (ФИАН)

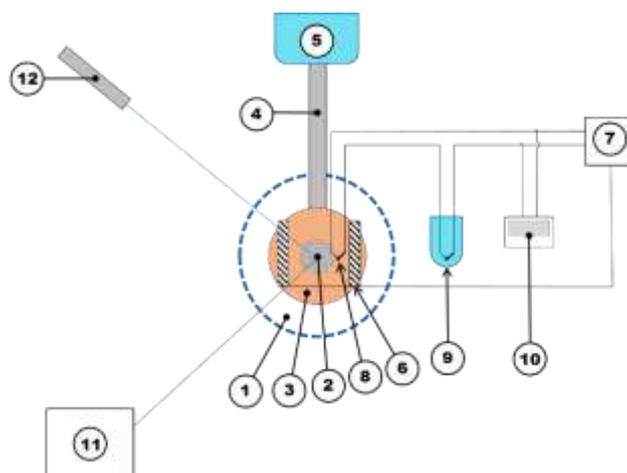


Рис. 26. Приставка для температурных измерений

В вакуумный азотный криостат КР-15М (1), на медный столик (3) помещался образец (2), который, с одной стороны, охлаждался хладопроводом из нержавеющей стали (4), соединенным с резервуаром с жидким азотом (5), а, с другой стороны, нагревался сделанной вручную печкой из константановой проволоки ( $d = 0.3$  мм) (6). Нагревание контролировалось высокопрецизионным температурным контроллером ВТР-3 (7), который выполнял расчеты основываясь на данных измерительной термопары (8) и опорной термопары (9), помещенной в жидкий азот. Напряжение на измерительной термопаре показывалось вольтметром V7-23 (10), которая пересчитывалась в температуру используя калибровочную шкалу. Спектры фотолюминесценции детектировались мультicanaльным спектрометром S2000 (Ocean Optics) (11) с азотным лазером ЛГИ-21 (12) ( $\lambda_{ex} = 337$  нм) в качестве источника возбуждения.

Для определения квантового выхода *PLQY* использовалась ксеноновая лампа 150 Вт от FluoroMax Plus с перестраиваемой длиной волны возбуждения в качестве источника возбуждения, детектор ocean Optics Maya 2000 Pro и РТИ К-sphere – интегрирующая сфера от Horiba Tobin Yvon с использованием абсолютного метода, предварительно градуированная в диапазоне 200-1100 нм с использованием электроизмерительной лампы накаливания широкого диапазона типа SIRSH. Образцы возбуждались при длине волны 380 нм.

Цитотоксичность<sup>x</sup> была измерена для растворов комплексов в ДМСО, которые добавлялись к культурам клеток в требуемой концентрации. Были использованы колоректальная карцинома человека НСТ116, немелкоклеточная карцинома легкого А549, аденокарцинома молочной железы МСF7 и диплоидная линия клеток человека WI-38, состоящая из фибробластов, которые были получены из европейской коллекции

<sup>x</sup>Измерения цитотоксичности проводили к.х.н. Е.А. Никитин и к.х.н. К.Ю. Власова (ХФ МГУ)

аутентифицированных клеточных культур (ЕСАСС; Солсбери, Великобритания). Клетки (НСТ116, МСF7, WI-38) выращивали в среде DMEM (Gibco™, Ирландия) и среде RPMI (A549) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (Gibco™, Бразилия). Клетки культивировали в инкубаторе при температуре 37°C в атмосфере увлажненного 5% CO<sub>2</sub> и подвергали субкультивированию 2 раза в неделю. Влияние исследуемых соединений на пролиферацию клеток оценивали с помощью обычного МТТ-анализа. Клетки высевали в 96-луночные планшеты для культивирования тканей («ТРР», Трасадинген, Швейцария) из расчета  $7 \times 10^3$  клеток на лунку в 100 мкл среды. После ночной инкубации при температуре 37°C клетки обрабатывали тестируемыми соединениями в диапазоне концентраций от 0 до 100 мкм. В качестве стандарта использовали цисплатин. После 72-часовой обработки раствор удаляли, и свежеразведенный МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолийбромид) (Sigma-Aldrich, St. Луис, США) раствор (100 мкл, 0,5 мг/мл клеточной среды) добавляли в лунки, и планшеты дополнительно инкубировали в течение 50 минут. Затем среду удаляли, а полученный формазан растворяли в 100 мкл ДМСО (Component Reactive, Москва, Россия). Количество живых клеток в каждой лунке оценивали путем измерения оптической плотности при 570 нм с помощью считывателя микропланшетов «Zenith 200 rt» (Biochrom, Кембридж, Великобритания). Каждый эксперимент повторяли три раза, и каждую концентрацию тестировали в трех повторах. Значения 50%-ной концентрации ингибирования (IC<sub>50</sub>) со стандартным отклонением были рассчитаны с использованием GraphPad Prism версии 5.03 для Windows.

## 4.3 Методики синтеза

### 4.3.1 Синтез оснований Шиффа

#### **Общая методика получения оснований Шиффа<sup>xi</sup>**

Гидразид соответствующей карбоновой кислоты (14.00 ммоль) был растворён в EtOH (60 мл) при нагревании. Затем к полученному раствору был добавлен раствор 2-(N-тозиламино)бензальдегида (14.00 ммоль) в EtOH (33 мл) и реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 3 часов. Полученная смесь была охлаждена на ледяной бане и выпавший в осадок сырой продукт был отфильтрован, промыт небольшим

---

<sup>xi</sup> В качестве одного из прекурсоров для синтеза оснований Шиффа был использован 2-тозиламин-бензальдегид, синтезированный и предоставленный к.х.н. Бурловым А.С. (ЮФУ, Ростов-на-Дону). Синтез оснований Шиффа проведён к.х.н. А.В. Медведько (ИОХ РАН), а также автором под руководством к.х.н. А.В. Медведько (ИОХ РАН).

количеством холодного EtOH, а затем высушен на воздухе. Чистота полученного соединения была проверена с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР.

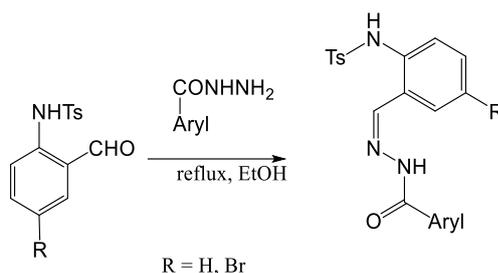


Рис. 27. Общая схема синтеза оснований Шиффа, производных 2-тозиламинбензильден арилоил гидразонов

В качестве прекурсоров для синтеза оснований Шиффа были использованы гидразиды соответствующих карбоновых кислот.

### Методика получения октадентатного основания Шиффа ( $\text{H}_4\text{Lclick}$ ) клик-реакцией

К смеси раствора  $\text{H}_2\text{LN3}$  (448 мг, 1 ммоль, 1 экв.) и  $\text{H}_2\text{Lyl}$  (417 мг, 1 ммоль, 1 экв.) в метаноле (50 мл) последовательно были добавлены раствор аскорбата натрия (4.3 мг, 0.02 ммоль, 0.02 экв.) в воде (0.5 мл) и раствор пентагидрата сульфата меди (II) (1.59 мг, 0.01 ммоль, 0.01 экв.) в воде (0.5 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение ночи при температуре  $50^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Полученный слегка желтоватый осадок был отфильтрован, промыт водой и метанолом, а затем высушен на ротационном испарителе. Получен порошок слегка желтого цвета. Выход: 95%.

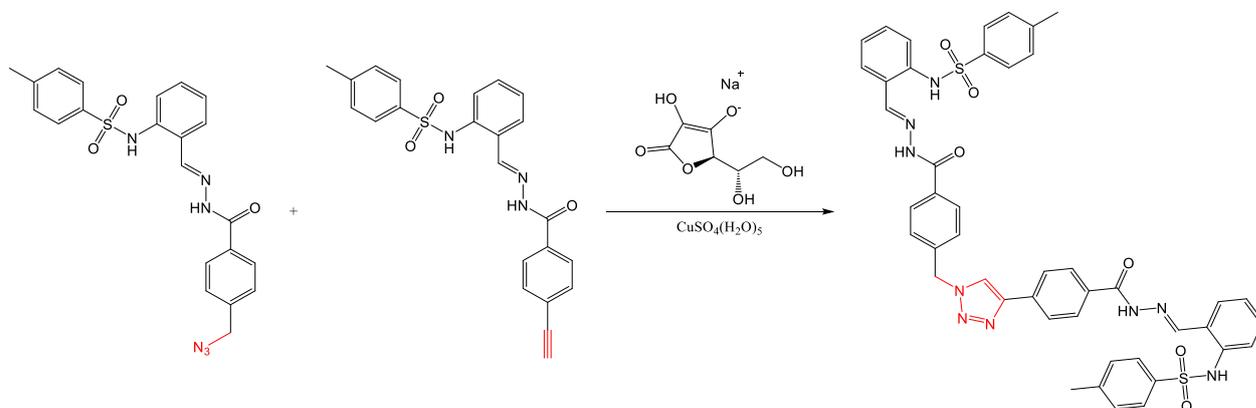


Рис. 28. Схема получения  $\text{H}_4\text{Lclick}$  клик-реакцией  $\text{H}_2\text{LN3}$  и  $\text{H}_2\text{Lyl}$

### 4.3.2 Синтез комплексов лантанидов

Общая методика синтеза комплексов лантанидов с основаниями Шиффа ( $\text{H}_2\text{LR}$ ).

**Синтез  $\text{Ln(L)(HL)}$ .** Свежеприготовленный гидроксид лантанида (1.0 экв. 0.167 ммоль) был добавлен к горячему раствору  $\text{H}_2\text{LR}$  (2 экв., 0.335 ммоль) в смеси этанол:ацетонитрил или ацетонитрил:ТГФ (30 мл, 2:1). Смесь грелась при перемешивании в течение 24 ч, и растворитель был упарен наполовину. Жёлтый осадок  $\text{Ln(L)(HL)}$  был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен на воздухе. Выход: 70-90%.

**Синтез Ln(L1)(HL2)** проводился аналогичным образом из смеси H<sub>2</sub>LR<sub>1</sub> и H<sub>2</sub>LR<sub>2</sub>.

**Синтез K[Ln(L)<sub>2</sub>](Solv)<sub>n</sub>**. К суспензии Ln(L)(HL) (1,02 экв., 0.075 ммоль) в этаноле или ТГФ (4 мл) был добавлен предварительно оттитрованный 40.7 мМ раствор KOH (1 экв). Небольшой избыток нерастворённого Ln(L)(HL) был отфильтрован и желтый раствор был выпарен досуха. Перекристаллизация была проведена из раствора этанол:вода в соотношении 1:1. Выход: 50-70%.

**Синтез K[Ln(L1)(L2)](Solv)<sub>n</sub>** проводился аналогичным образом при использовании в качестве прекурсора Ln(L1)(HL2).

**Синтез Ln<sub>2</sub>(HLclick)<sub>2</sub>(Solv)**. Свежеприготовленный гидроксид лантанида (1.0 экв., 0.087 ммоль) был добавлен к горячему раствору H<sub>4</sub>Lclick (1 экв., 0.087 ммоль) в ТГФ (100 мл). Смесь грелась при перемешивании в течение 48 ч, и растворитель был упарен наполовину. Осадок Ln<sub>2</sub>(HLclick)<sub>2</sub>(Solv) был отфильтрован и высушен на воздухе. Выход: 80%.

**Монокристаллы оснований Шиффа и КС лантанидов** были получены методом диффузии слоёв растворителей ТГФ и н-гексан. В 3-5 мл флакон с пробкой помещался 1 мл насыщенного раствора. На слой тяжёлого растворителя ТГФ по стенке приливался 2-4 мл второго, менее полярного растворителя, к примеру, н-гексана, который однако мог смешиваться с ТГФ. Получаемую двуслойную жидкость оставляли на 1 сутки для смешения в плотно закрытом флаконе. После полной взаимной диффузии слоёв, флакон приоткрывался для медленного испарения растворителя.

### 4.3.3 Синтез гетерометаллических комплексов лантанидов

#### Получение конъюгатов {Ln1-Ln2}<sup>xii</sup>

К раствору комплексов лантанидов (1 экв, 0.02 ммоль каждый) в метаноле (40 мл) последовательно был добавлен раствор аскорбата натрия (0.02 экв, 1 мг) в воде (0.1 мл) и раствор CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.01 экв, 0,4 мг) в воде (0.1 мл). Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 3 дней в атмосфере аргона. Полученная суспензия была упарена досуха, а затем промыта водой (3×1 мл) и метанолом (2×1 мл) путем центрифугирования во флаконе объемом 1.5 мл. Полученный порошок был высушен при пониженном давлении. Выход: 60%, желтого порошка.

---

<sup>xii</sup> Клик-реакция проведена автором под руководством к.х.н. А.В. Медведько (ИОХ РАН)

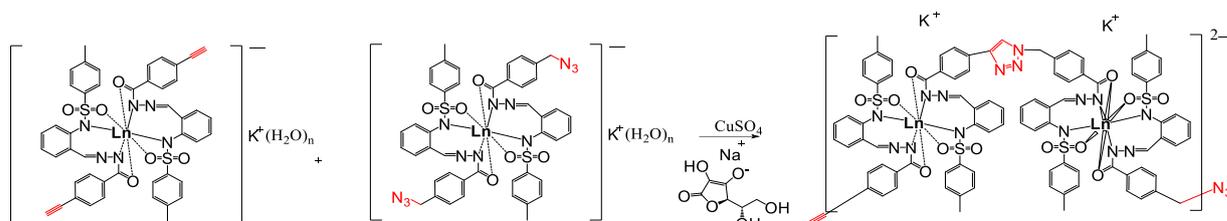


Рис. 29. Схема синтеза конъюгатов  $\{Ln-Ln\}$  из  $K[Ln(LX)_2](H_2O)_n$  ( $Ln = Nd, Er, Yb, Lu$ ;  $LX = LN3$  и  $Ly1$ )

#### 4.3.4 Получение OLED устройств<sup>xiii</sup>

В качестве анода было использовано предварительно нанесенное покрытие из оксида индия и олова с сопротивлением 15 Ом на квадратный дюйм на стеклянных подложках (Lumtec Corp.). Подложки последовательно были промыты в ультразвуковой ванне раствором NaOH (30 мин), дистиллированной водой (10 мин) и 2-пропанолом (10 мин), а затем были высушены под струей  $N_2$ . Следом была проведена 30-минутная УФ-обработка для удаления остаточных органических примесей.

Все процессы нанесения покрытия методом spin-coating были проведены в условиях обычной атмосферы. Слой PEDOT:PSS (поли (3,4-этилендиокситиофен):поли (стиролсульфонат), Lumtec Corp.) толщиной 50 нм был нанесён путем выливания 300 мкл раствора на подложку с последующим её вращением в течение 1 минуты при 2000 оборотах в минуту. Полученная пленка была высушена при температуре 120°C в течение 30 минут. Слой poly-TPD или PVC (Ossila) толщиной 20 нм, предназначенный для дырочного транспорта, был нанесён методом spin-coating из хлорбензола (концентрация 5 г/л) при вращении со скоростью 2000 оборотов в минуту в течение 1 минуты, а затем был высушен при 120°C в течение 20 минут.

Наконец, эмиссионный слой толщиной 30 нм был нанесен методом spin-coating из ТГФ (с = 5 г/л) при 1000-2000 оборотах в минуту в течение 1 минуты.

После нанесения эмиссионного слоя, подложки были перенесены в аргоновый перчаточный бокс, где были высушены при температуре 120°C в течение 20 минут. Электронотранспортный и дырочноблокирующий слой OXD-7 (Ossila) толщиной ~15 нм (Univex-300, LeybordHeraeus) был нанесён методом термического испарения в глубоком вакууме, после чего аналогичным методом был нанесён слой LiF толщиной ~1 нм и слой алюминия толщиной >100 нм в качестве катода при давлении ниже  $10^{-5}$  мбар. Толщина слоев контролировалась с помощью кварцевого микробалансного резонатора.

<sup>xiii</sup> Получение OLED устройств и их характеристика были осуществлены в сотрудничестве с к.ф.-м.н. Ващенко А.А. (ФИАН) и к.ф.-м.н. Лыпенко А.Е. (ИФХЭ РАН)

Измерения характеристик OLED-устройств были проведены в аргоновом перчаточном боксе. Спектры электролюминесценции были получены с помощью ПЗС-спектрометра Ocean Optics Maya 2000 Pro, чувствительного в диапазоне 200-1100 нм. Вольт-амперные кривые были измерены с помощью двух цифровых мультиметров DT 838. Эффективность ИК излучения была рассчитана как отношение измеренной мощности испускания к потребляемой электрической мощности.

## 5. Обсуждение результатов

Дизайн координационных соединений лантанидов с основаниями Шиффа в данной работе был осуществлён с использованием следующих основных подходов: 1) варьирование катиона лантанида, 2) варьирование состава КС – Ln(L)(HL) или K[Ln(L)<sub>2</sub>](Solv), 3) варьирование заместителей в основании Шиффа, а также 4) получение конъюгатов монометаллических КС.

В данном разделе будет обсуждены особенности синтеза КС лантанидов с лигандами выбранного класса, влияние каждого из предложенных подходов на функциональные и физико-химические свойства получаемых соединений, а также конкретные направления дизайна люминесцентных материалов для OLED и люминесцентной термометрии.

### 5.1 Получение оснований Шиффа

Основания Шиффа были получены конденсацией соответствующего 2-тозиламин-бензальдегида и гидразида карбоновой кислоты (Рис. 27).

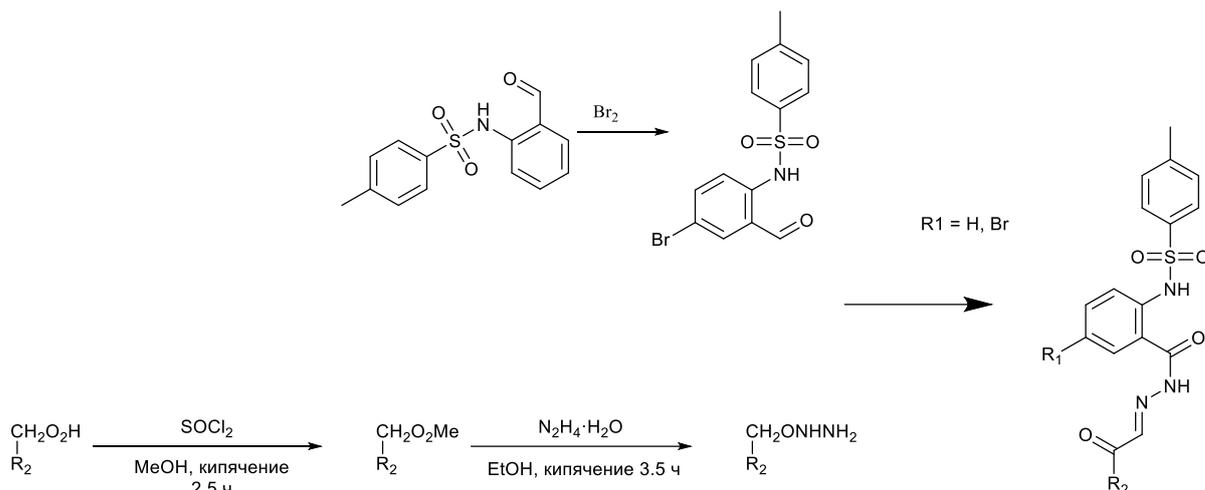


Рис. 30. Общая схема синтеза оснований Шиффа

Состав полученных оснований Шиффа был подтверждён ЯМР спектроскопией и масс-спектроскопией высокого разрешения. Пример соотношения сигналов протонов в спектре <sup>1</sup>H ЯМР приведен ниже.

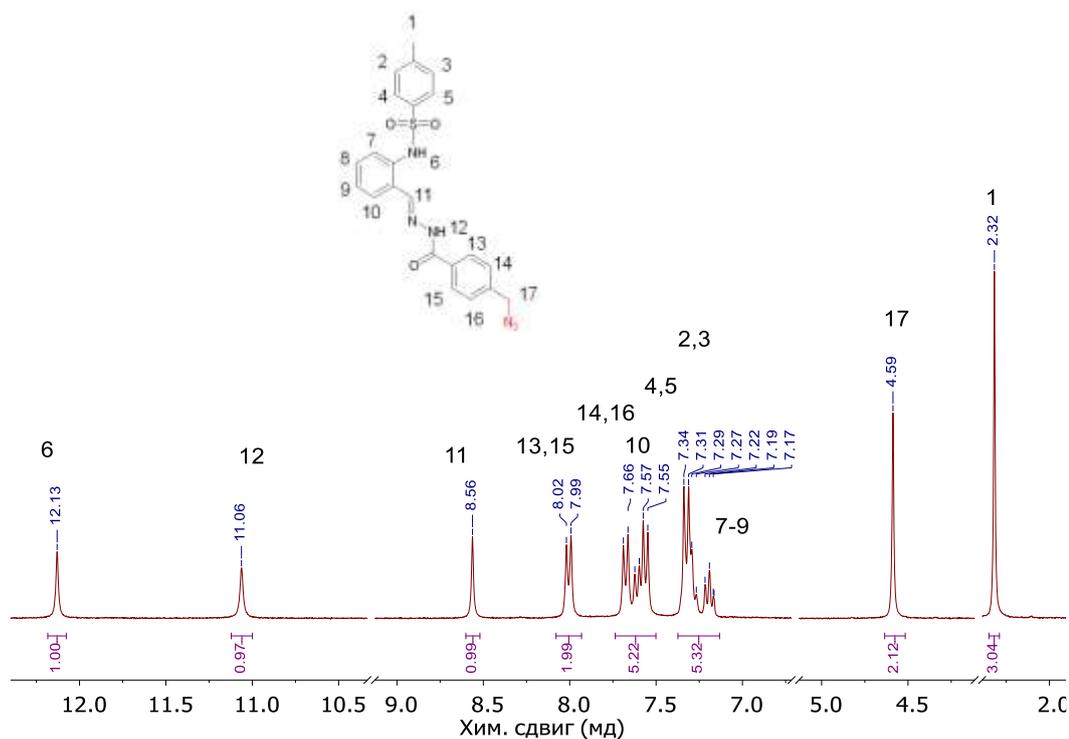


Рис. 31.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр (300 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) для  $\text{H}_2\text{LN}_3$ . Номера протонов соответствуют подписанным сигналам в спектре

В спектре наблюдаются кислые амидные протоны (6, 12), которые при образовании комплекса, а, следовательно, депротонировании, исчезают. Далее в диапазоне 8.6-7 мд наблюдается группа сигналов ароматических протонов (2-6, 7-10, 13-16). В области сильного поля наблюдаются сигналы  $\text{CH}_2$ -группы азидометильной группы (17) на 4.6 мд и сигналы метильной группы тозилного фрагмента (1) на 2.32 мд.

Для полученных оснований Шиффа удалось методом испарения маточного раствора вырастить монокристаллы достаточного для рентгеноструктурного анализа качества. Всего в сотрудничестве с к.х.н. Головешкиным А.С. (ИНЭОС РАН) удалось установить 10 новых структур оснований Шиффа (для лигандов  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{H}_2\text{LPyr}$ ,  $\text{H}_2\text{LNPh}_3$  (2 формы),  $\text{H}_2\text{LO}$ ,  $\text{H}_2\text{LS}$ ,  $\text{H}_2\text{LN}_3$  (2 формы),  $\text{H}_2\text{Lyl}$ ,  $\text{H}_2\text{LBrI}$ ). При этом для некоторых соединений наблюдались несколько разных структурных модификаций, в зависимости от растворителя, из которого были получены монокристаллы.

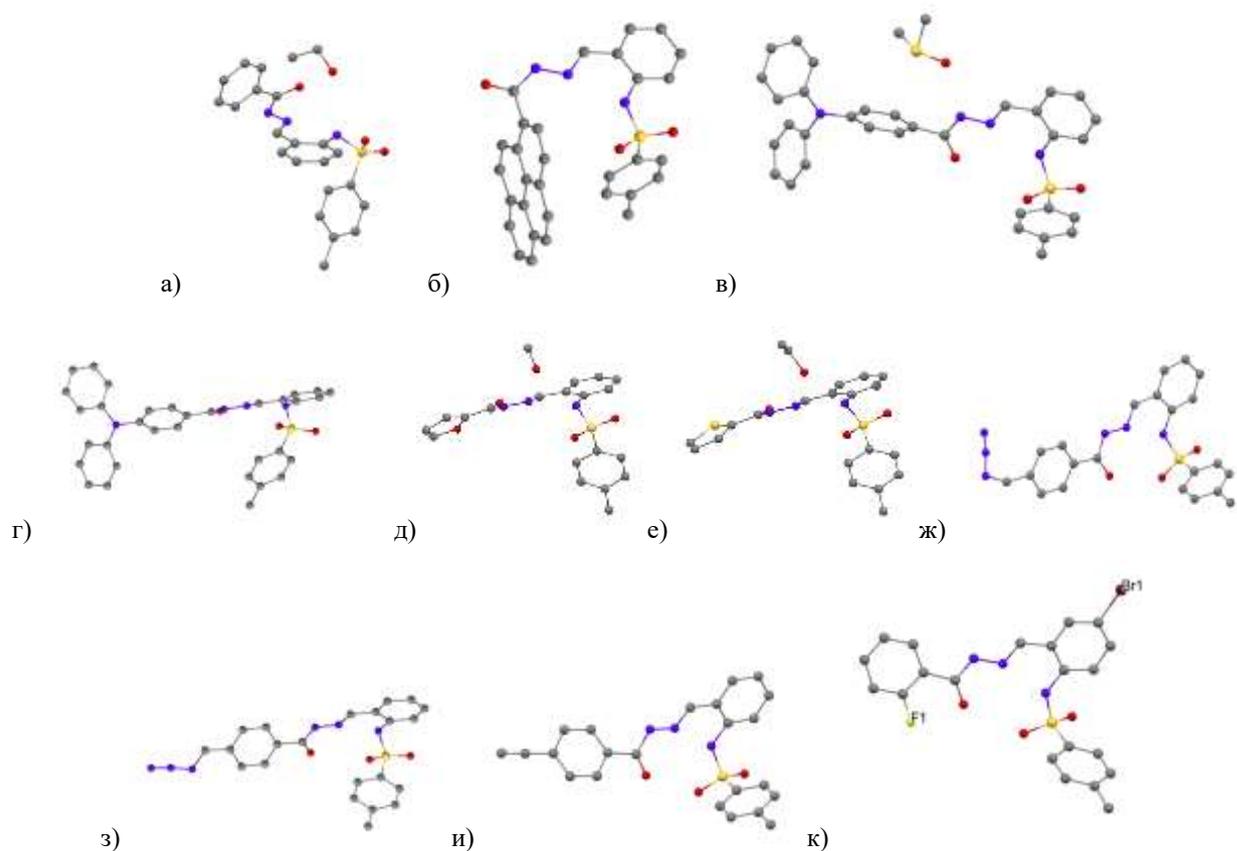


Рис. 32. Фрагменты структур оснований Шиффа: а)  $H_2L(EtOH)$ , б)  $H_2LPyr$ , в)  $H_2LNPh_3(CH_3C(O)CH_3)$ , г)  $H_2LNPh_3$ , д)  $H_2LO(MeOH)$ , е)  $H_2LS(EtOH)$ , ж)  $H_2LN3-a$ , з)  $H_2LN3-b$ , и)  $H_2Lyl$ , к)  $H_2LBrF$ . Атомы водорода убраны для облегчения восприятия рисунка. Обозначение атомов в структуре: серый – углерод, красный – кислород, синий – азот, жёлтый – сера, салатовый – фтор, темно-коричневый – бром

Интересно отметить, что во всех полученных структурах наблюдается только транс-изомерия относительно двойной связи  $-C=N-NH-$  гидразидного фрагмента.

## 5.2 Общая методика синтеза и характеристики КС лантанидов с основаниями Шиффа

Комплексы лантанидов с основаниями Шиффа состава  $Ln(LX)(HLX)$  и  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  в данной работе были получены с разными лигандами по схожим методикам, поэтому сначала в данном разделе будет обсуждена общая методика синтеза и анализа состава координационных соединений, а затем в разделах, посвящённых конкретным соединениям, будут указаны особенности синтеза в каждом конкретном случае.

### 5.2.1 Синтез и установление состава Ln(LX)(HLX)

Синтез комплексов лантанидов состава Ln(LX)(HLX) был осуществлён по гидроксидной методике взаимодействием свежееосаждённого гидроксида лантанида (полученного фильтрованием или центрифугированием осадка после взаимодействия растворимой соли лантанида (хлорида или нитрата) с водным раствором аммиака) с раствором или суспензией лиганда в этаноле, ацетонитриле, ТГФ или метаноле:



Выбор растворителя был осуществлён в зависимости от растворимости исходного основания Шиффа и целевого комплекса, что также определяло проведение реакции в избытке или недостатке растворимого лиганда. Так, если образующийся комплекс демонстрировал высокую растворимость, синтез проводили в недостатке растворимого лиганда. В этом случае после установления равновесия в растворе оставался только растворённый продукт (LX)(HLX), а избыток Ln(OH)<sub>3</sub> был отделён фильтрованием. В случае низкой растворимости комплекса синтез был осуществлён в избытке лиганда, а целевой продукт образовывался в виде осадка, который был отфильтрован от избытка раствора лиганда и промыт соответствующим растворителем.

В большинстве случаев растворимость комплексов состава Ln(LX)(HLX) в органических растворителях низкая (ниже 5 г/л), что зачастую не позволяет получить их монокристаллы и использовать их в качестве эмиссионного слоя OLED. Однако, для некоторых из полученных соединений удалось вырастить монокристаллы методом диффузии растворов [145].

Рентгеноструктурный анализ полученных соединений показал, что кристаллическая структура представляет собой упаковку моноядерных фрагментов [Ln(LX)<sub>2</sub>]. Центральный катион лантанида окружён двумя расположенными почти перпендикулярно друг другу лигандами, тозилные фрагменты которых лежат вне плоскости остальной части основания Шиффа. Координация лантанидом происходит за счёт атома кислорода SO<sub>2</sub>-группы, атома азота amino-группы, атома азота гидразидной группы и атома кислорода альдегидной группы. Таким образом координационное окружение лантанида плотно заполнено двумя плоскими, но почти перпендикулярными друг другу группами атомов, не допуская в координационную сферу молекулы растворителя, которые могут присутствовать в кристалле соединения Ln(LX)(HLX) в редких случаях. В этих структурах молекулы сольватного растворителя находятся в полостях и не взаимодействуют с катионом лантанида.

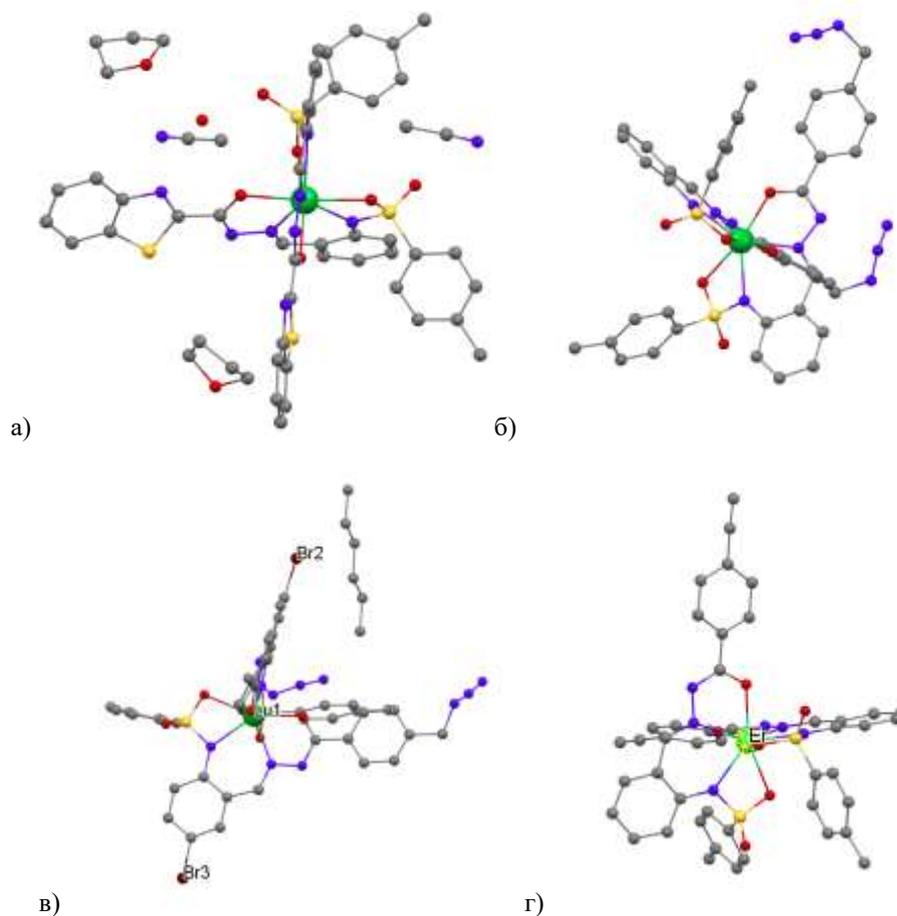


Рис. 33. Фрагменты структур комплексов: а)  $\text{Yb}(\text{LNS})(\text{HLNS})(\text{TGF})(\text{ACN})$ , б)  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$ , в)  $\text{Lu}(\text{LBrN3})(\text{HLBrN3})(\text{n-гексан})$ , г)  $\text{Er}(\text{Lyl})(\text{Lyl})$ . Обозначение атомов в структуре: серый – углерод, красный – кислород, синий – азот, жёлтый – сера, салатовый – фтор, темно-коричневый – бром, оттенки зелёного – лантаниды

Состав порошков полученных комплексов был установлен по совокупности методов рентгенофазового, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

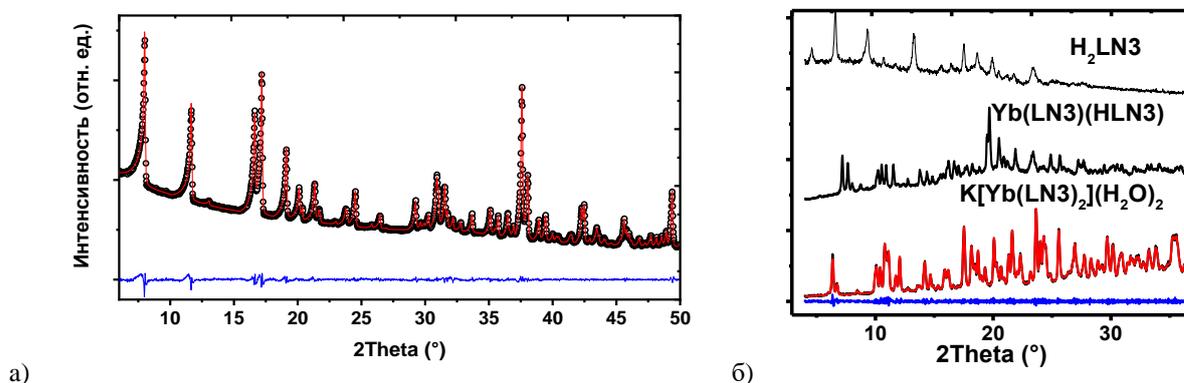


Рис. 34. а) Описание экспериментальной дифрактограммы  $\text{Eu}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$  программным обеспечением TOPAS 5. Чёрное – экспериментальные данные, красное – описание на основе найденных алгоритмом SVD-index параметров ячейки методом Паули, синим – разность теоретических и экспериментальных данных. б) Сравнение дифрактограмм  $\text{H}_2\text{LN3}$ - $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$ - $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{Solv})$

Большинство из полученных соединений состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  достаточно кристалличны, поэтому в большинстве случаев удавалось проиндексировать дифрактограммы полученных комплексов алгоритмом SVD-index [136] программного обеспечения TOPAS5.

Табл. 4. Параметры элементарной ячейки для  $\text{Eu}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$  и  $\text{Eu}(\text{LBrI})(\text{HLBrI})$ , подобранные алгоритмом SVD-index [136].

Параметры ячейки	$\text{Eu}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$	$\text{Eu}(\text{LBrI})(\text{HLBrI})$
Пространственная группа	P-1	P-1
a (Å)	9.898(6)	10.904(9)
b (Å)	13.28(13)	23.07(2)
c (Å)	18.44(14)	26.97(2)
$\alpha$ (°)	102.09(7)	111.98(2)
$\beta$ (°)	72.66(5)	103.67(2)
$\gamma$ (°)	85.46(6)	83.74(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2234(3)	6112(8)

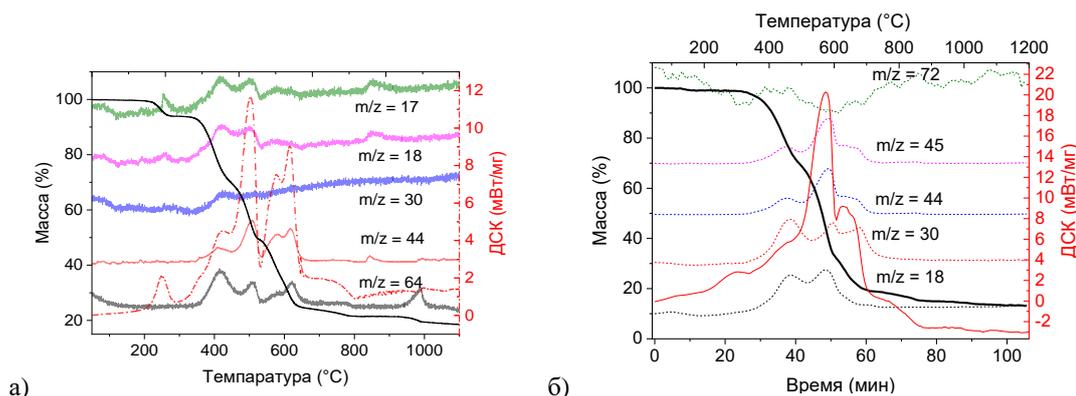


Рис. 35. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией выделяющихся газов для а)  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$ , б)  $\text{Er}(\text{Lyl})(\text{HLyl})(\text{H}_2\text{O})$

Термический анализ с масс-спектрометрией выделяющихся газов позволяет установить границу термической устойчивости комплексов и определить сольватный состав.

Было показано, что в составе большинства соединений состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  отсутствуют молекулы координированного растворителя. Об этом говорит отсутствие потери массы при нагреве в диапазоне до 300°C (до разложения органического лиганда) и отсутствие сигналов соответствующих ионных токов. В случаях комплексов, содержащих азидо-группу, наблюдается уменьшение массы образца, связанное с ее разложением. В исключительных случаях, к примеру, для  $\text{Er}(\text{Lyl})(\text{HLyl})(\text{H}_2\text{O})$ , на кривой ТГА наблюдается потеря массы до 200°C и присутствие сигнала ионного тока 18 m/z, что говорит о присутствии молекул растворителя. Однако анализ данных монокристаллической

рентгеновской дифракции позволяет предположить, что данные молекулы находятся в полостях и не взаимодействуют с катионом лантанида.

Табл. 5. Анализ процессов разложения при термическом анализе соединений Ln(LX)(HLX) (LX = LN<sub>3</sub>, LBrN<sub>3</sub>, Lyl).

#	Температурный диапазон (T <sub>max</sub> ), °C	Процесс	M(остатка), % расч.	M(остатка), % эксп.
Yb(LN <sub>3</sub> )(HLN <sub>3</sub> ) (M = 1067 г/моль)				
1	223-301	– 2N <sub>3</sub> or – 2(CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> )	92.3 или 89.7	93.6
2	301-651	→ Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> или → Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub>	29.8 или 24.7	24.7
3	651-1086	Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub> или Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub>	18.6	18.7
Yb(LBrN <sub>3</sub> )(HLBrN <sub>3</sub> ) (M = 1223 г/моль)				
1	196-344	– 2N <sub>3</sub> или – 2(CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> )	93.3 или 91.0	93.5
2	344-638	→ Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> или → Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub>	24.0 или 21.6	25.4
3	638-1092	Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub> или Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub>	16.7	16.8
Yb(Lyl)(HLyl) (M = 1005 г/моль)				
1	357-511	→ Yb(Ts) <sub>2</sub> -2Me	48.3	47.5
2	511-631	→ Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> или → Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub>	31.6 или 26.3	29.8
3	631-1194	Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub> или Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub>	19.7	23.3
Er(Lyl)(HLyl)(H <sub>2</sub> O) (M = 1015 г/моль)				
1	60-280	– H <sub>2</sub> O	98.2	98.7
2	280-640	→ Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> или → Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub>	30.5 или 25.2	19.5
3	640-1100	Yb(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub> или Yb(CO <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub> → YbO <sub>1.5</sub>	18.7	13.3

MALDI-TOF масс-спектрометрия однозначно показывает присутствие в полученном порошке целевых соединений, поскольку наблюдается не только сигнал при соответствующем m/z, но и характерное для соответствующего лантанида изотопное распределение.

ИК спектроскопия позволяет делать выводы как о присутствии молекул растворителя, так и показывать особенности координации по сдвигу, расщеплению и/или уширению сигналов поглощения отдельных групп при сравнении спектров исходного основания Шиффа и полученного комплекса. Для наибольшей наглядности анализ ИК спектров был проведён в ряду «основание Шиффа – Ln(LX)(HLX) – K[Ln(LX)<sub>2</sub>](Solv)», поскольку это позволяет проследить тенденцию с опорой на структурные данные и данные о составе. Поэтому обсуждение ИК спектров будет в следующем разделе.

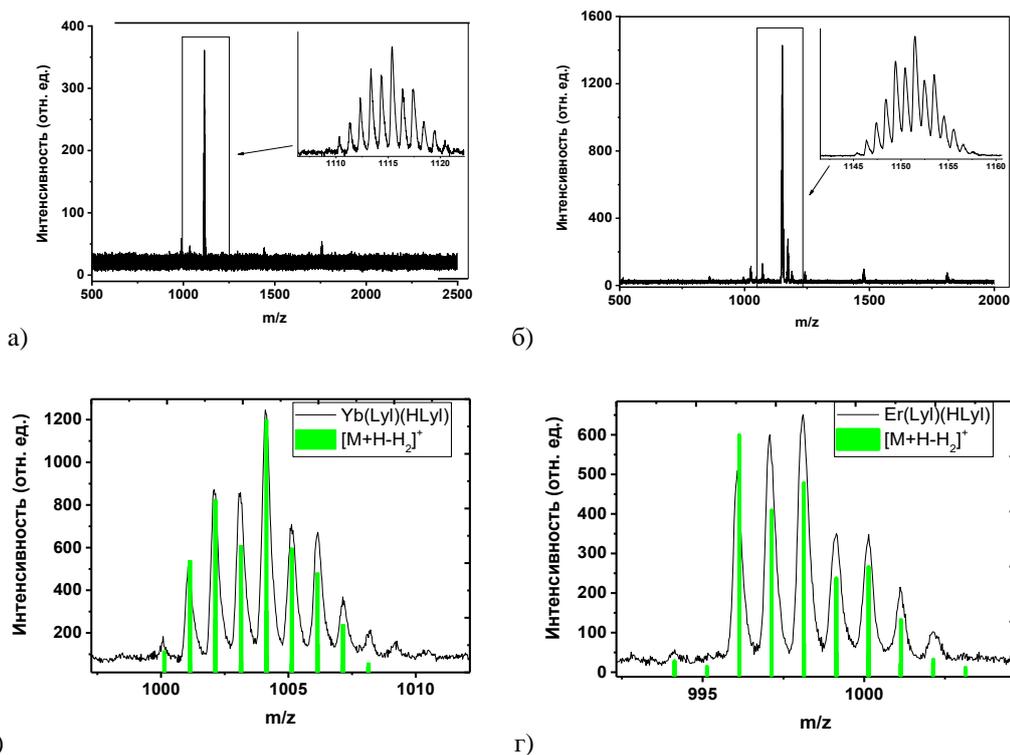
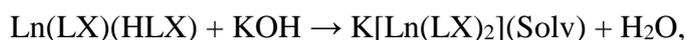


Рис. 36. MALDI-TOF масс-спектры (черные) и теоретические изотопные распределения (зелёные) для а) Yb(LBrH)(HLBrH), б) Yb(LBrF)(HLBrF), в) Yb(LN3)(HLN3), г) Er(Lyl)(HLyl)

### 5.2.2 Синтез и установление состава $K[Ln(LX)_2](Solv)$

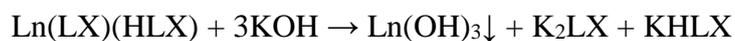
Синтез комплексов лантанидов состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  был осуществлён добавлением одного эквивалента раствора KOH в спирте (40 мМ) по каплям к бледно-жёлтой суспензии небольшого избытка (2-5 масс%)  $Ln(LX)(HLX)$  в небольшом количестве этанола, ацетонитрила, ТГФ или метанола:



где Ln = Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu, Solv = H<sub>2</sub>O, ТГФ, EtOH, MeOH, н-гексан. (3)

При добавлении раствора щёлочи реакционная смесь светлела за счёт растворения  $Ln(LX)(HLX)$  и образования намного более растворимого  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ . Образующийся жёлтый раствор был отфильтрован от нерастворённого исходного комплекса и упарен на часовом стекле. Образовавшаяся ярко-жёлтая плёнка на поверхности стекла оказалась прозрачной, а полученный из неё порошок оказался рентгеноаморфным. Для кристаллизации полученного соединения было проведено упаривание с добавлением 0.1-0.3 объема воды и перемешиванием в течение 10-20 минут. При выпаривании смеси наблюдалось испарение легколетучего растворителя, повышение концентрации воды, в которой  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  растворим значительно хуже, и, следовательно, выпадение более кристаллического осадка.

Особенностью синтеза является деградация раствора КОН на воздухе, из-за чего необходимо непосредственно перед синтезом определять концентрацию щёлочи титрованием раствором щавелевой кислоты с фенолфталеином в качестве индикатора. При этом быстрое добавление раствора щёлочи может привести к локальному избытку и критическому повышению рН, из-за чего может выпасть нерастворимый осадок гидроксида лантанида:



Образующаяся калиевая соль лиганда обладает высокой растворимостью и ярким жёлтым цветом, что может ввести в заблуждение о получении целевого  $\text{K}[\text{Ln(LX)}_2](\text{Solv})$ , который тоже обладает жёлтым цветом, однако, для комплексов ИК излучающих лантанидов, к примеру, иттербия, качественным сигналом о неправильном ходе синтеза является наличие синей люминесценции лиганда, в то время как у комплексов  $\text{K}[\text{Ln(LX)}_2](\text{Solv})$  она отсутствует или выражена крайне слабо.

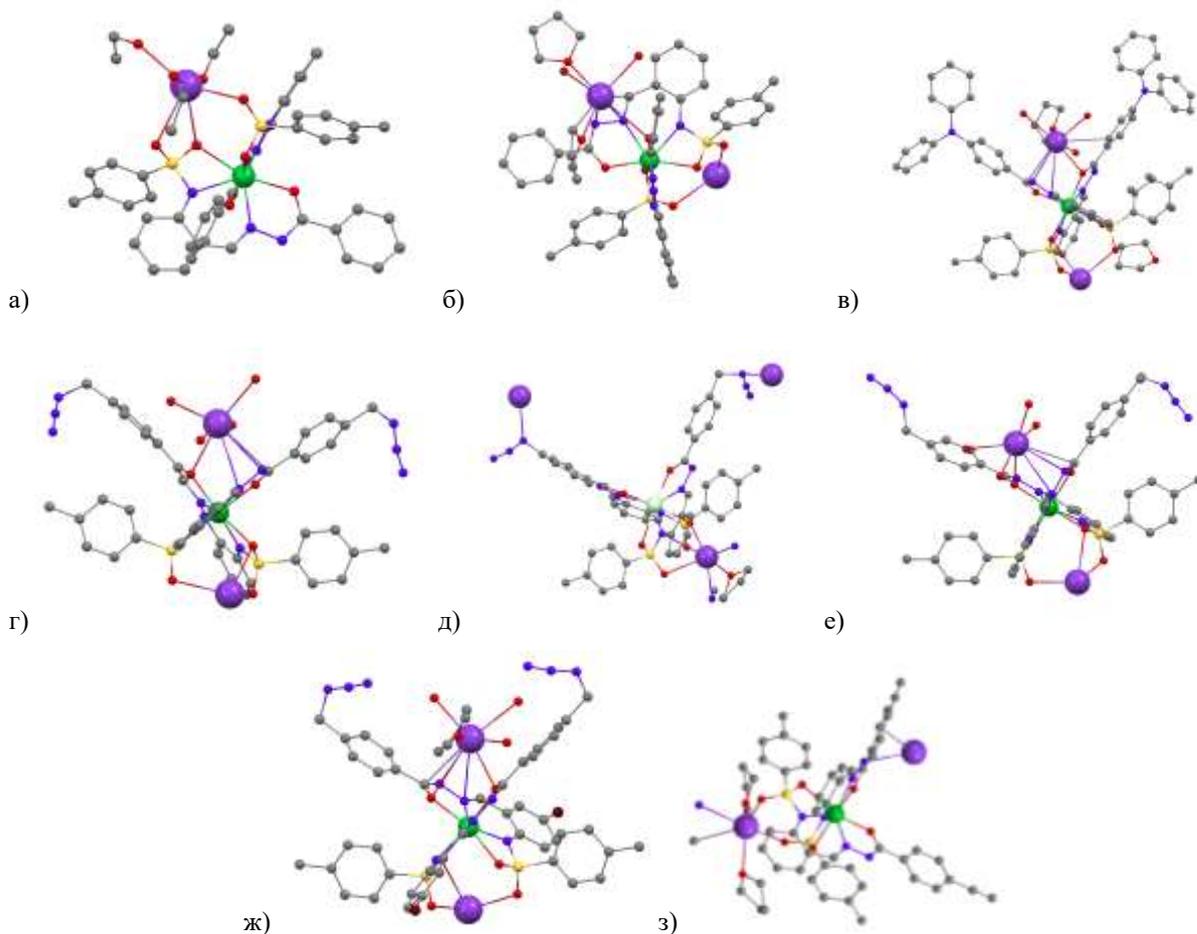


Рис. 37. Фрагменты структур соединений: а)  $\text{K}[\text{Yb(L)}_2](\text{EgtOH})_2$ , б)  $\text{K}[\text{Yb(L)}_2](\text{TГФ})_2$ , в)  $\text{K}[\text{Yb(LNPh3)}_2](\text{H}_2\text{O})_2$ , г)  $\text{K}[\text{Lu(LN3)}_2](\text{H}_2\text{O})$ , д)  $\text{K}[\text{Nd(LN3)}_2](\text{TГФ})$ , е)  $\text{K}[\text{Yb(LN3)}_2](\text{H}_2\text{O})$ , ж)  $\text{K}[\text{Yb(LBrN3)}_2](\text{TГФ})$ , з)  $\text{K}[\text{Lu(Ly1)}_2](\text{TГФ})_2$ . Обозначение атомов в структуре: серый – углерод, красный – кислород, синий – азот, жёлтый – сера, салатовый – фтор, темно-коричневый – бром, фиолетовый – калий, оттенки зелёного – лантаниды

Для очистки от примеси образовавшейся калиевой соли основания Шиффа необходимо осуществить перекристаллизацию из полярного растворителя (этанол, ацетон), поскольку  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  растворим слабее  $K_2LX/KHLX$  или, в случае малого количества примеси, промыть полученный порошок на фильтре небольшим количеством этанола или ацетона. При этом значительно снизится выход продукта, поскольку  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  обладает высокой растворимостью даже в EtOH.

Поскольку соединения состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  демонстрируют значительную растворимость в полярных растворителях, для 8 из полученных соединений удалось методом диффузии растворов получить монокристалл и установить кристаллические структуры 8 комплексов, а также 3 структурных мотива нестехиометрических составов.

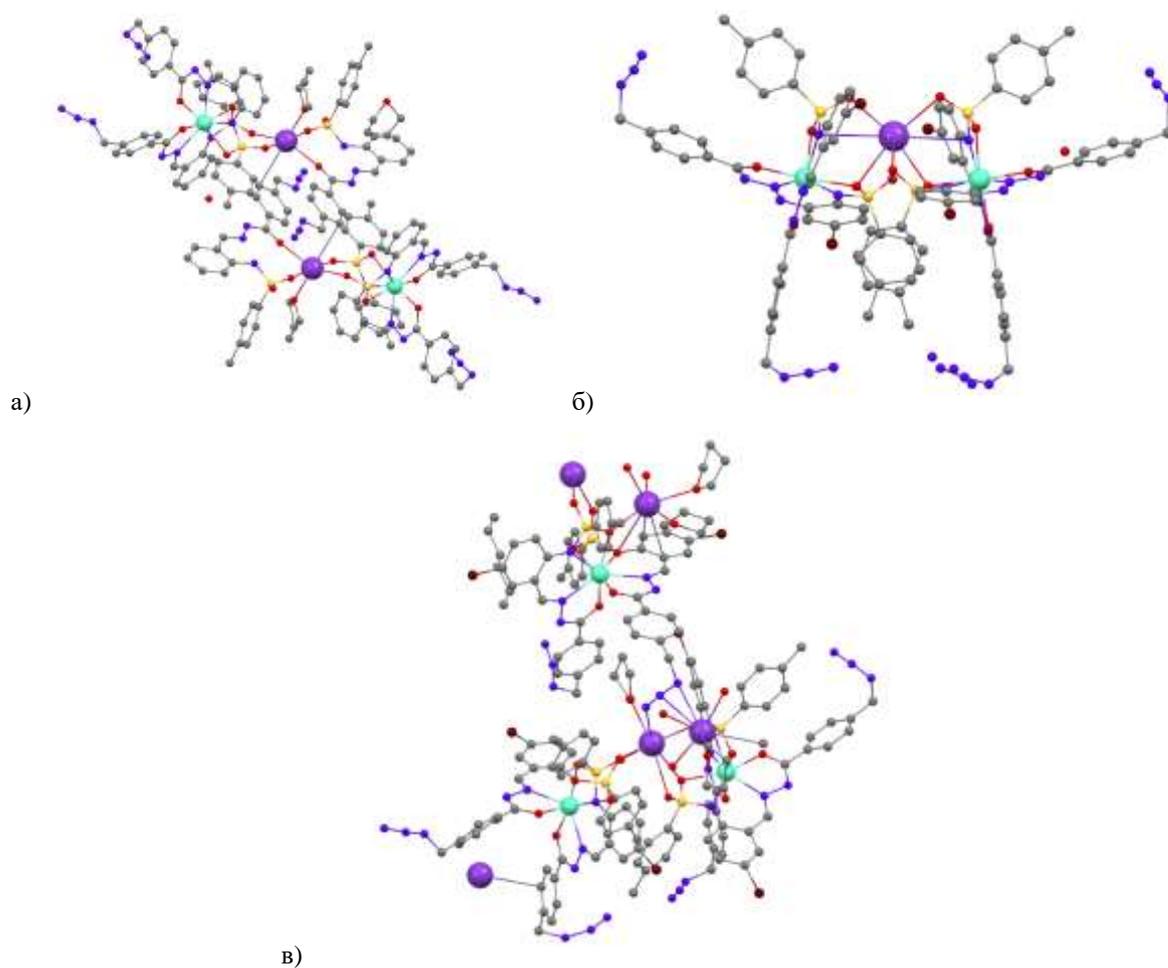


Рис. 38. Структурные мотивы нестехиометрических соединений: а)  $K[Yb(LN3)_2](H_2LN3)(TGF)$ , б)  $K[Yb(LBrN3)_2]_2$ , в)  $K_{2.5}[Yb(LBrN3)_2]_3(TGF)_3$ (н-гексан). Обозначение атомов в структуре: серый – углерод, красный – кислород, синий – азот, жёлтый – сера, салатовый – фтор, темно-коричневый – бром, фиолетовый – калий, оттенки голубого – лантаниды

Кристаллы соединений нестехиометрического состава были получены из маточных растворов при нарушении стехиометрии синтеза, при избытке (Рис. 38а) или недостатке (Рис. 38б, в) КОН в реакционной смеси. В первом случае при избытке КОН комплекс

частично разрушился, а выпавший гидроксид лантанида был отфильтрован. Из полученного раствора вырос сокристалл  $K[Yb(LN3)_2](TGF)$  и лиганда ( $H_2LN3$ ). В других двух случаях в недостатке  $KOH$  были получены комплексы с меньшим, чем требуется, содержанием катиона калия. Так, в случае Рис. 38б содержание калия было в два раза менее целевого, то есть на два фрагмента  $K[Yb(LBrN3)_2]$  приходился только один катион калия, а в случае Рис. 38в на три фрагмента  $[Yb(LBrN3)_2]^-$  приходилось только два с половиной катиона щелочного металла (заселённость одной из позиций калия была равна 0.5).

За исключением  $K[Yb(L)_2](ErtOH)_2$ , в котором к катиону калия были координированы только две молекулы этанола и два атома кислорода тозилных фрагментов обоих лигандов одного фрагмента  $[Ln(LX)_2]^-$ , структура остальных полученных КС состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  представляет собой полимерную упаковку таких фрагментов  $[Ln(LX)_2]^-$  через катион  $K^+$ , к которому также координированы молекулы сольватного растворителя. Координационное число лантанида во всех структурах остаётся равным 8 ( $4N+4O$ ).

Состав порошков соединений  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  был подтверждён совокупностью методов рентгенофазового, термического анализов, ИК спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Соединения  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  демонстрировали высокую растворимость в полярных растворителях, поэтому при упаривании их растворов были получены слабокристаллические или аморфные порошки. Их перекристаллизация из смеси ТГФ:вода позволила для некоторых комплексов значительно повысить кристалличность, но только для одного комплекса удалось проиндексировать диффрактограмму полученного порошка.

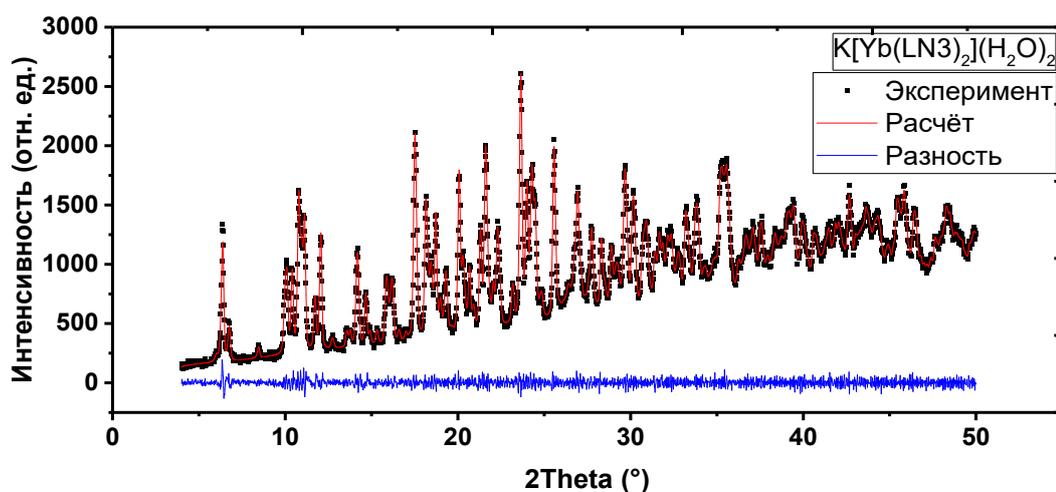
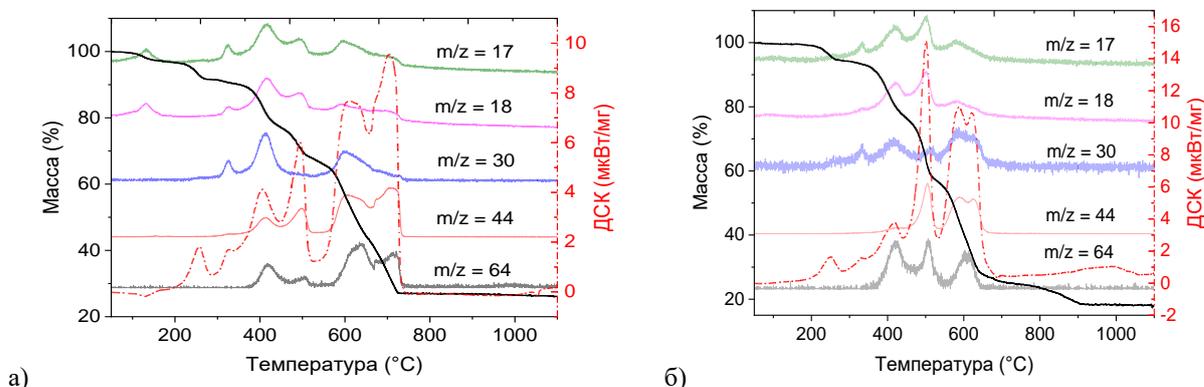


Рис. 39. Описание экспериментальной диффрактограммы по подобранным параметрам  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  методом Паули. Чёрные точки – экспериментальная диффрактограмма, красное – описание на основе элементарной ячейки, полученной по алгоритму SVD-index [136] программного обеспечения TOPAS5, синяя – разность между экспериментом и описанием

Табл. 6. Параметры элементарной ячейки  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$ 

Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>
P-1	10.488(4)	15.148(7)	19.089(8)	114.755(15)	62.95(2)	86.022(13)	2323(2)

Рис. 40. Термический анализ с масс-спектрометрией выделяющихся газов для а)  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$ , б)  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ Табл. 7. Анализ процессов разложения происходящих при термическом анализе  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  и  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ 

#	Температурный диапазон ( $T_{max}$ ), °C	Процесс	M(остатка), % расч.	M(остатка), % эксп.
<b><math>K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2</math> (M = 1141 г/моль)</b>				
1	73-184	$-2H_2O$	96.8	96.9
2	184-288	$-2N_3$	89.5	91.4
3	288-350			90.0
4	350-451	$\rightarrow 0.6(KYb(CO_3)_2) + 0.4(KYbO_2)$	26.1	26.1
5	451-540			
6	540-660			
7	660-740			
<b><math>K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)</math> (M = 1279 г/моль)</b>				
1	40-214	$-H_2O$	98.6	98.7
2	214-353	$-2N_3$	92.0	92.4
3	353-444	$\rightarrow 0.5K_2(CO_3) + Yb(CO_3)_{3/2}$		77.0
4	444-532			56.6
5	534-662			27.0
6	662-763		24.4	24.4
7	763-908	$0.5K_2(CO_3) + Yb(CO_3)_{3/2} \rightarrow 0.5K_2O + 0.5Yb_2O_3$	19.1	18.4

Термический анализ показал наличие координированных молекул растворителя в соединениях  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ , причём наличие именно молекул воды подтверждает присутствие сигнала на ионных токах  $m/z$  17 и 18 одновременно. Конечным продуктом

разложения являются оксиды лантанидов, при этом в некоторых случаях для полного разложения карбонатов требуется большее время даже при температуре 1000-1200°C.

ИК спектроскопия полученных комплексов наиболее информативна при анализе ряда спектров  $H_2LX - Ln(LX)(HLX) - K[Ln(LX)_2](Solv)$ .

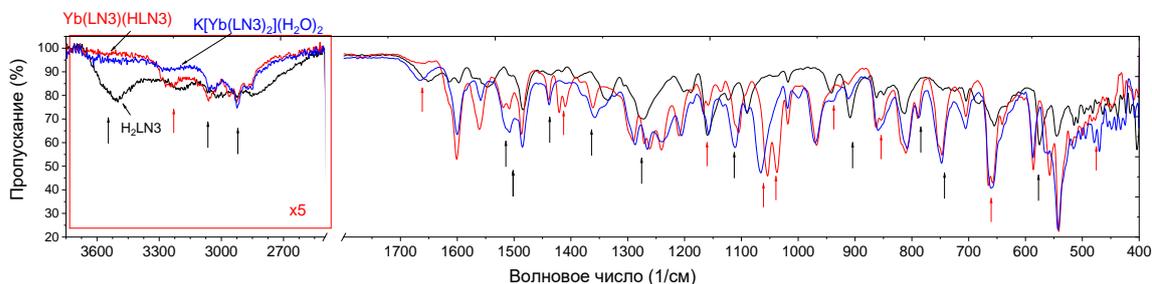


Рис. 41. ИК-спектры  $H_2LN3$ ,  $Yb(LN3)(HLN3)$  и  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$ . Красные стрелки (↑) указывают на разницу между комплексами, черные стрелки (↑) указывают на разницу между комплексами и лигандом

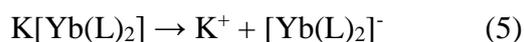
Две широкие полосы при  $3500$  и  $3200\text{ см}^{-1}$  соответствуют N-H колебаниям амидо-группы. Это подтверждается отсутствием первой полосы в спектрах обоих комплексов ( $Yb(LN3)(HLN3)$  и  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$ ), а также наличием слабой второй полосы поглощения в спектре  $Yb(LN3)(HLN3)$ . Слабая и очень широкая полоса поглощения при  $3500\text{ см}^{-1}$  в спектре  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  может соответствовать OH-колебаниям координированных молекул воды с сильными водородными связями. Косвенно об этом можно судить по структуре монокристалла  $K[Ln(LN3)_2](H_2O)_2$ , в котором молекулы воды сильно связаны через H...H взаимодействия. Узкие полосы поглощения с максимумами при  $3060\text{ см}^{-1}$  и  $2927\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям ароматических и алифатических C-H связей, соответственно. В ИК-спектрах лиганда  $H_2LN3$  эти полосы уширены и смещены из-за взаимодействий в более лабильной структуре органического соединения. Можно предположить, что слабые и относительно широкие полосы в спектрах лиганда и  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  относятся ко второму типу деформационных колебаний воды, что объясняется присутствием гидратированных молекул воды в  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$ . Следующие две полосы поглощения с максимумами при  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1560\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям N-H амидных групп, и в спектре лиганда эти колебания затухают и показывают две полосы поглощения, поскольку они участвуют во внутри- и межмолекулярных водородных связях. Полоса поглощения при  $1440\text{ см}^{-1}$  проявляется только в комплексах. Кроме того, комплекс  $Yb(LN3)(HLN3)$  также демонстрирует двойную полосу при  $1420\text{ см}^{-1}$  и  $1410\text{ см}^{-1}$ . Это может быть соотнесено с различными типами режимов координации лиганда; так, в  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  положения лиганда эквивалентны относительно центрального иона, в то время как в  $Yb(LN3)(HLN3)$  нет. Сдвиг и сужение сигнала амидной связи N-H с  $1330\text{ см}^{-1}$  в лиганде до  $1360\text{ см}^{-1}$  в  $Yb(LN3)(HLN3)$  происходят из-за более жестких связей в комплексе.

Таким образом, сравнение соединений состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  и  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  показало, что КС состава  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  демонстрируют большую растворимость в полярных растворителях по сравнению с  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$ . Состав также влияет на термическую стабильность: в большинстве случаев соединения  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  демонстрируют более высокую термическую стабильность за счёт отсутствия координированного ионом калия растворителя. Исключением являются комплексы с лигандами, содержащими азидо-группу: её наличие снижает термическую стабильность соединений обоих составов.

### 5.3 Изучение поведения комплексов лантанидов в растворе ДМСО

Одним из важнейших применений соединений выбранного класса является люминесцентная биовизуализация, поскольку ранее полученные КС с ИК излучающими лантанидами сочетают интенсивную ИК люминесценцию с растворимостью и стабильностью относительно диссоциации в биосовместимом растворителе ДМСО. Дальнейшая работа в направлении дизайна и синтеза новых соединений для люминесцентной биовизуализации требует изучения поведения в растворе ДМСО и для новых соединений. Это было наиболее подробно изучено на примере соединений с  $\text{H}_2\text{LN}_3$  и  $\text{H}_2\text{LBrN}_3$ , поскольку их предполагалось использовать как кандидаты в материалы-индикаторы.

Наиболее информативным методом для изучения поведения полученных соединений в растворе ДМСО является ЯМР спектроскопия, особенно в сочетании 1D с 2D ЯМР-спектроскопией, а также с ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^{23}\text{Na}$ . Были измерены спектры  $^1\text{H}$  и DOSY ЯМР исходного основания Шиффа и комплексов лантанидов, полученных из него. Анализ проводили с использованием данных ранней работы нашей группе [45], где установлено, что связь лантанида с  $\text{L}^{2-}$  в ДМСО не разрушается, в отличие от связи с  $\text{HL}^-$ , в результате чего соединения состава  $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$  и  $\text{K}[\text{Ln}(\text{L})_2](\text{Solv})$  в растворе ДМСО диссоциируют по-разному:



Более того, в указанной статье [45] для фрагмента  $\text{Ln}(\text{L})^+$  была установлена структура в растворе за счёт анализа сдвига сигналов  $\text{Yb}(\text{L})^+$  относительно  $\text{Lu}(\text{L})^+$  и с помощью расчёта величины сдвига сигнала протона из-за влияния парамагнитного момента катиона иттербия, и табулированы величины сдвига сигналов протонов в фрагменте  $\text{Yb}(\text{L})^+$ .

В данной работе при сравнении  $^1\text{H}$  ЯМР спектров видно, что, действительно, спектр  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$  содержит сигналы, характерные для  $\text{H}_2\text{LN3}$  или  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ , одновременно демонстрируя набор нехарактерных для них сигналов (чёрный прямоугольник), который можно отнести к сигналам  $\text{Yb}(\text{LN3})^+$  (Рис. 43). Это подтверждает предположение о том, что КС  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  также диссоциируют в соответствии с уравнениями (4)-(5).

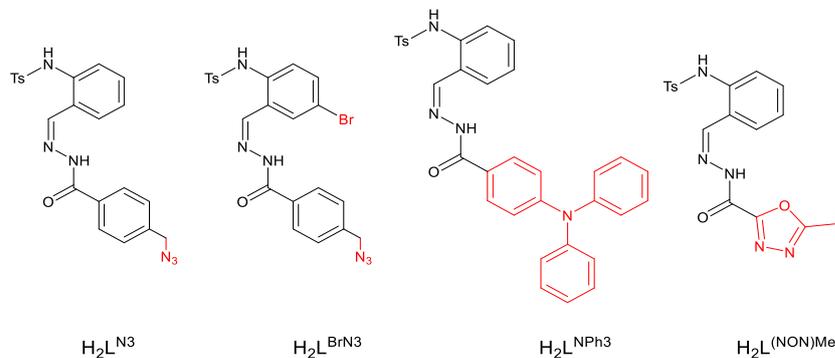
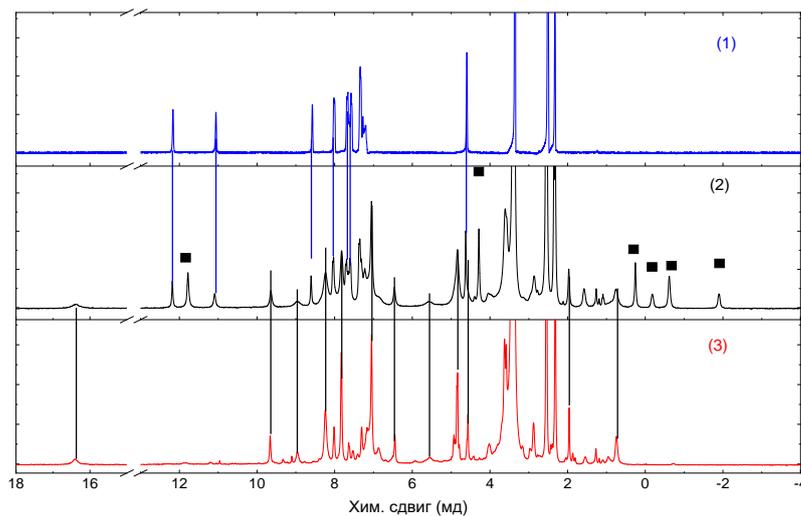
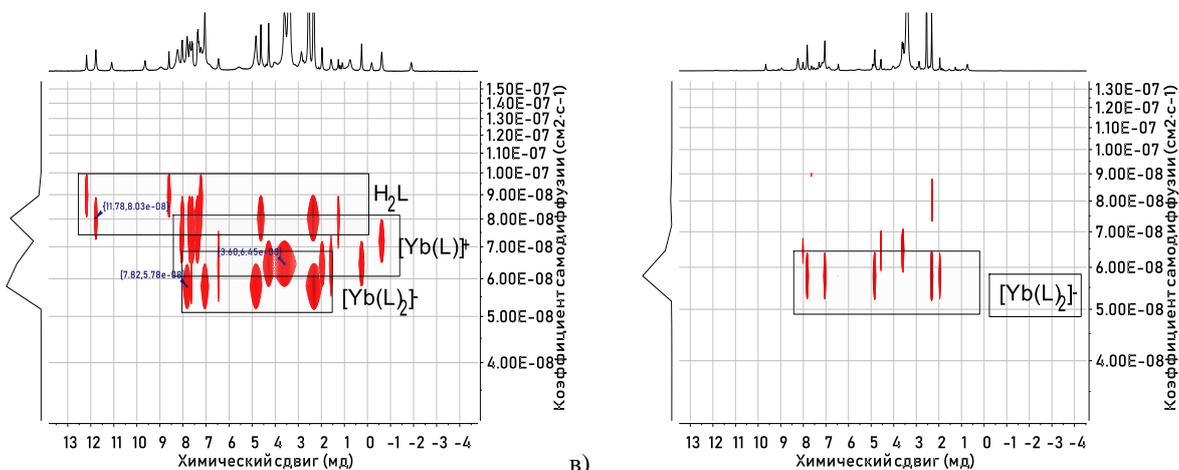


Рис. 42. Структурные формулы некоторых оснований Шиффа



а)



б)

в)

Рис. 43. а)  $^1\text{H}$  ЯМР спектр для (1)  $\text{H}_2\text{LN3}$ , (2)  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$  и (2)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  в  $\text{DMSO-d}_6$ . DOSY ЯМР спектры для б)  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$ , в)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$

Это подтверждают данные спектроскопии ЯМР в режиме DOSY – режиме измерения диффузионно-упорядоченных спектров. Данный метод разделить группы сигналов частиц с разным коэффициентом самодиффузии. В спектре DOSY комплекса  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  наблюдается только одна группа сигналов, за исключением сигналов растворителя ( $H_2O$ ). Это подтверждает отсутствие диссоциации комплексного аниона в данном случае. В спектре же комплекса  $Yb(LN3)(HLN3)$  наблюдается три группы сигналов со схожими коэффициентами самодиффузии, причем эти группы соответствуют выделенным сигналам фрагментов  $H_2LN3$ ,  $Yb(LN3)^+$  и  $[Yb(LN3)_2]^-$  (Рис. 43а). Это показывает, что для  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  диссоциации также происходит по реакции (5).

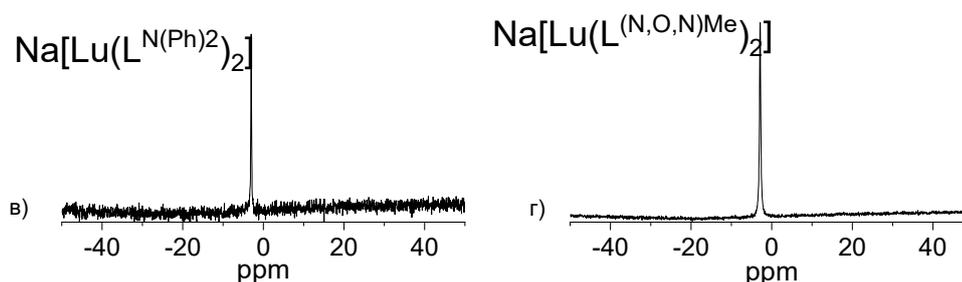


Рис. 44.  $^{23}Na$  ЯМР спектры в)  $Na[Lu(L^{N(Ph)2})_2]$ , г)  $Na[Lu(L^{NONPh})_2]$

Чтобы окончательно показать, что катион щелочного металла полностью сольватирован и не взаимодействует с комплексом, для комплексов с лигандами  $L^{NPh2}$  и  $L^{NONPh}$  были также зарегистрированы спектры  $^{23}Na$  ЯМР, для чего были специально получены соединения  $Na[Lu(LX)_2]$ . Во всех  $^{23}Na$  ЯМР-спектрах присутствует всего один сигнал при  $-2.9$  ppm, причем его положение не зависит от выбранного комплекса (Рис. 44в-г). Это подтверждает диссоциацию  $Na[Lu(LX)_2]$  по реакции (4).

Информативным методом для подтверждения диссоциации по разным реакциям является люминесцентная спектроскопия, поскольку различное число координированных лагандов приводит к разнице в эффективности сенсбилизации и, таким образом, его можно подтвердить сравнением квантовых выходов и эффективности сенсбилизации люминесценции комплексов иттербия в растворе. Это также было осуществлено на примере соединений с  $H_2LN3$  и  $H_2LBrN3$ .

Так, в растворе ДМСО наблюдается 1.5-кратное различие квантовых выходов между  $Yb(LX)(HLX)$  и  $K[Yb(LX)_2](Solv)$ , где  $L = LN3$  и  $LBrN3$ . Кроме того, расчёт эффективности сенсбилизации люминесценции иттербия показывает, что она также отличается примерно в 1.5 раза. Это говорит о различающемся в 1.5 раза числе связанных с ионом иттербия лигандов и подтверждает предложенный механизм диссоциации. Более того, измерение кривых затухания люминесценции показало, что для КС  $K[Yb(LX)_2](Solv)$  они являются моноэкспоненциальными, т.е. в растворе присутствуют частицы только одного состава,

содержащие иттербий, а для Yb(LX)(HLX) наблюдается биэкспоненциальная кинетика релаксации, т.е. в растворе присутствуют два иттербий-содержащих фрагмента (Прилож. 4).

Табл. 8. Люминесцентные характеристики Yb(LX)(HLX) и K[Yb(LX)<sub>2</sub>](Solv), где LX = LN3 и LBrN3, в 20 мМ растворе ДМСО, а также сравнение с некоторыми ИК люминофорами других классов

Комплекс	Yb(LN3)(HLN3)	K[Yb(LN3) <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Yb(LBrN3) (HLBrN3)	K[Yb(LN3) <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> O)	DFTQ-PhPXZ NPs [146]	IR-FTAP in water [147]	[Yb(K·HOEt) (L) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [70]	Yb <sub>3</sub> Lu <sub>1-3</sub> (ant) <sub>3</sub> [101]
QY <sub>Ln</sub> <sup>L</sup> , %	1.04(9)	1.50(13)	1.29(6)	1.64(11)	0.54	5.3	≈3.9**	2.5%
λ <sub>max</sub> (em), нм	1016	1016	1016	1016	1000	1048	1035	978
ε, (М·см) <sup>-1</sup>	38400	45300	33500	39000	9700	5000	≈12000	6000
λ <sub>max</sub> (abs), нм	385	386	391	391	655	733	≈340*	385
ε·QY, (М·см) <sup>-1</sup>	400	680	432	640	53	250	468	150
τ <sub>obs</sub> , МКС	15.7(2)	22.6(2)	15.7(1.4)	23.4(1.5)	-	-	47	52
τ <sub>rad</sub> , МКС	659(3)	900(78)	592(2)	916(38)	-	-	≈1200	680
QY <sub>Ln</sub> <sup>Ln</sup> , %	2.4	2.5	2.7	2.6	-	-	3.9**	7.6
η, %	43	60	48	66	-	-	100**	33

Таким образом для применения в биологических приложениях наиболее перспективны именно соединения состава K[Ln(LX)<sub>2</sub>](Solv), поскольку они демонстрируют значительную растворимость, а кроме того в растворе существуют в виде аниона [Ln(LX)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, что обеспечивает большую эффективность сенсбилизации, по сравнению с Ln(LX)(HLX), где в растворе с одним катионом лантанида связаны только 1.5 молекулы лиганда.

Таким образом, состав соединения – Ln(LX)(HLX) или K[Ln(LX)<sub>2</sub>](Solv) – также существенно влияет на поведение в растворе. За счёт более сильной связи с лантанидом двухзарядного LX<sup>2-</sup>, чем однозарядного HLX<sup>-</sup>, комплексный анион [Ln(LX)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> устойчив к диссоциации даже в растворе ДМСО, тогда как Ln(LX)(HLX) диссоциирует на Ln(LX)<sup>+</sup> и [Ln(LX)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Для применения в биомедицине, а также для проведения клик-реакций, которые будут рассмотрены позже, более перспективны именно соединения состава K[Ln(LX)<sub>2</sub>](Solv), которые сочетают значительную растворимость и стабильность комплексного аниона [Ln(LX)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> в растворе. В то же время диссоциация Ln(LX)(HLX) приводит к образованию не только анионной, но и катионной комплексной частицы, что также важно для биоприменений.

## 5.4 КС лантанидов с галоген-замещёнными основаниями

### Шиффа для OLED

ИК OLED являются перспективными источниками излучения для применения в фототерапии [148], носимых биомедицинских устройствах [148], в передаче данных через свет [149]. При этом OLED на основе КС лантанидов перспективны для данных применений из-за узких эмиссионных полос и, следовательно, высокой чистоты излучаемого света.

В то же время получение материалов для эмиссионных слоёв ИК OLED на основе КС иттербия затруднено как низкой подвижностью носителей зарядов в объеме люминофора, так и низкой растворимостью КС лантанидов с основаниями Шиффа, что не позволяет получить тонкую плёнку достаточной толщины и качества поверхности.

Для увеличения растворимости был протестирован подход галогенирования оснований Шиффа, поскольку введение галоген-заместителя может создать дополнительный диполь для облегчения сольватации в полярных растворителях. Были получены моно- и ди-замещённые основания Шиффа:  $H_2L^{BrH}$ ,  $H_2L^{BrF}$ ,  $H_2L^{BrI}$ . На примере этих соединений планировалось показать требуемую для увеличения растворимости степень галогенирования и выбрать предпочтительный заместитель.

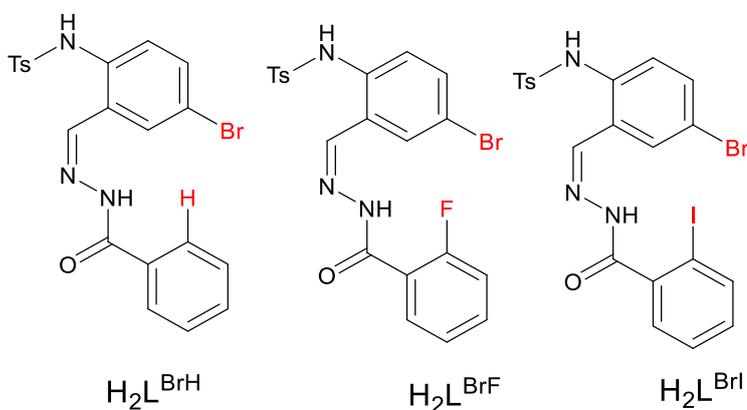


Рис. 45. Структурные формулы  $H_2L^{BrH}$ ,  $H_2L^{BrF}$ ,  $H_2L^{BrI}$

Табл. 9. Растворимость КС иттербия с галоген-замещёнными основаниями Шиффа при 25°C

$Yb(LBrX)(HLBrX)$	ТГФ	$CH_3CN$	$CH_3C(O)CH_3$	Диоксан	Этанол
$X=H$	18	3	7	28	<0.001
$X=F$	24	12	6	32	<0.001
$X=I$	14	5	5	30	<0.001
$X=H$ ( $Yb(L)(HL)$ )	2	1	1	18	<0.001

Полученные по гидроксидной методике соединения состава  $Ln(LX)(HLX)$  продемонстрировали достаточную (5 г/л и выше) для нанесения тонких плёнок для OLED

растворимость в полярных растворителях, к примеру, в ацетонитриле и ТГФ – в отличии от КС с негалогенированными лигандами.

Прежде, чем изучить электролюминесценцию полученных соединений, была подробно изучена фотолуминесценция, что включало оценку энергии триплетного возбуждённого состояния, коэффициента молярной экстинкции, измерение эффективности ИК фотолуминесценции и её эффективности сенсбилизации.

Оценка энергии триплетного возбуждённого состояния ( $E(T_1)$ ) лиганда обычно осуществляется по максимуму полосы фосфоресценции, которая наблюдается в низкотемпературном (77К) спектре люминесценции комплекса гадолиния с этим лигандом. При этом энергии возбуждённого синглетного состояния ( $E(S_1)$ ) соответствует максимум полосы флуоресценции лиганда. Энергию возбужденных состояний галоген-замещённых лигандов удалось определить только для LBrH: она составила  $E(T_1)=17100 \text{ см}^{-1}$ ,  $E(S_1)=18800 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах  $Gd(LBrF)(HBrF)$  и  $Gd(LBrI)(HLBrI)$  даже при низкой температуре наблюдалась только флуоресценция (Прилож. 6).

К сожалению, попытка проверить эти значения с использованием подхода измерения зависящей от температуры люминесценции комплексов европия, аналогичного приведенному в [150], также не удалась, поскольку даже при низкой температуре (77 К) свечение европия было едва заметным (Прилож. 7). Это, однако, свидетельствует о том, что энергии триплетных состояний всех лигандов меньше энергии возбужденного состояния европия ( $E(^5D_0(Eu^{3+})) = 17200 \text{ см}^{-1}$ ) и, таким образом, эти лиганды могут быть пригодны для эффективной сенсбилизации люминесценции иттербия.

Действительно, спектры люминесценции  $Yb(BrLX)(HLBrX)$  (Рис. 46б) показали наличие только типичной ионной люминесценции  $Yb^{3+}$ , соответствующей его переходу  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ .

Табл. 10. Фотофизические характеристики КС иттербия с галоген-замещёнными основаниями Шиффа.

Вещество	$Yb(LBrH)(HLBrH)$	$Yb(LBrF)(HLBrF)$	$Yb(LBrI)(HLBrI)$
$QY_{Yb}^L, \%$	0.5	1.3	1.9
$\tau_{obs}, \text{ мкс}$	12.4	9.2	11.4
$\tau_{rad}, \text{ мкс}$	383	960	521
$QY_{Yb}^{Yb}, \%$	3.2	0.9	2.2
$\eta_{sens}, \%$	17	100	86

Квантовый выход ИК люминесценции соединений иттербия был определён абсолютным методом (Табл. 10). Полученные значения варьировались от 0.5% для  $Yb(LBrH)(HLBrH)$  до 1.9% для  $Yb(LBrI)(HLBrI)$ . Первое значение очень характерно для порошков комплексов иттербия. Действительно, единственное возбужденное состояние

иттербия находится по энергии около  $10\ 000\ \text{см}^{-1}$  усложняет его сенсбилизацию и упрощает тушение по сравнению с излучающими в видимой области  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . В результате величины QY порядка 1.5% считаются высокими значениями – как, к примеру,  $\text{QY} = 1.4\%$ , полученный для  $\text{Yb(L)(HL)}$  в [151]. Поскольку лиганды в  $\text{Yb(L)(HL)}$  и  $\text{Yb(LBrH)(HLBrH)}$  различаются только присутствием атома брома, можно сделать вывод о его негативной роли в люминесценции иттербия в данной позиции. В то же время введение галогена вместо атома водорода рядом с ионом иттербия приводит к тому, что квантовый выход возвращается к исходному значению (1.3% для  $\text{Yb(LBrF)(HLBrF)}$ ) или даже возрастает (1.9% для  $\text{Yb(LBrI)(HLBrI)}$ ) – вероятно, из-за снижения числа колебаний C-H, тушащих люминесценцию. Значение квантового выхода для  $\text{Yb(LBrI)(HLBrI)}$  является четвертым по величине из опубликованных в литературе для порошков комплексов иттербия после комплекса металлокрауна  $\{\text{Yb}^{3+}[\text{Zn(II)MCquinHA}]\}$  (2.4% в [19]), биметаллического 9-антрацената иттербия  $[\text{Yb}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}(\text{ant})_3]$  (2.5% в [152]), и бензоксазол-замещенного 8-гидроксихинолината (3.7% в [153]).

Поскольку полученные значения излучательного и наблюдаемого времени жизни были схожими, внутренние квантовые выходы также варьируются в небольшом диапазоне (0.9-3.2%), а, следовательно, значение PLQY в большей степени коррелирует с эффективностью сенсбилизации, которая определяется как  $\eta_{sens} = \text{QY}_L^{\text{Yb}} / \text{QY}_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$  и зависит от энергии возбужденного состояния лиганда.

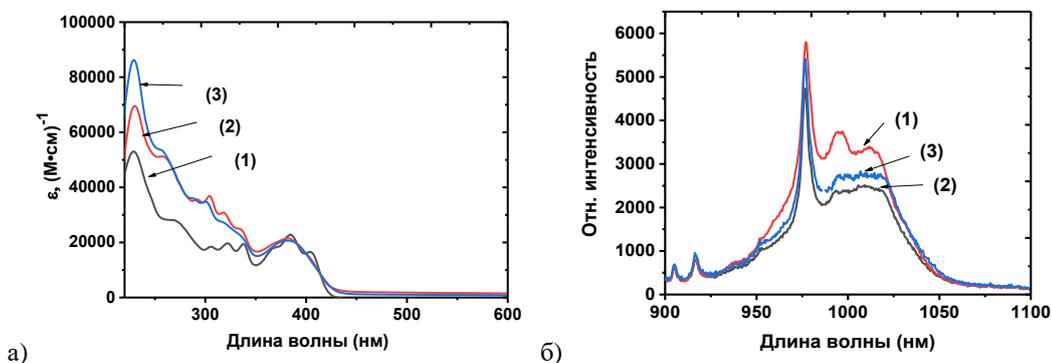


Рис. 46. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) для 1)  $\text{Yb(LBrH)(HLBrH)}$  2)  $\text{Yb(LBrF)(HLBrF)}$  и 3)  $\text{Yb(LBrI)(HLBrI)}$  в порошке

Стоит также отметить, что фотолюминесценция была достаточно интенсивна, что обусловлено высокими квантовыми выходами в сочетании с довольно высоким поглощением (до  $89000\ (\text{M}\cdot\text{см})^{-1}$  для  $\text{Yb(LBrI)(HLBrI)}$  при 230 нм), а красная граница поглощения комплексов иттербия (Рис. 46, а) находится в видимом диапазоне (425 нм). Это делает их потенциально пригодными также и для биовизуализации.

В данной же работе мы сфокусировались на изучении электролюминесценции, что стало возможным благодаря сочетанию достаточно высоких значений PLQY и высокой

растворимости. В качестве гетероструктуры, основываясь на предыдущем опыте работы с нелетучими комплексами лантанидов [45,150,151], была выбрана следующая: ITO/PEDOT:PSS (50 нм)/poly TPD (20 нм)/EML (30 нм)/OXD 7 (15 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм). Все OLED 1-3 (Табл. 11) демонстрировали только ионную люминесценцию иттербия. OLED1 на основе Yb(LBrH)(HLBrH) продемонстрировал наивысшую в ряду эффективность по току, которая достигла 110 мкВт/Вт ( $U = 4 \text{ В}$ ,  $I = 0.1 \text{ мА/см}^2$ ,  $P = 0.075 \text{ мкВт/см}^2$ ) (Рис. 47).

Табл. 11. Характеристики полученных OLED устройств

OLED	OLED1	OLED2	OLED3
Соединение	Yb(LBrH)(HLBrH)	Yb(LBrF)(HLBrF)	Yb(LBrI)(HLBrI)
$U_{\text{оп}}$ , В	4	3	5
ECE, мкВт/Вт	110	70	80

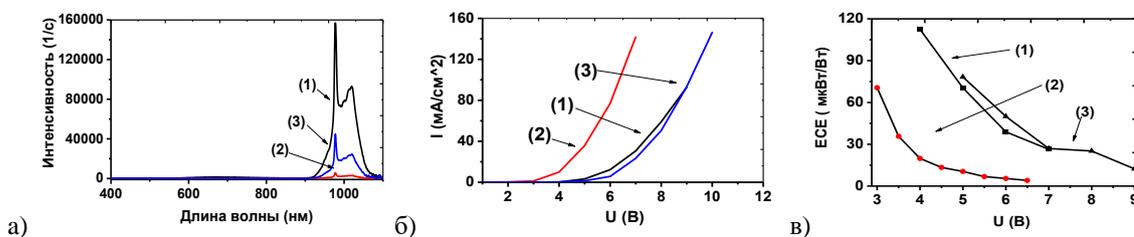


Рис. 47. а) Нормированные на время интегрирования спектры электролюминесценции, б) вольт-амперные характеристики и в) ECE для OLED1-3

Таким образом, галогенирование лиганда значительно повысило растворимость комплексов. В частности, уменьшение атомного номера галогенового заместителя вместе с увеличением числа заместителей значительно повышает растворимость в полярных растворителях (до 24 г/л в ТГФ). Галогенирование рядом с ионом иттербия также помогает увеличить квантовый выход благодаря ухудшению колебательного тушения люминесценции; однако бромирование лигандного ядра привело к снижению QY. Высокая растворимость и квантовые выходы (до 1.9% в твердом состоянии, что является четвертым по величине показателем) позволили успешно протестировать полученные комплексы в OLED-устройствах, которые продемонстрировали эффективность до 110 мкВт/Вт для Yb(LBrH)(HLBrH).

## 5.5 КС лантанидов с арилоил-замещёнными основаниями Шиффа для OLED

Следующим подходом к увеличению эффективности OLED стало повышение подвижности носителей заряда в комплексах иттербия. Для направленного получения КС, сочетающих интенсивную ИК люминесценцию и подвижность дырок и электронов, были

получены лиганды с электрооакцепторными, электронодонорными и сопряжёнными заместителями (Рис. 48).

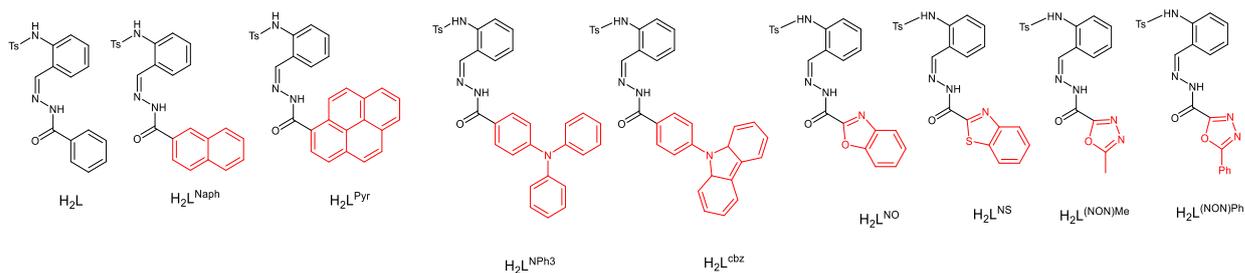


Рис. 48. Структурные формулы основания Шиффа ( $H_2L$ ) и арилоил-замещённых производных

### 5.5.1 Увеличение степени сопряжения для повышения подвижности носителей зарядов

**Первым подходом** для повышения подвижности носителей зарядов было протестировано увеличение степени сопряжения заместителей: ранее [154,155] Guangjun Nan показал, что упаковка и  $\pi$ -стекинг молекул в органическом полупроводнике положительно влияет на подвижность носителей зарядов. В качестве заместителей вместо фенильной группы были выбраны нафтильная и пиренильная, и с лигандами  $H_2L$ ,  $H_2LNaph$  и  $H_2LPyr$  по описанным ранее методикам были получены соединения состава  $Ln(LX)(HLX)$  и  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ . В качестве растворителя при синтезе КС лантанидов был использован ТГФ из-за низкой растворимости оснований Шиффа в других органических растворителях. Растворимость полученных КС снижается с увеличением размера заместителя.

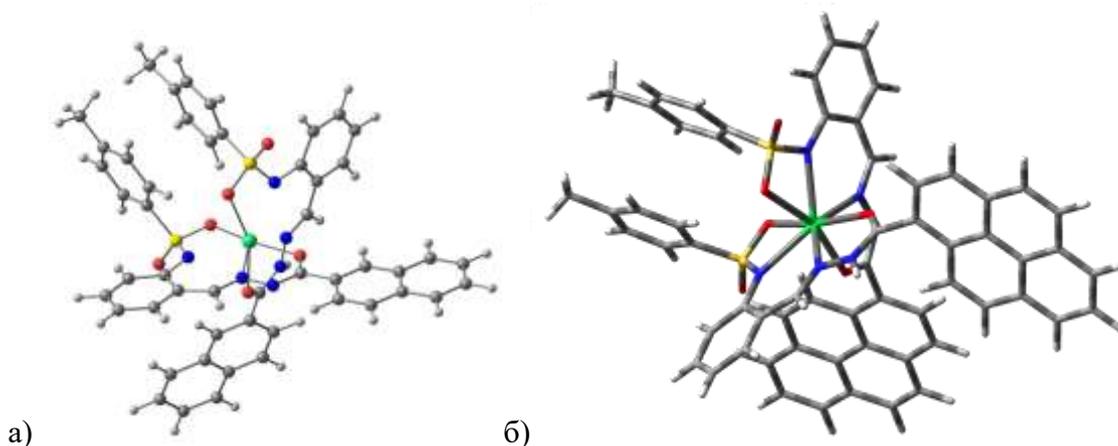


Рис. 49. Оптимизированная геометрия комплекса для а)  $Yb(LNaph)(HLNaph)^{xiv}$ , б)  $Yb(LPyr)(HPyr)^{xv}$

<sup>xiv</sup> Расчёты проведены к.х.н. Цымбаренко Д.М. (ХФ МГУ)

<sup>xv</sup> Расчёты проведены Dr. Zhu Yanan (Shenzhen MSU-BIT University)

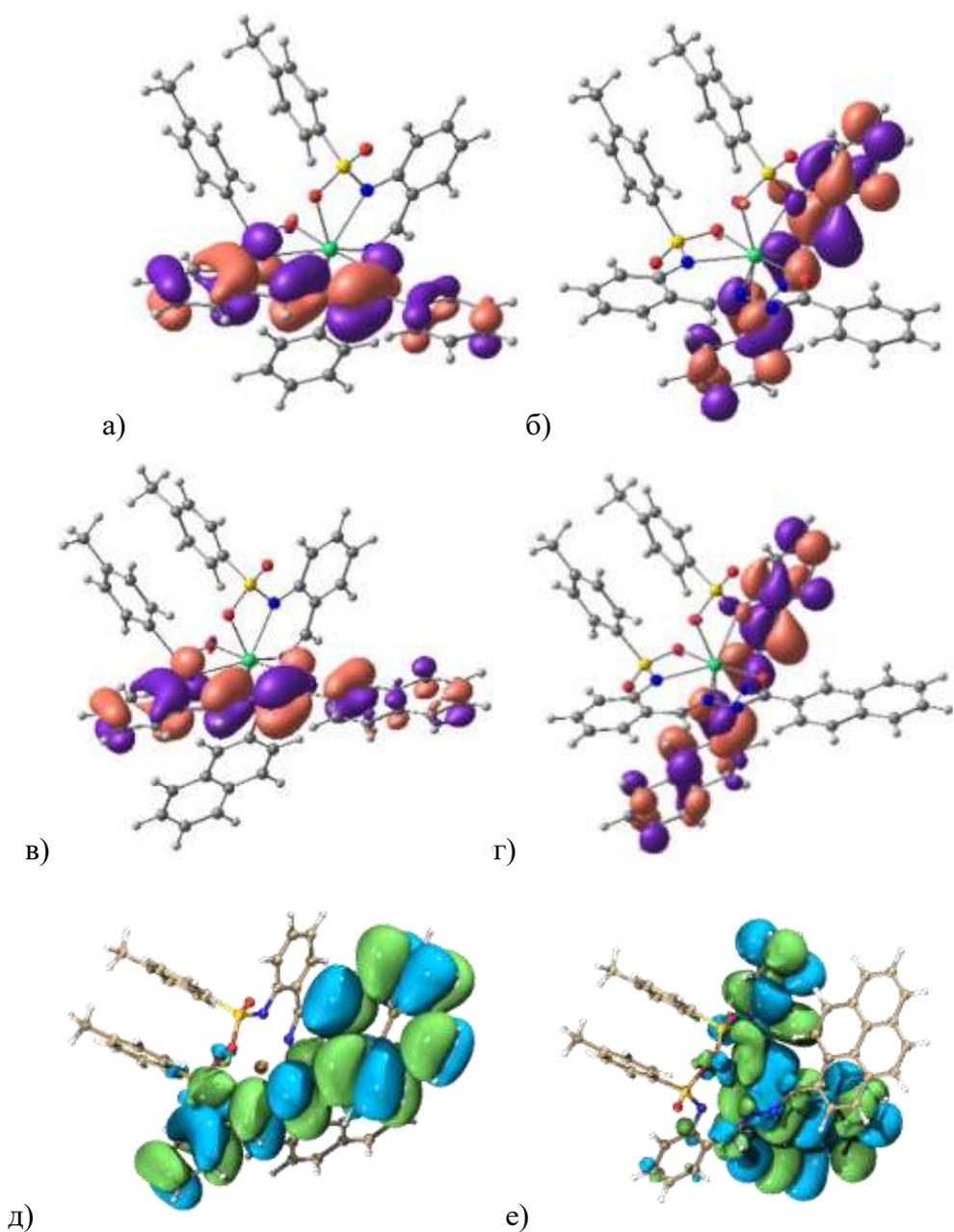


Рис. 50. Локализация а),в),д) НОМО и б),г),е) LUMO для а),б)  $\text{Yb(L)(HL)}$ , в,г)  $\text{Yb(LNaph)(HLNaph)}^{\text{xvi}}$ , д),е)  $\text{Yb(LPyr)(HLPyr)}^{\text{xvii}}$

Табл. 12. Измеренные методом photo-CELIV подвижности носителей зарядов некоторых КС

	Подвижность, $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ( $\pm 5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	
	Подвижность дырок, $\mu_h$	Подвижность электронов, $\mu_e$
$\text{K[Yb(L)}_2\text{]}$	$2.62 \times 10^{-6}$	$6.89 \times 10^{-7}$
$\text{K[Yb(LNaph)}_2\text{]}$	$2.68 \times 10^{-6}$	$1.69 \times 10^{-6}$

<sup>xvi</sup> Расчёты проведены к.х.н. Цымбаренко Д.М. (ХФ МГУ)

<sup>xvii</sup> Расчёты проведены Dr. Yanan Zhu (Shenzhen MSU-BIT University)

Поскольку структуры комплексов были получены только для КС с анионами  $L^{2-}$ , для  $Yb(LNaph)(HLNaph)$  и  $Yb(LPyr)(HLPyr)$  была проведена оптимизация геометрии. Кроме того, геометрия и энергия граничных орбиталей были рассчитаны квантово-химическими методами, в частности DFT<sup>xviii</sup>. Для оптимизации геометрии в качестве стартовой геометрии использовали структуру комплекса  $Yb(L)(HL)$ . Полученные оптимизированные структуры сходны с ней по строению и представляют собой моноядерные фрагменты  $Yb(LX)(HLX)$ , где  $LX = L, LNaph, LPyr$  (Рис. 49).

Расчет энергии и геометрии граничных орбиталей проводили для всех трех комплексов  $Yb(LX)(HLX)$ , где  $LX = L, LNaph, LPyr$ . Было показано, что во всех этих соединениях наивысшая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) локализуется на дважды депротонированном лиганде ( $L^{2-}$ ), а низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO) локализуется на другом лиганде ( $HL^-$ ) (Рис. 50).

Табл. 13. Значения энергии НОМО и LUMO для комплексов иттербия по результатам TD-DFT расчётов

	E(НОМО), эВ	E(LUMO), эВ
$Yb(L)(HL)$	5.129	2.633
$Yb(LNaph)(HLNaph)$	5.138	2.65
$Yb(LPyr)(HLPyr)$	5.67	2.57

Было показано, что значение энергии LUMO слабо зависит от заместителя в лиганде, в то время как значение энергии НОМО ожидаемо растет в выбранном ряду заместителей, и для пиренил-замещённого производного оказалось почти на 0.4 эВ ниже, чем у фенил- или нафтил-замещённых аналогов (Табл. 13).

Для определения подвижности носителей зарядов был выбран метод photo-CELIV (извлечение зарядов при линейно повышаемом напряжении – Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage), потому что именно этот метод пригоден для измерения низких значений подвижности в тонких плёнках. Кроме того, в отличие от времяпролетной методики, он измеряет величину подвижности перпендикулярно слою, а не вдоль слоя. Для использования этого метода необходимо нанести относительно толстые слои материала – не менее 100 нм, – что оказалось возможным только для комплексов  $K[Yb(LX)_2](Solv)$  ( $LX = L, LNaph$ ), поскольку только данные комплексы продемонстрировали достаточную растворимость для нанесения таких пленок. Было показано, что подвижность дырок в данных комплексах находится на одном уровне, а подвижность электронов у

<sup>xviii</sup> Был использован функционал PBE0 с коррекцией D3BJ по модели PCM для теоретических расчетов, с SDD для Yb, для других атомов с 6-31G\*\*. Все вычисления были выполнены с помощью Gaussian 09 D.01. Расчёты проведены Dr. Zhu Yanan (Shenzhen MSU-BIT University)

$K[Yb(LNaph)_2]$  в 2.5 раза выше, чем у  $K[Yb(L)_2]$ , что подтверждает сделанное предположение (Табл. 12). Полученные значения подвижности носителей зарядов всего на порядок меньше подвижностей типичных транспортных материалов, к примеру, TPBi (2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)  $\mu_e = \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [167].

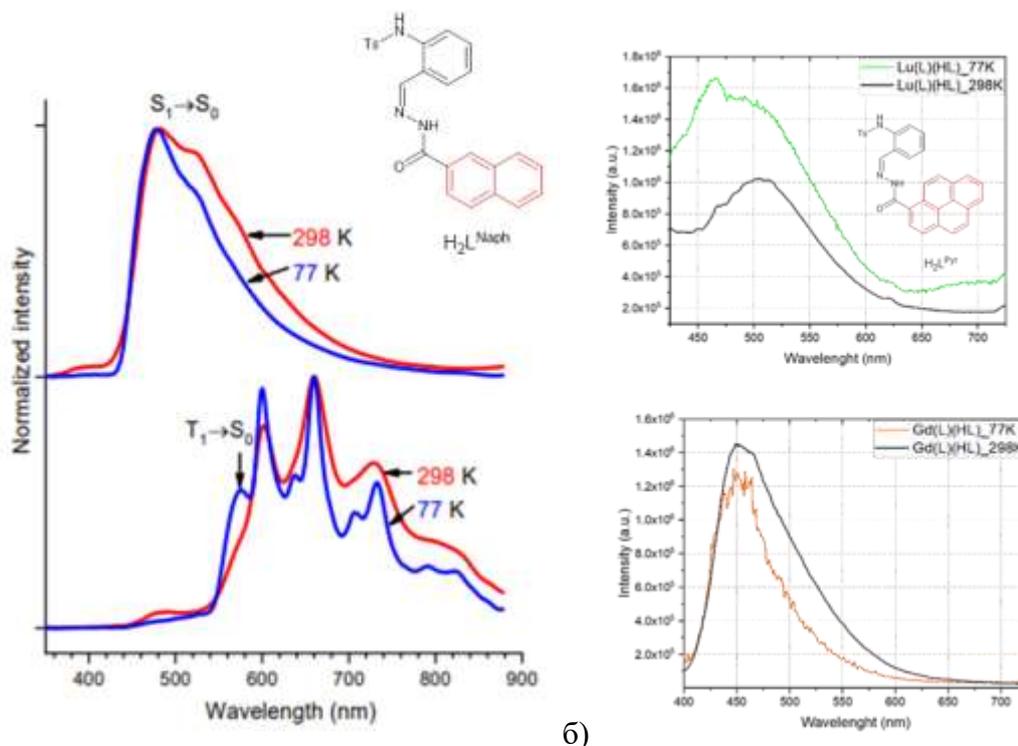


Рис. 51. а) Спектр люминесценции  $Lu(LNaph)(HLNaph)$  (вверх) и  $Gd(LNaph)(HLNaph)$  (низ), а так же  $Lu(LPyr)(HLPyr)$  (вверх) и  $Gd(LPyr)(HLPyr)$  (низ) при 77 и 293К

Для корректного установления корреляции между подвижностью носителей заряда и эффективностью OLED необходимо прежде изучить фотолюминесцентные свойства.

Табл. 14. Фотофизические характеристики полученных КС с сопряжёнными основаниями Шиффа

Соединение	$T_1$ , $cm^{-1}$	$QY$ (%), $\pm 0.2\%$	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ ), $\pm 1000 M^{-1}cm^{-1}$	$L_s$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ ), $\pm 80 M^{-1}cm^{-1}$	$\tau_{obs}$ , мкс
$Yb(L)(HL)$	19400	1.21	44 400	537	15
$Yb_{0.5}Lu_{0.5}(L)(HL)$	19400	1.34	44 400	595	14
$Yb_{0.1}Lu_{0.9}(L)(HL)$	19400	1.13	44 400	502	13
$K(H_2O)_2[Yb(L)_2]$	17100	1.31	44 400	582	12
$Yb(LNaph)(HLNaph)$	17400	0.51	60 000	306	14
$K[Yb(LNaph)_2](H_2O)_2(EtOH)$	16700	0.58	60 000	348	12
$Yb(LPyr)(HLPyr)$	-	0.28	106 400	298	10

Оценка энергии триплетного возбуждённого состояния лигандов оказалась возможной только для фенил- и нафтил-замещённых производных, поскольку в спектрах люминесценции комплексов гадолиния и лютетия наблюдались различные полосы – фосфоресценции и флуоресценции. Для пиренил-замещённого производного этот метод не

сработал, поскольку спектры КС лютеция и гадолиния почти не изменялись при охлаждении, что не позволило определить, какая полоса люминесценции относится к фосфоресценции.

Измерение спектров поглощения показало, что в ряду КС иттербия с фенил-, нафтил- и пиренил- замещённых оснований Шиффа ожидаемо увеличивается коэффициент молярной экстинкции с 44 400 до 106 400 (М·см)<sup>-1</sup>, что объясняется увеличением сопряжённой системы лиганда.

Несмотря на снижение энергии триплетного уровня в выбранном ряду лигандов, полученные комплексы иттербия продемонстрировали тенденцию к уменьшению квантового выхода при увеличении степени сопряжения заместителя: 1.3%, для КС с фенил-замещённым основанием Шиффа, около 0.5% – с нафтил-заместителем и около 0.3% – с пиренил-заместителем. Это приводит к тому, что даже повышение в данном ряду поглощения не позволяет повысить интенсивность ИК люминесценции, что можно наблюдать по уменьшению светимости ( $L_s$ ), равной произведению квантового выхода на коэффициент молярной экстинкции, которая падает с почти 600 до почти 300 (М·см)<sup>-1</sup>. Кроме того, в отличие от КС с L и LNaph, в спектре фотолюминесценции Yb(LPyr)(HLPyr) как полосы эмиссии Yb<sup>3+</sup>, так и полосы органического лиганда. К этому приводит низкий квантовый выход фотолюминесценции (0.3%) и широко известная способность пирен-производных к флуоресценции [168]. Наличие этих двух полос было предложено использовать для тестирования данного соединения в качестве люминесцентного термометра: люминесценция иттербия слабо чувствительна к температуре, в отличие от люминесценции органических соединений. В качестве сигнала (luminescence intensity ratio – LIR) было выбрано соотношение полос люминесценции металла (850-1100 нм) и лиганда (400-700 нм).

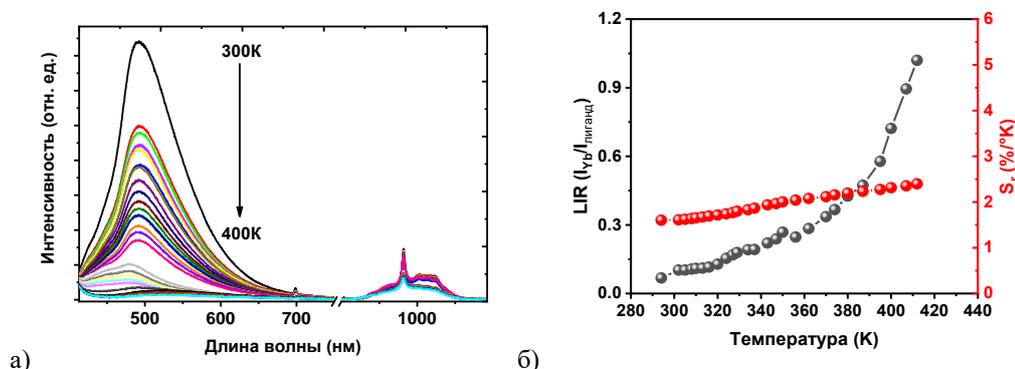


Рис. 52. а) Спектры люминесценции Yb(LPyr)(HLPyr) в зависимости от температуры. б) Зависимость LIR и  $S_r$  от температуры в диапазоне 300-400К.  $\lambda_{ex} = 365$  нм

Относительную чувствительность ( $S_r$ ) данного термометра была рассчитана по формуле (Рис. 52):

$$S_r = 100\% \frac{dLIR}{LIR \cdot dT}$$

Было показано, что LIR порошка Yb(LPyr)(HLPyr) изменяется в диапазоне 77-400K (Рис. 52 и Прилож. 8), а максимальная чувствительность достигает 2.4%/K.

Табл. 15. Характеристики полученных OLED

Материал EML	U <sub>on</sub> , В	Гетероструктура, ИТО/PEDOT:PSS ...../LiF/Al	Макс. яркость, мкВт/см <sup>2</sup>	Макс. EQE, %	Макс. ECE, мкВт/Вт	OLED№
K[Yb(L) <sub>2</sub> ]	3.8	/poly-TPD/ Emitter /TPBi/	2.5	0.025	79	4
	3.8	/poly-TPD/ Emitter /OXD-7	2	0.02	54	5
	4.8	/PVK/ Emitter /TPBi/	6.5	0.04	82	6
	4.2	/PVK/ Emitter /OXD-7/	8	0.14	376	7
K[Yb(LNaph) <sub>2</sub> ]	3.9	/PVK/ Emitter/TPBi/	4	0.0003	93	8
	3.4	/PVK/ Emitter /OXD-7/	10	0.12	441	9
Yb(LPyr)(HLPyr)	9	/PVK/ Emitter /TPBi/	14	0.008	7	10
	5	/poly-TPD Emitter /TPBi/	15	0.01	30	11

На основе полученных соединений были произведены OLED устройства различной гетероструктуры. Подбор дырочно-транспортного и электрон-транспортного слоёв показал, что максимальная эффективность наблюдается при выборе пары PVK (poly(9-vinylcarbazole) – поливинилкарбазол) и OXD-7 (1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene-1,3-бис[2-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазо-5-ил]бензол). При этом poly-TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine – N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидин), хотя и приводит к более низкой эффективности, после нанесения может быть подвергнут полимеризации при 200°C, что делает его нерастворимым и позволяет наносить следующий слой из различных растворителей, в том числе ТГФ. В случае же PVK нанесение из ТГФ приведёт к его размытию.

Максимальную эффективность (EQE = 0.14%) продемонстрировало устройство с гетероструктурой ИТО/PEDOT:PSS/PVK/K[Yb(L)<sub>2</sub>]/OXD-7/LiF/Al, при этом наиболее высокую ECE = 441 мкВт/Вт – устройство ИТО/PEDOT:PSS/PVK/K[Yb(LNaph)<sub>2</sub>]/OXD-7/LiF/Al. Таким образом, несмотря на более низкий квантовый выход Yb(LNaph)<sub>2</sub>, введение сопряженного фрагмента увеличивает эффективность электролюминесценции, что обуславливается эффективным транспортом носителей зарядов из-за большей подвижности электронов в эмиссионном слое.

Комплекс Yb(LPyr)(HLPyr) оказался недостаточно растворим в спирте, поэтому он был нанесён из ТГФ, что привело к размытию слоя PVK и, в свою очередь, снизило ECE устройства ИТО/PEDOT:PSS/PVK/Yb(LPyr)(HLPyr)/TPBi/LiF/Al, однако позволило достичь

довольно высокой удельной яркости –  $14 \text{ мкВт/см}^2$  – OLED10. Замена PVK на poly-TPD позволила несколько повысить это значение до  $15 \text{ мкВт/см}^2$ . Это значение ниже, чем для  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L})_2]$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNaph})_2]$  в том числе и потому, что в спектре электролюминесценции, как и фотолуминесценции этого соединения присутствует интенсивная полоса лиганда. Это, однако, натолкнуло на мысль использовать это соединение для того, чтобы впервые реализовать подход к определению температуры эмиссионного слоя в ходе работы OLED методом люминесцентной термометрии.

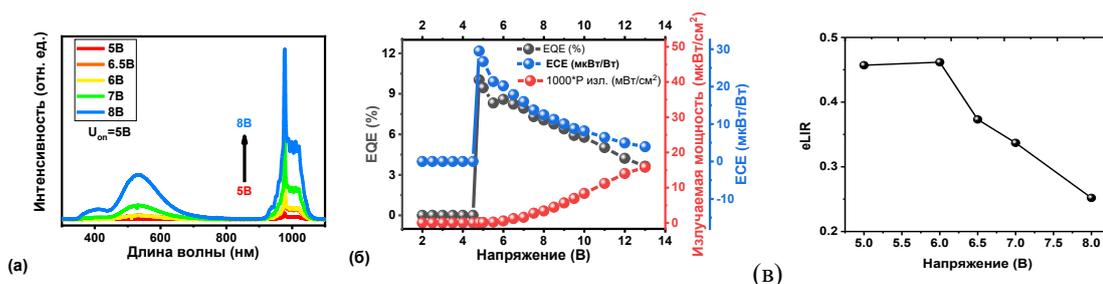


Рис. 53. а) Спектры электролюминесценции, б) зависимости EQE, ECE и испускаемой мощности от напряжения и в) кривая eLIR (electroLuminescence Intensity Ratio =  $I_{\text{Yb}}/(4 \cdot I_{\text{лиганд}})$ ) для OLED10

В силу особенности генерации экситонов при электровозбуждении, только 25% образованных экситонов оказываются синглетными, а 75% триплетными. Поэтому для оценки температуры внутри эмиссионного слоя OLED, необходимо ввести на соотношение экситонов поправку, поэтому в качестве аналитического сигнала был выбран  $e\text{LIR} = I_{\text{Yb}}/(4 \cdot I_{\text{лиганда}})$ . В результате, eLIR составил от 0.27 до 0.47, что соответствует диапазону температур от  $77^\circ\text{C}$  до  $114^\circ\text{C}$  при напряжении от 5В до 8В.

Таким образом увеличение степени сопряжения на примере КС лантанидов с бензил-, нафтил- и пиренил-замещёнными основаниями Шиффа привело к снижению энергии триплетного возбуждённого состояния, квантового выхода и растворимости, а также к увеличению подвижности электронов, что позволило получить OLED с рекордными характеристиками ECE. При этом ухудшение эффективности переноса энергии на катион лантанида было использовано для радиометрического определения температуры внутри эмиссионного слоя.

### 5.5.2 Введение гетероароматического заместителя для повышения подвижности носителей заряда

Фуран- и тиофен-замещённые основания Шиффа обладают дополнительным гетероароматическим ядром с электронодонорными свойствами, что изначально рассматривали как подход к увеличению подвижности носителей заряда для улучшения характеристик OLED. В то же время, низкая растворимость полученных соединений привела к тому, что основной акцент в этой части работы был сделан на изучении влияния

центрального иона металла на характер спектра люминесценции КС. Несмотря на то, что это влияние было ожидаемым, его непосредственное экспериментальное подтверждение этого важно, как часть диссертационной квалификационной работы. В качестве металлов, которые выступали как комплексообразователи, были выбраны  $Ln = Nd, Eu, Gd, Er, Yb$ .

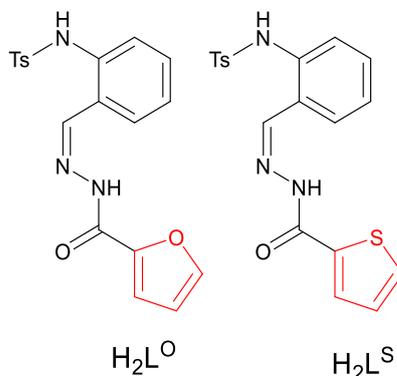


Рис. 54. Фуран- ( $H_2L^O$ ) и тиофен- ( $H_2L^S$ ) замещённые основания Шиффа

Данные основания Шиффа продемонстрировали умеренную растворимость в полярных растворителях, поэтому комплексы лантанидов  $Ln(LX)(HLX)$  с ними были получены по стандартной методике в ТГФ в избытке растворимого лиганда.

В случае  $Ln = Gd$  в спектрах люминесценции КС наблюдается только люминесценция лиганда, что связано с тем, что первое возбужденное состояние гадолиния лежит в УФ диапазоне. Именно поэтому КС гадолиния используют, в том числе и в данной работе, для установления энергии возбужденного состояния лиганда. Обычно при комнатной температуре наблюдается флуоресценция, тогда как при охлаждении до температуры жидкого азота за счет магнитного момента гадолиния проявляется фосфоресценция лиганда. Однако в данном случае КС с анионами  $H_2LO$  демонстрировали флуоресценцию при обеих температурах (300K и 77K), тогда как в спектрах  $Gd(LS)(HLS)$  при обеих температурах наблюдались только полосы фосфоресценции (Рис. 55). По максимуму 0-0 фононного перехода (565 нм) была определена энергия триплетного уровня лиганда в  $Gd(LS)(HLS)$ , которая составила  $17700\text{ см}^{-1}$ .

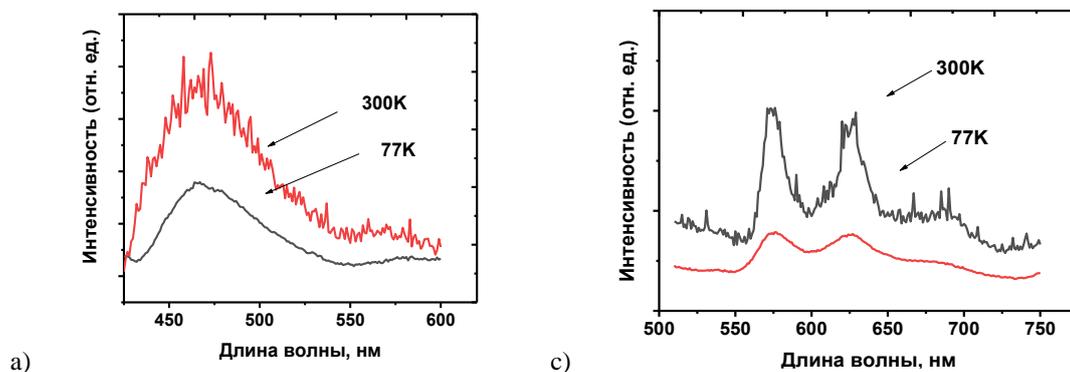


Рис. 55. Спектры люминесценции при комнатной (300K) и пониженной температуре (77K):

а)  $Gd(LO)(HLO)$ , б)  $Gd(LS)(HLS)$

Для определения энергии триплетного возбуждённого состояния  $H_2LO$  была изучена температурная зависимость люминесценции комплексов европия (Рис. 56). Как было показано ранее в нашей группе на примере  $LX = L$ , наличие температурно-зависимого переноса энергии  $Eu \rightarrow L$  делает возможным определить зазор ( $E_a$ ) между уровнем энергии возбуждённого состояния  ${}^5D_0 Eu^{3+}$  ( $17\,200\text{ см}^{-1}$ ) и энергией триплетного возбуждённого состояния лиганда  $T_1$  аппроксимацией полученной зависимости логарифма интенсивности люминесценции европия от обратной температуры (Рис. 57) по уравнению Больцмана:

$$\ln(I) = const + \frac{E_a}{kT}$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $E_a$  – энергия активации с возбуждённого состояния европия на триплетный уровень лиганда, а  $T$  – температура. позволяет оценить разницу

В спектрах люминесценции комплексов европия  $Eu(LO)(HLO)$ , а также  $Eu(LS)(HLS)$  при комнатной температуре наблюдается только люминесценция лиганда, что типично для соединений данного класса. Однако при охлаждении ниже  $150\text{K}$  в спектре люминесценции обоих комплексов наблюдаются характерные полосы люминесценции европия, интенсивность которых растет при охлаждении.

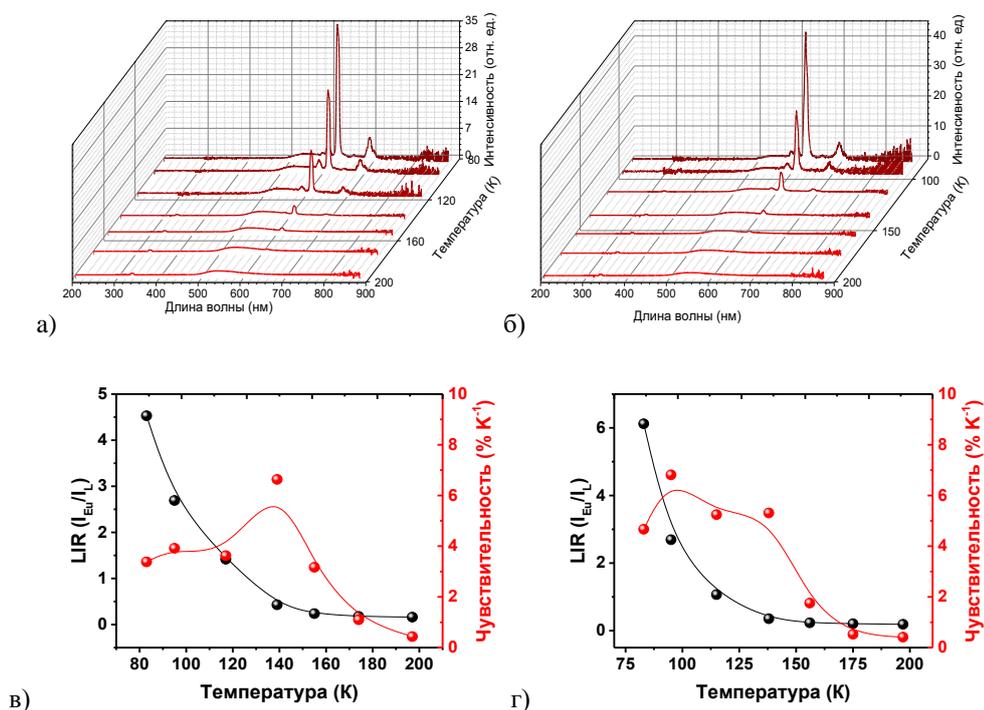


Рис. 56. Спектры люминесценции а), б) и кривые  $LIR/S_r$  в), г) для порошков а), в)  $Eu(LO)(HLO)$  и б), г)  $Eu(LS)(HLS)$  при температурах от  $80$  до  $200\text{K}$  ( $\lambda_{ex} = 337\text{ nm}$ )

С использованием уравнения Больцмана было показано, что  $E_a = 460 \pm 50\text{ см}^{-1}$  для  $Eu(LO)(HLO)$  и  $E_a = 480 \pm 30\text{ см}^{-1}$  для  $Eu(LS)(HLS)$ , соответственно. Из этого следует, что энергия триплетного возбуждённого состояния лигандов равны  $T_1 = 17660\text{ см}^{-1}$  и

$T_1=17680 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно. Последнее значение отлично соответствует величине, полученной при анализе спектров флуоресценции комплекса гадолиния.

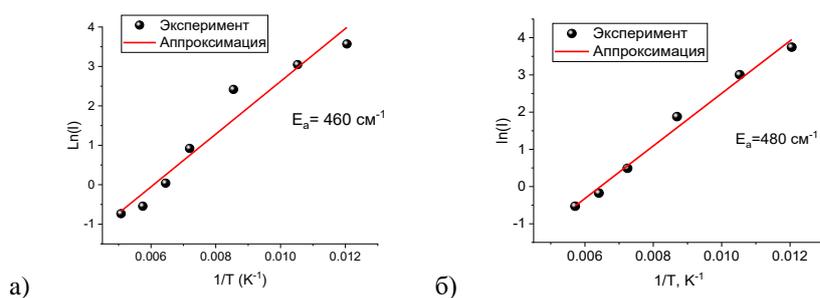


Рис. 57. Зависимость  $\ln(I)$  от обратной температуры ( $T^{-1}$ ) для а)  $\text{Eu}(\text{LO})(\text{HLO})$  и б)  $\text{Eu}(\text{LS})(\text{HLS})$ : экспериментальные данные (черные точки) и аппроксимация (красная линия)

Наличие температурно-зависимой люминесценции КС европия не позволило не протестировать их как материалы для радиометрической низкотемпературной люминесцентной термометрии, аналитическим сигналом для которых является соотношение полос люминесценции европия и лиганда (Рис. 56). Оказалось, что относительная чувствительность люминесценции для этих комплексов очень велика и составляет  $6.8\% \text{ K}^{-1}$  (140 К) для  $\text{Eu}(\text{LO})(\text{HLO})$  и  $7.0\% \text{ K}^{-1}$  (100 К) для  $\text{Eu}(\text{LS})(\text{HLS})$ .

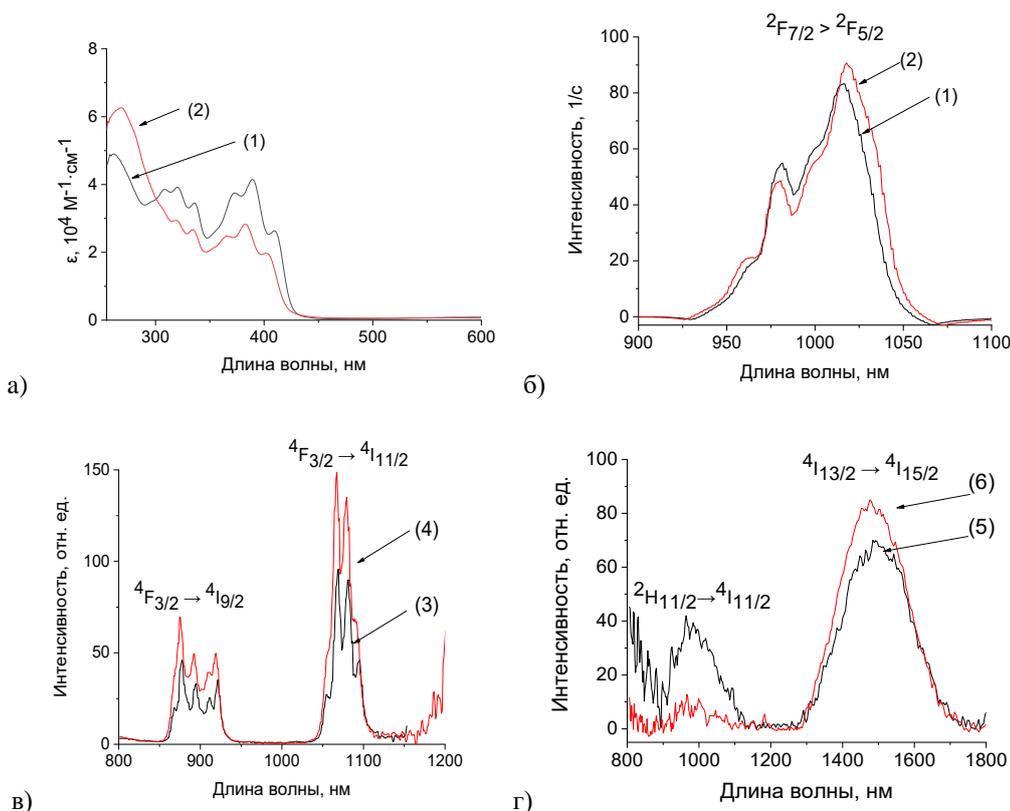


Рис. 58. а) Спектры поглощения ( $10^{-5} \text{ M}$ , ацетонитрил) и б-г) спектры люминесценции (порошков) (1)  $\text{Yb}(\text{LO})(\text{HLO})$ , (2)  $\text{Yb}(\text{LS})(\text{HLS})$ , (3)  $\text{Nd}(\text{LO})(\text{HLO})$ , (4)  $\text{Nd}(\text{LS})(\text{HLS})$ , (5)  $\text{Er}(\text{LO})(\text{HLO})$ , (6)  $\text{Er}(\text{LS})(\text{HLS})$

Наконец, в качестве центрального иона были выбраны ИК излучающие ионы  $Ln = Nd, Er, Yb$ . Все полученные на их основе соединения  $Ln(LX)(HLX)$  ( $LX = LO, LS$ ) демонстрируют металл-центрированную люминесценцию соответствующих лантанидов с высокими для данного металла интенсивностями (Рис. 58). Так, квантовые выходы фотолюминесценции КС иттербия достигли всего 1%, однако эффективность сенсibilизации была достаточной (до 69%) с учётом низкого внутреннего квантового выхода. Коэффициент молярной экстинкции достигает  $45\ 000\ (M \cdot cm)^{-1}$ , что позволяет достичь достаточной для применения интенсивности. Измерить квантовые выходы КС неодима и эрбия не удалось – как и почти для всех полученных в мире КС этих металлов с органическими лигандами, – однако регистрация хорошо разрешенного спектра неодима, а также наблюдение полосы люминесценции эрбия при 1500 нм сами по себе говорят о том, что интенсивность их ИК люминесценции велика относительно других КС этих металлов с органическими лигандами. Действительно, ИК излучающие ионы лантанидов, и в первую очередь неодим и эрбий, чрезвычайно подвержены колебательному тушению и потому в составе КС с органическими лигандами почти никогда не демонстрируют интенсивную фотолюминесценции.

Табл. 16. Люминесцентные характеристики комплексов иттербия

Комплекс	Yb(LO)(HLO)	Yb(LS)(HLS)
$QY_{Yb}^L, \%$	0,9(3)	1,0(3)
$\tau_{obs}, \text{мкс}$	10	10
$\tau_{rad}, \text{мкс}$	750(5)	638(3)
$QY_{Yb}^{Yb}, \%$	1,3	1,6
$\eta_{sens}, \%$	69	63

Высокая термическая стабильность и высокая интенсивность люминесценции, о которых говорилось выше, позволили нам протестировать комплексы  $Yb(LO)(HLO)$  и  $Yb(LS)(HLS)$  в качестве высокотемпературных люминесцентных термометров.

Спектры люминесценции комплексов были получены в диапазоне температур от 80 до 200 К, но никаких изменений в люминесцентных свойствах ожидаемо обнаружено не было. В то же время при нагревании в диапазоне 300-600 К (27-327°C) можно наблюдать как уменьшение общей интенсивности, так и изменение Штарковского расщепление полосы излучения  $Yb^{3+}$ , а именно изменение соотношения интенсивностей полос с максимумом при 980 и 1015 нм.

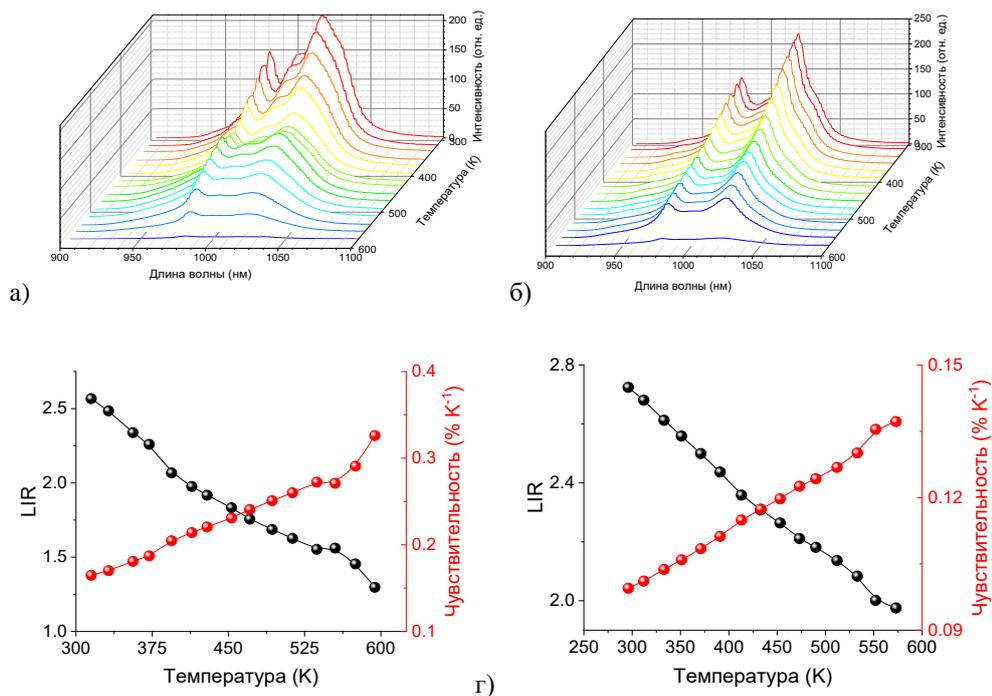


Рис. 59. Спектры люминесценции (а) Yb(LO)(HLO) и (б) Yb(LS)(HLS) в порошках в диапазоне от 293 до 550 К ( $\lambda_{ex} = 380$  нм). LIR и значения чувствительности люминесцентных термометров на основе Yb(LO)(LO) (в) и Yb(LS)(HLS)(г)

С использованием отношения интенсивностей люминесценции (LIR) в полосах 980 и 1015 нм в качестве сигнала была рассчитана относительная чувствительность, которая достигала 0.34%/К и 0.14%/К для порошков Yb(LO)(HLO) и Yb(LS)(HLS), соответственно.

Высокотемпературных люминесцентных термометров, основанных на комплексах лантанидов с органическими лигандами [169–171], не так много, и в ИК диапазоне это второй пример после биметаллических 9-антраценатов Yb-Nd, полученных ранее в нашей группе, где чувствительность достигла 1.8%/К. Это более высокое значение, вероятно, связано с различными механизмами температурной зависимости люминесценции, т.е. с переносом энергии Yb-Nd.

В продолжении работы по температурно-зависимой люминесценции, проводимой в данном разделе, было решено далее развить направление электролюминесцентной термометрии, возможность которого была показана в прошлом разделе. В данном случае в качестве кандидатов в материалы электролюминесцентной термометрии выбрали комплексы европия, поскольку при пониженной температуре они продемонстрировали высокую температурную чувствительность в рациометрическом режиме.

Прежде, чем изучать температурно-зависимую электролюминесценцию КС европия, необходимо было убедиться, что КС с данными лигандами могут выступать в качестве эмиссионных слоев OLED, для чего выбрали КС ИК излучающих ионов, которые демонстрируют характерную металл-центрированную люминесценцию уже при комнатной

температуре. Однако растворимость полученных соединений оказалась слишком мала для их тестирования в OLED. Поэтому *in situ* был проведён синтез  $K[Ln(LX)_2]$  в растворе ТГФ, после чего из этого раствора были нанесены эмиссионные слои OLED в гетероструктуре ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/emitter/TPBi/LiF/Al. Даже в таком виде достаточной растворимостью для нанесения тонкой плёнки обладали только комплексы  $K[Ln(LS)_2]$ , поэтому только для них были получены ИК излучающие OLED: OLED12 ( $Ln = Yb$ ) и OLED13 ( $Ln = Nd$ ).

OLED12 продемонстрировал только ионную электролюминесценцию иттербия, при этом максимальная эффективность в ИК области достигла 18 мкВт/Вт. OLED13 продемонстрировал слабоинтенсивную электролюминесценцию неодима при 900 нм на фоне люминесценции лиганда. Плотность тока в обоих устройствах оказалась достаточно высокой, что позволяет даже в отсутствие данных photo-CELIV (КС были почти нерастворимы) говорить об ожидаемо высокой подвижности носителей заряда.

Наконец, для проверки возможностей электролюминесцентной термометрии был получен OLED14 на основе комплекса европия с излучением в видимом спектре. Для этого также был использован только комплекс  $K[Eu(LS)_2]$ , полученный *in situ*. Как и ожидалось, при комнатной температуре он демонстрировал только интенсивную электролюминесценцию лиганда. Согласно его ВАХ, наблюдалась высокая плотность тока.

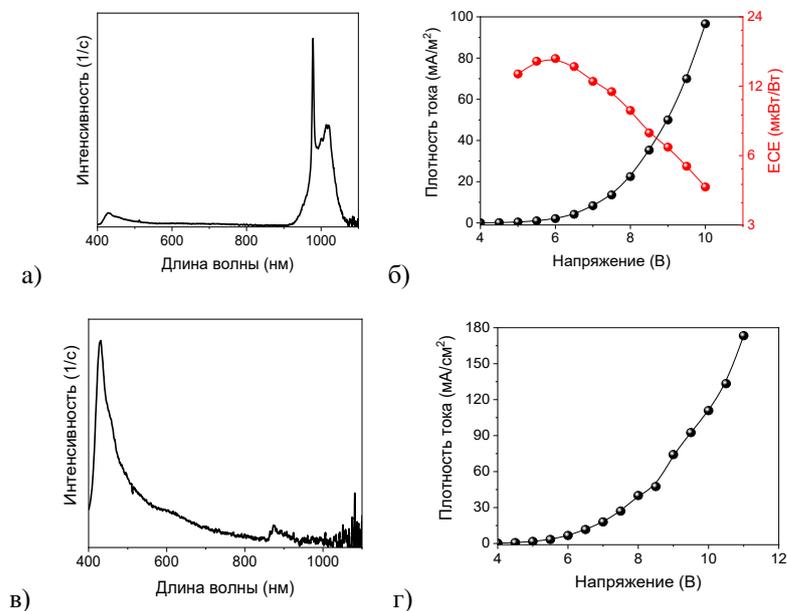


Рис. 60. а) Спектры электролюминесценции OLED12 при  $U_{on}$  напряжении; б) вольт-амперная кривая и энергетическая эффективность OLED12; в) спектры электролюминесценции OLED13 при  $U_{on}$  напряжении; г) вольт-амперная кривая OLED13

Чтобы определить зависимость формы спектра электролюминесценции от температуры, OLED устройство было помещено в сосуд Дьюара (Horiba) с прозрачной нижней частью и были измерены спектры электролюминесценции OLED при охлаждении

до  $-195^{\circ}\text{C}$ . В спектрах электролюминесценции, измеренных при напряжении 30 В, интенсивность эмиссии значительно возросла, и появилась люминесценция европия.

Важно отметить, что форма спектров электролюминесценции и фотолюминесценции  $\text{Eu}(\text{LS})(\text{HLS})$  при температуре  $-195^{\circ}\text{C}$  существенно различается. Это может быть объяснено различием во времени жизни возбужденных состояний лиганда и европия: первое находится в диапазоне  $\sim\text{нс}$ , в то время как второе – в диапазоне  $\sim\text{мс}$ .

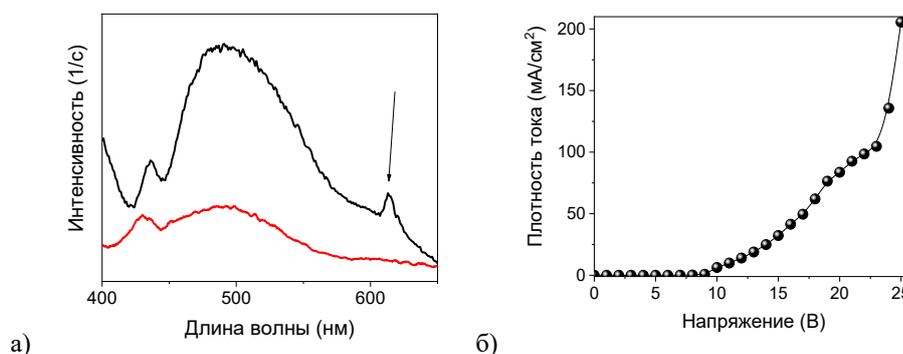


Рис. 61. а) Спектры электролюминесценции OLED14 при комнатной температуре (красная линия) и температуре жидкого азота (черная линия); б) кривая вольт-амперной характеристики OLED14

Таким образом, было показано, что центральный катион лантанида в КС определяет состав спектра эмиссии, а также фотолюминесцентные и термометрические свойства. В результате правильного подбора катиона лантанида могут быть получены материалы для люминесцентной термометрии в широком диапазоне температур. Кроме того, были экспериментально показан подход к измерению температуры эмиссионного слоя в нормальных условиях и подход к получению электролюминесцентного термометра при охлаждении до температуры жидкого азота.

### 5.5.3 Получение разнолигандных комплексов

В качестве еще одного подхода к увеличению подвижности носителей заряда, а также еще одного подхода к дизайну и синтезу неорганических соединений с заданными свойствами и для изучения фундаментальных основ получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе стало получение разнолигандных комплексов с лигандами, сочетающими подвижность носителей заряда разных знаков. Это может быть осуществлено как нанесением плёнки эмиссионного слоя из смеси двух комплексов с использованием оснований Шиффа с электрон-донорными и электрон-акцепторными заместителями, так и на более высокой степени гомогенности – при использовании разнолигандного комплекса (РЛК). Второй вариант предпочтительнее, однако для его реализации необходимо получить разнолигандный КС. Низкая координирующая способность ионов лантанидов обычно препятствует образованию таких

комплексов, поскольку из-за обмена лигандами между лабильными комплексами образуется статистическая смесь. В то же время, именно с лигандами данного класса образуются стабильные комплексы, что делает возможным реализацию данного подхода.

В качестве лигандов были выбраны трифенил- ( $H_2LNPh_3$ ), карбазол- ( $H_2Lcbz$ ), бензоксазол- ( $H_2LNO$ ), бензотиазол- ( $H_2LNS$ ), метилоксодиазол- ( $H_2L(NON)Me$ ) и фенилоксодиазол-замещённые ( $H_2L(NON)Ph$ ) основания Шиффа.

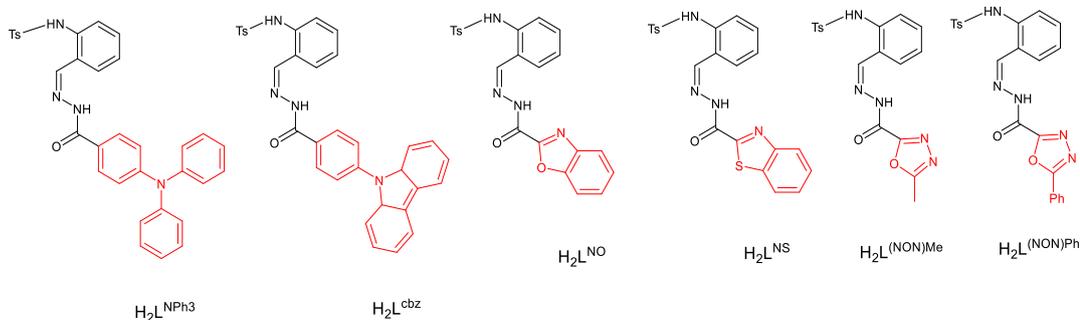


Рис. 62. Структурные формулы оснований Шиффа с электронодонорными ( $H_2LNPh_3$ ,  $H_2Lcbz$ ) и электроноакцепторными ( $H_2LNO$ ,  $H_2LNS$ ,  $H_2L(NON)Me$ ,  $H_2L(NON)Ph$ ) заместителями

Среди полученных оснований Шиффа  $H_2Lcbz$  не растворялся даже в ТГФ. Поэтому даже длительное (более недели) кипячение его суспензии в ТГФ с гидроксидом лантанида не привело к образованию комплекса, поскольку по данным РФА осадок представлял собой исходный лиганд с небольшой примесью, возможно, целевого соединения (Рис. 63).

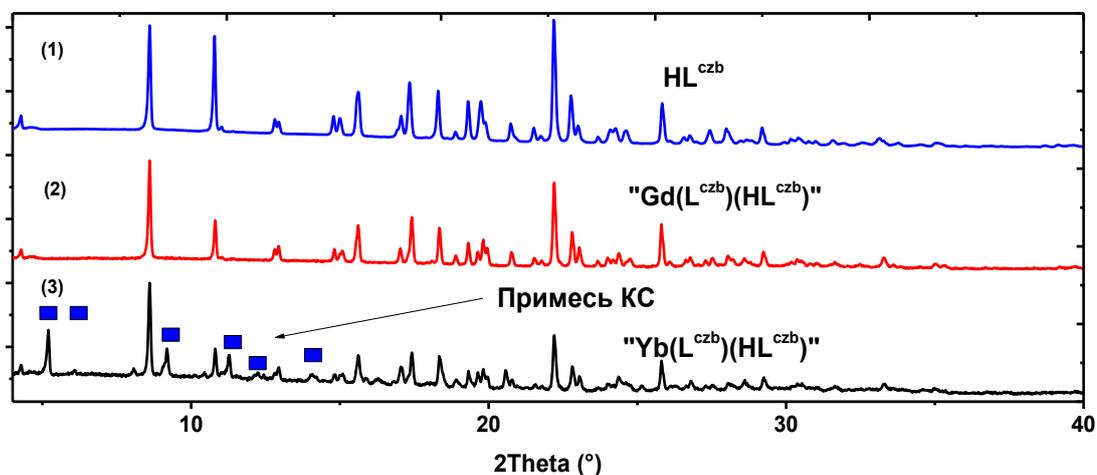


Рис. 63. Порошковая дифрактограмма (1)  $HL^{czb}$  и продуктов реакции  $HL^{czb}$  с (2)  $Gd(OH)_3$  и (3)  $Yb(OH)_3$

С остальными комплексами были успешно получены координационные соединения  $Ln(LX)(HLX)$  и  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ , состав которых был подтверждён по совокупности РФА, ТГА, ИК и ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии, как описано в разделах 5.2-5.3.

Выбор лигандов для получения разнолигандных комплексов был осуществлён после оценки эффективности люминесценции иттербия этих комплексов. Все комплексы иттербия продемонстрировали характерную для перехода иона иттербия  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ИК

люминесценцию в области около 1000 нм, а люминесценция лиганда отсутствовала, что может указывать на достаточно эффективную передачу энергии лиганд→иттербий. Внешние же квантовые выходы ИК люминесценции различались: в то время как для Yb(LNPh3)(HLNPh3) и K[Yb(LNPh3)<sub>2</sub>](Solv) они были аналогичны ранее известным КС с лигандами этого класса [39] (Табл. 17), для комплексов с L(NON)Ph они были в два раза ниже, а для других комплексов вообще слишком малы для измерения. На основании этих данных для получения разнолигандных комплексов были выбраны лиганды LNPh3 и L(NON)Ph.

Табл. 17. PLQY для КС иттербия с основаниями Шиффа

L =	LNPh3	LNO	LNS	L(NON)Me	L(NON)Ph	<b>L1+L5</b>
Yb(LX)(HLX)	1.45	--	0.9	0.4	0.7	<b>1.5</b>
K[Yb(LX) <sub>2</sub> ]	1.45	--	--	--	0.7	<b>1.65</b>

Синтез разнолигандных КС проводился также по гидроксидной методике реакцией гидроксида лантанида с гомогенной смесью оснований Шиффа в избытке (H<sub>2</sub>L1 и H<sub>2</sub>L2) в растворе ТГФ с выделением целевого соединения фильтрованием в виде осадка после медленного упаривания раствора. В результате, в осадке может оказаться статистическая смесь Ln(L1)(HL2), Ln(L1)(HL1), Ln(HL1)(HL2) и Ln(L2)(HL2) или, другими словами, только 50% полученного КС будет разнолигандным. Однако разделение этой смеси не проводили, поскольку за счет диссоциации по уравнению (4) при растворении опять будет образовываться смесь.

Вместо этого по стандартной методике растворением в спиртовом растворе КОН с последующей перекристаллизацией из ТГФ был получен комплекс K[Ln((LNPh3)(L(NON)Ph))]. Он оказался рентгеноаморфным, что, хотя и не подтверждает получение РЛК, косвенно указывает на то, что полученный продукт не является смесью двух отдельных кристаллических КС. Более того, полученный КС демонстрировал большую растворимость, чем родительские K[Ln((LNPh3)<sub>2</sub>] и K[Ln(L(NON)Ph)<sub>2</sub>], что, с одной стороны, позволило отделить его перекристаллизацией, а с другой – косвенно указывает на образование нового, разнолигандного, комплекса. Комплекс продемонстрировал высокую термическую стабильность и разлагается в два этапа после 400°C (Рис. 64).

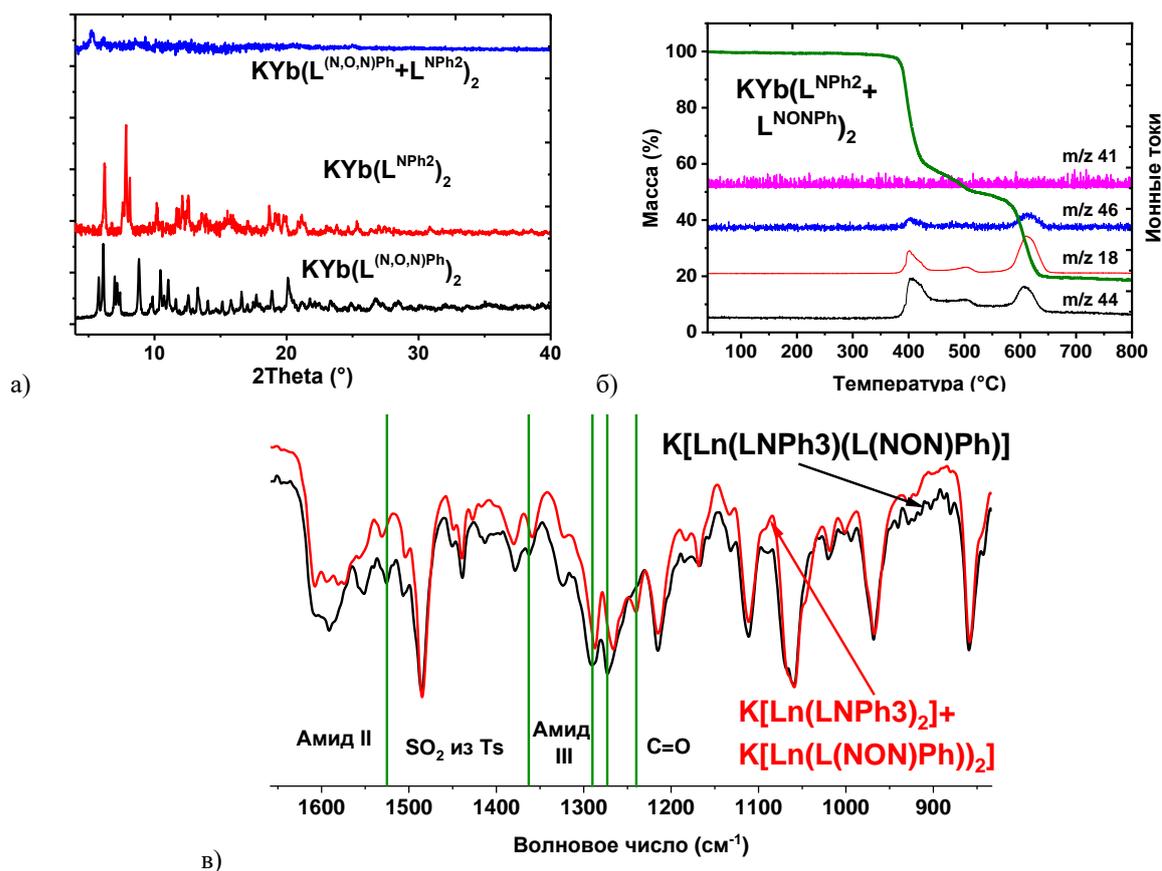


Рис. 64. а) Сравнение дифрактограмм, б) ТГА и в) ИК спектроскопия ОЛК и РЛК

Для того, чтобы убедиться в образовании разнолигандного комплекса, также соразтворением была получена смесь  $K[Yb(LX)_2](Solv)$  ( $LX = L(NON)Ph, LNPh_3$ ), обозначенная как  $[KYb(LNPh_3)_2 + KYb(L(NON)Ph)_2]$ . Было также важно убедиться, что в этой смеси не происходит обмена лигандами из-за лабильности комплексов. Следовательно, первая задача состояла в том, чтобы идентифицировать образование разнолигандного комплекса  $K[Ln((LNPh_3)(L(NON)Ph)]$  в первом случае и его отсутствие во втором.

Для подтверждения существования РЛК в растворе были проанализированы спектры  $^1H$  ЯМР  $K[Ln((LNPh_3)(L(NON)Ph)]$ , а также  $[KYb(LNPh_3)_2 + KYb(L(NON)Ph)_2]$ , в сравнении со спектрами однороднолигандных КС  $K[Yb(LNPh_3)_2]$  и  $K[Yb(L(NON)Ph)_2]$ . Спектр разнолигандного комплекса  $K[Ln((LNPh_3)(L(NON)Ph)]$  содержит сигналы, которые отсутствуют в спектрах индивидуальных КС (Рис. 65а). В то же время спектр смеси  $[K[Yb(LNPh_3)_2] + K[Yb(L(NON)Ph)_2]$  представляет собой комбинацию сигналов спектров отдельных КС. По-видимому, это связано с тем, что комплексы лантанидов  $K[Ln(LX)_2]$  с этими лигандами не являются лабильными, обмена лигандами не происходит, и образование разнолигандного комплекса не происходит даже после длительного (более двух недель, Рис. 65б) стояния раствора. Важно отметить, что противоположная ситуация

ранее наблюдалась в нашей группе при получении разнолигандных  $\beta$ -дикетонатов [172]: они лабильны, и смешение гомолигандных комплексов приводит к образованию такого же разнолигандного комплекса, как и из смеси лигандов.

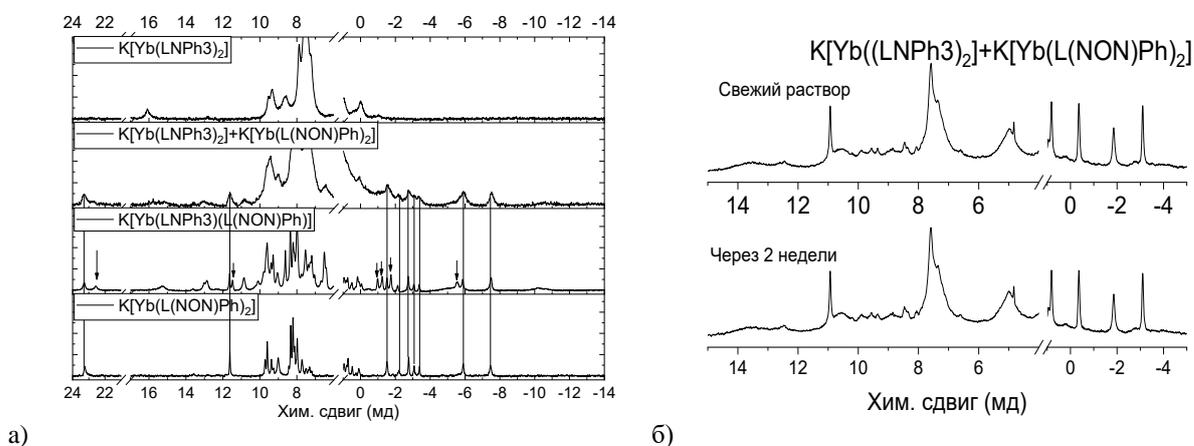


Рис. 65. Данные  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии а) отдельных комплексов, их смеси и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})]$  и б) смеси сразу после получения и через 2 недели

Наконец, чтобы доказать образование разнолигандного комплекса  $\text{K}[\text{Ln}((\text{LNPh}_3)(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})]$ , была исследована фотолюминесценция. Измерение квантовых выходов фотолюминесценции однородно- и разнолигандных КС (или РЛК)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2]$  и  $\text{Yb}(\text{LX})(\text{HLX})$  показало, что для РЛК PLQY выше почти в 2 раза и составляет 1.65%. Это является еще одним свидетельством образования разнолигандного комплекса. Наконец, измерение кривой затухания люминесценции показало, что, во-первых, она является моноэкспоненциальной, что подтверждает образование индивидуального соединения, а во-вторых, наблюдаемое время жизни отличается от такового для родительских ОЛК.

Таким образом, из-за высокой стабильности комплексов в растворе разнолигандные комплексы не могут быть получены путем сорастворения однороднолигандных. Однако при синтезе КС из смеси лигандов был получен РЛК  $\text{K}[\text{Ln}((\text{LNPh}_3)(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})]$ .

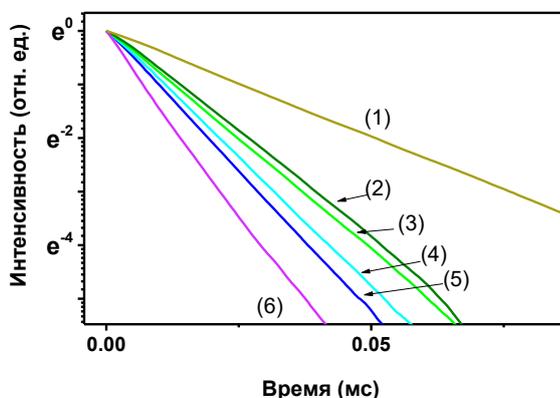


Рис. 66. Кинетики релаксации 1)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNONPh})_2]$ , 2)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)(\text{LNONPh})]$ , 3)  $\text{Yb}(\text{LNPh}_3)(\text{HLNONPh})$ , 4)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)_2]$ , 5)  $\text{Yb}(\text{LNPh}_3)(\text{HLNPh}_3)$ , 6)  $\text{Yb}(\text{LNONPh})(\text{HLNONPh})$

Полученные ОЛК  $K[Yb(LX)_2](Solv)$  ( $LX = LNPh_3, L(NON)Ph$ ), РЛК  $K[Yb((LNPh_3)(L(NON)Ph))]$ , а также смесь КС  $[KYb(LNPh_3)_2 + KYb(L(NON)Ph)_2]$  были протестированы в OLED в следующей гетероструктуре ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $K[Yb(LX)_2]$ /TPBi/LiF. Эмиссионный слой наносили из ТГФ (Табл. 18).

Табл. 18. Характеристики полученных OLED устройств

OLED	Эмиттер	$U_{on}$	Яркость [мкВт/см <sup>-2</sup> ]	100×EQE, %	ECE, мкВт/Вт
15	$K[Yb(LNPh_3)_2]$	3,5	4.5	3.5	110
16	$K[Yb(L(NON)Ph)_2]$	4	-	-	-
17	$K[Yb(LNPh_3 + L(NON)Ph)]$	3	16	4.5	<b>140</b>
18	$K[Yb(LNPh_3)_2] + K[Yb(L(NON)Ph)_2]$	4	-	-	-

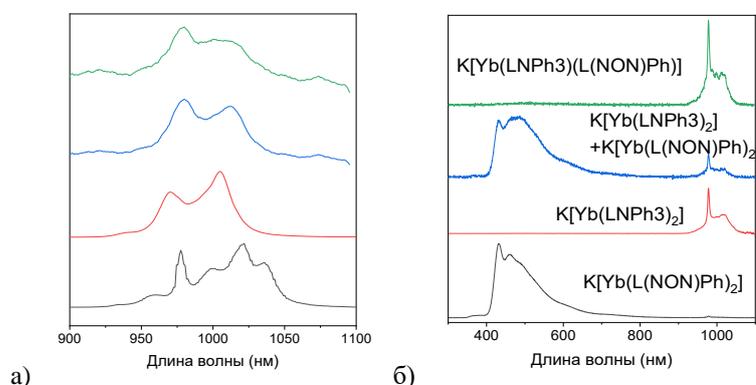


Рис. 67. Нормированные спектры фотолюминесценции порошков  $K[Yb(LX)_2]$  и б) спектры электролюминесценции OLED1-4 при 5В. Одинаковые цвета графиков соответствуют одинаковым комплексам

В спектре электролюминесценции (ЭЛ) комплекса  $K[Yb(L(NON)Ph)_2]$  наблюдалась преобладающая широкополосная эмиссия транспортного слоя, в то время как интенсивность излучения иттербия была очень низкой. Предположительно, это связано с низким квантовым выходом этого комплекса, который составил всего 0.7%. В то же время  $K[Yb(LNPh_3)_2]$  продемонстрировал только ИК люминесценцию иттербия, эффективность которой достигла  $ECE = 110$  мкВт/Вт.

Спектр ЭЛ смеси  $[KYb(LNPh_3)_2 + KYb(L(NON)Ph)_2]$  содержал как полосу излучения органического лиганда, так и полосу эмиссии катиона иттербия, и ожидаемо представлял собой сумму спектров индивидуальных  $K[Yb(LNPh_3)_2]$  и  $K[Yb(L(NON)Ph)_2]$ . Напротив, OLED17 на основе разнолигандного комплекса  $K[Yb((LNPh_3)(L(NON)Ph))]$  продемонстрировал только иттербий-центрированную люминесценцию, что еще раз указывает на разницу в составе смеси ОЛК и разнолигандного комплекса. Более того, эффективность ИК люминесценции OLED17 достигает 140 мкВт/Вт (Рис. 67б) и, таким

образом, превосходит эффективность ИК люминесценции обоих OLED устройств на основе однороднолигандных КС, доказывая перспективность предложенного подхода.

Таким образом, показана возможность получения разнолигандных комплексов лантанидов с основаниями Шиффа. Образование РЛК позволило повысить растворимость, а также эффективность фото- и электролюминесценции за счёт повышения PLQY и сочетания подвижности электронов и дырок в рамках одного материала эмиссионного слоя.

## 5.6 КС лантанидов с азидометил-замещёнными основаниями Шиффа в качестве индикатора сульфид-аниона

Как показано в недавних исследованиях, в организме человека  $H_2S$  является эндогенно вырабатываемым газообразным сигнальным соединением (газотрансмиттером), которое регулирует несколько важнейших систем, таких как сердечно-сосудистая, нейронная и иммунная.  $H_2S$  также действует как антиоксидант или поглотитель активных форм кислорода и азота в клетках, и препараты, высвобождающие  $H_2S$ , в настоящее время используются для лечения сердечно-сосудистых и воспалительных заболеваний [177–181]. Более того, биологический эффект  $H_2S$  рассматривается учеными [179] в тесной взаимосвязи с  $NaHS$  [182] и  $S^{2-}$  [183]. Поэтому крайне важно обеспечить чувствительное и надежное обнаружение сульфидов в биологических образцах и внутри живых клеток. Особенно полезными в этой области могут быть данные люминесцентных измерений из-за их высокой чувствительности и удобства использования в живых клетках или тканях [184–188]. Азидо-группа известна своей способностью селективно восстанавливаться при взаимодействии с  $H_2S$  [189,190],  $NaHS$  [191], и  $S^{2-}(Na_2S)$  [192]. Кроме того, подобное восстановление способно повлиять на люминесцентные свойства [191,193,194]. Поэтому азидометил-замещённые основания Шиффа и КС лантанидов с ними были выбраны в качестве основы для получения люминесцентных индикаторов сульфид-аниона.

Растворимость  $Yb(LX)(HLX)$  и  $K[Yb(LX)_2](H_2O)_n$  ( $L=LN3, LBrN3$ ) была измерена в различных растворителях и приведена в Табл. 19. Еще раз показано, что растворимость  $K[Yb(LX)_2](H_2O)_n$  заметно (в 5 раз) выше, чем у  $Yb(LX)(HLX)$ .

Табл. 19. Растворимость комплексов иттербия с азидометил-замещёнными основаниями Шиффа

Растворимость, г/л	$Yb(LN3)(HLN3)$	$K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$	$Yb(LBrN3)(HLBrN3)$	$K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$
	<0.01	0.08	<0.01	0.15
$CH_3C(O)CH_3$	3.5	28	12	33
ТГФ	4.5	33	21	40
EtOH	0.55	3.3	0.5	3.9
$CH_3CN$	1.2	6.2	1.8	8.0
ДМСО	>20	>100	>20	>100

Поскольку предполагается использование данных соединений в качестве биосенсора в биосовместимых растворителях (1-5 об. %) для внутривенного введения или <20 об. % для внутримышечного введения в виде водного раствора ДМСО), фотофизические характеристики измеряли в растворе ДМСО. Стабильность относительно диссоциации была продемонстрирована в разделе 5.3.

Сразу отметим, что коэффициент молярной экстинкции был высок (для  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$  – до  $45300 \text{ (M}\cdot\text{см)}^{-1}$ ), а красный край достигает видимого диапазона (до 430 нм), что важно для применения в биовизуализации.

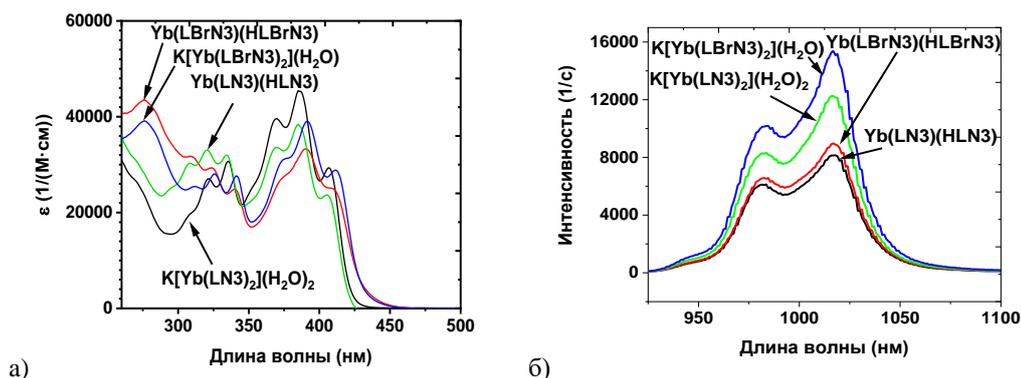
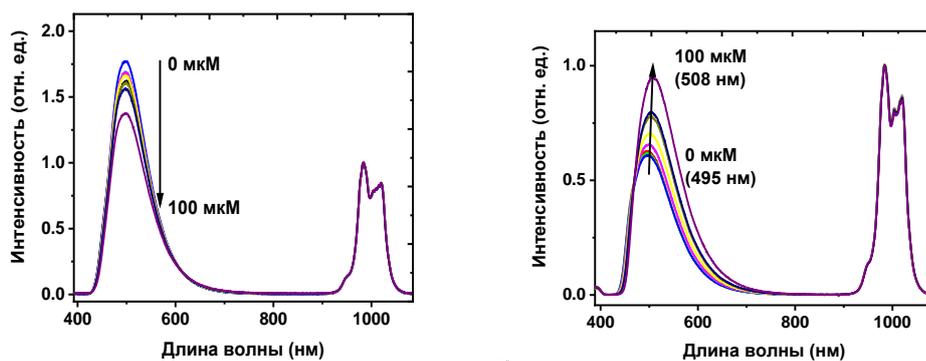


Рис. 68. а) Спектры поглощения и б) спектры люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  для  $\text{Yb}(\text{LX})(\text{HLX})$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{LX} = \text{LN3}, \text{LBrN3}$ ) (ДМСО, 20 мМ,  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ нм}$ )

Спектры люминесценции демонстрировали типичное узкополосное излучение  $\text{Yb}^{3+}$  с центром около 1000 нм; дополнительно присутствовало низкоинтенсивное излучение лиганда. Квантовые выходы и наблюдаемое время жизни ( $\tau_{\text{obs}}$ ) в ИК-диапазоне приведены в Табл. 8. По светимости ( $L_s = QY \cdot \epsilon$ ) полученные комплексы превосходят многие существующие ИК-излучающие соединения [195]. Таким образом, комплексы  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{L} = \text{LN3}, \text{LBrN3}$ ) растворимы в ДМСО, устойчивы в растворе к диссоциации и обладают высокой эмиссионной активностью, в частности, в инфракрасном диапазоне.

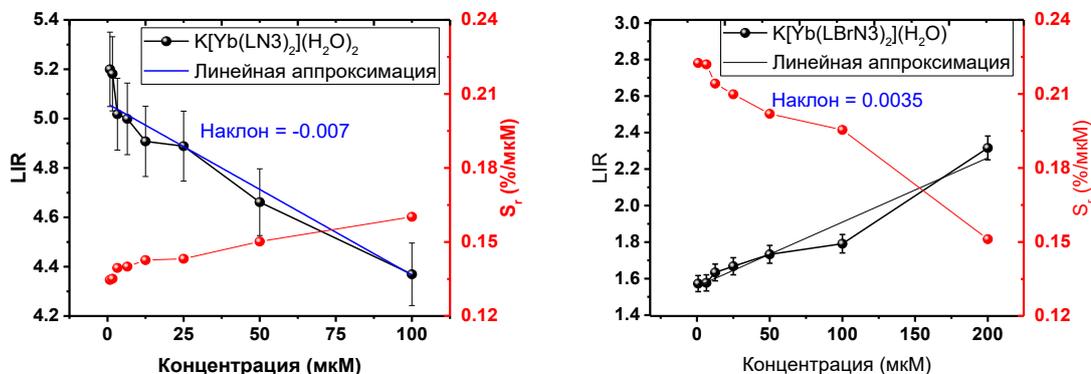
Для тестирования полученных комплексов в качестве индикатора сульфид-аниона был использован сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) в качестве экзогенного источника  $\text{S}^{2-}$ . Для проверки люминесцентных характеристик сенсорной системы были приготовлены 1 мМ раствор комплекса в ДМСО и раствор, содержащий как 1 мМ комплекса, так и 100 мкМ сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) в ДМСО. Тестируемый раствор готовили путем смешения необходимых количеств исходных растворов с конечной концентрацией сенсора 1 мМ. Тестируемый раствор перемешивали в течение 1 часа, а затем регистрировали спектры люминесценции при возбуждении при 380 нм (Рис. 69).



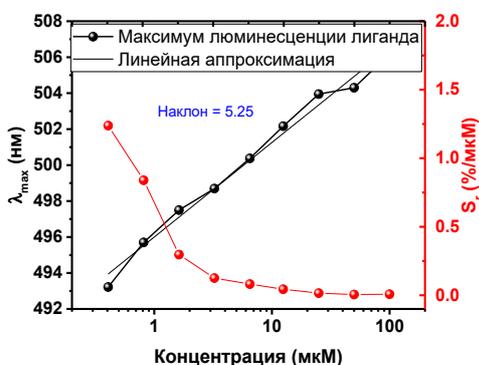
а) б)

Рис. 69. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}}=380$  нм) 1 мМ раствора ДМСО а)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  и б)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LBrN3})_2](\text{H}_2\text{O})$  при добавлении содержащего  $\text{S}^{2-}$  раствора соответствующего комплекса в концентрации 1 мМ в ДМСО

Интенсивность люминесценции ионов иттербия практически не зависела от концентрации  $\text{S}^{2-}$ , что вполне объяснимо, учитывая очень схожие интенсивности ИК-люминесценции комплексов иттербия с другими родственными основаниями Шиффа, которые различались заместителями [45,46,102,103,162,196]. В то же время положение и интенсивность свечения лиганда изменялись при добавлении  $\text{S}^{2-}$ , что позволяло использовать как максимум положения полосы излучения лиганда, так и соотношение интенсивностей свечения (LIR) лиганда и иттербия в качестве сенсорного отклика.



а) б)



в)

Рис. 70. Зависимость LIR-концентрация и чувствительность-концентрации для раствора ДМСО а)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  и б)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LBrN3})_2](\text{H}_2\text{O})$ . в) Зависимость положения полосы излучения лиганда и зависимость чувствительности от концентрации для  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LBrN3})_2](\text{H}_2\text{O})$  в растворе ДМСО

Кривая люминесцентного отклика ( $LIR = I_{420-800}/I_{800-1100}$  в зависимости от концентрации  $S^{2-}$ ) показана на Рис. 70 для  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  и  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ . Чувствительность этих соединений была рассчитана как  $S = (dLIR/dC)/LIR \cdot 100\%$ . Было показано, что максимальная чувствительность для обоих комплексов достигла 0.16%/мкМ для  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  и 0.22%/мкМ для  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ , в то время как чувствительность при определении концентрации от положения максимума полосы излучения лиганда достигала 1.2%/мкМ, что делает оба комплекса перспективными для определения содержания сульфид-анионов.

В этой связи, важно показать отсутствие цитотоксичности. Согласно стандарту ISO 10993-5 для испытаний медицинских изделий на цитотоксичность *in vitro*, пороговой концентрацией исследуемых соединений является концентрация, которая снижает жизнеспособность клеток *in vitro* на 20%. Чтобы оценить этот порог концентрации комплексов  $K[Yb(LX)_2](H_2O)_n$  ( $L = LN3, LBrN3$ ), их цитотоксичность определяли на клетках MCF-7 (рака молочной железы человека) с помощью анализа WST-1.

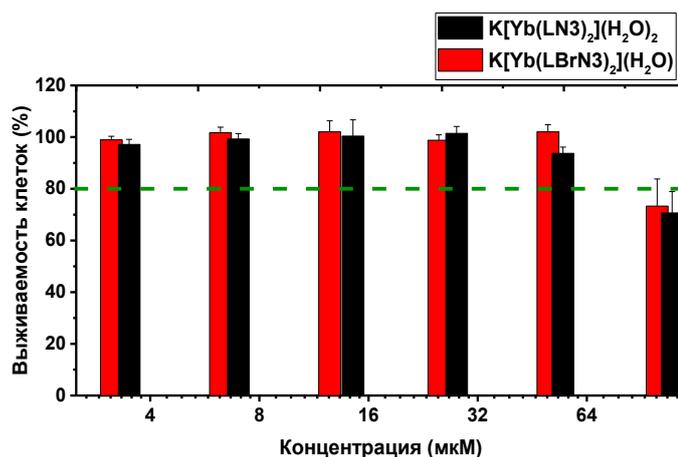


Рис. 71. Выживаемость клеток MCF-7 (клеток рака молочной железы человека) после 24-часовой инкубации с комплексами  $K[Yb(LX)_2](H_2O)_n$  ( $LX = LN3, LBrN3$ )

Для обоих комплексов выживаемость клеток снизилась на 20% при концентрации 80 мкМ (0.09 г/л), что уже является достаточно высокой концентрацией для обычной клеточной визуализации (Рис. 71).

Таким образом введение азидометильной группы в состав лиганда не повлияло на квантовый выход и интенсивность люминесценции полученных КС иттербия, но привело к увеличению растворимости, снижению термической стабильности, а также к появлению чувствительности ИК люминесценции к концентрации сульфид-аниона. Максимальная  $S_T$  составила 1.2%/мкМ для  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ .

## 5.7 Получение гетеробиметаллических конъюгатов КС лантанидов клик-реакцией

Гетеробиметаллические соединения лантанидов демонстрируют широкую область потенциального применения, особенно в таких областях, как сенсорика [199,200], термометрия [171,201,202], ап-конверсия [124,137,203], томография [204,205] и биовизуализация [206–208]. Как уже было сказано ранее (см. 2.12-2.13), типичные методы получения молекулярных гетеробиметаллических соединения для лантанидов затруднены. Поэтому в данном разделе на примере стабильных в растворе анионов состава  $[Ln(LX)_2]^-$  с азидометил- и этинил-замещёнными основаниями Шиффа предложено получение молекулярных гетеробиметаллических соединения лантанидов при помощи клик-реакции – азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемого медью (CuAAC) – между лигандами двух монометаллических КС.

Для доказательства возможности такой реакции последовательно были пройдены четыре стадии: 1) получение оснований Шиффа ( $H_2LN3$ ,  $H_2Lyl$ ), 2) синтез октадентатного основания Шиффа ( $H_4Lclick$ ) путём клик-реакции тетрадентатных  $H_2LN3$ ,  $H_2Lyl$ , 3) получение комплексов лантанидов с синтезированными лигандами, в том числе октадентатным для подтверждения его реакционной способности и, наконец, 4) клик-реакции между лигандами монометаллических КС лантанидов.

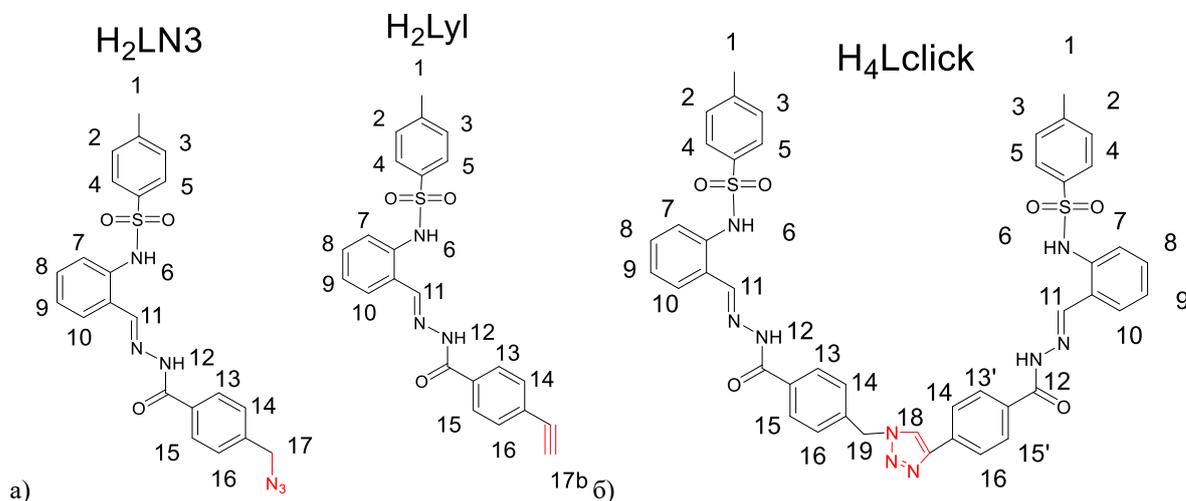


Рис. 72. а) Тетрадентатные азидометил- и этинил-замещённые основания Шиффа. б) Октадентатное основание Шиффа. Нумерация протонов соответствует номерам сигналов в  $^1H$  ЯМР спектрах

Синтез октадентатного лиганда ( $H_4Lclick$ ) был проведён в атмосфере аргона в растворе метанола. В качестве катализатора был использован сульфат меди (II) в смеси с аскорбатом натрия, которые были добавлены в реакционную смесь в виде водных растворов. Количество катализатора было выбрано на уровне 5 моль.%. Получение основания Шиффа было подтверждено по появлению сигнала 18 протона, а также из-за

сдвига сигнала протона 17b этинильной группы после образования триазола, а кроме того по сдвигу сигнала CH<sub>2</sub>-группы азидометильного фрагмента (17) в сторону слабого поля до 5.8 мд (сигнал 19).

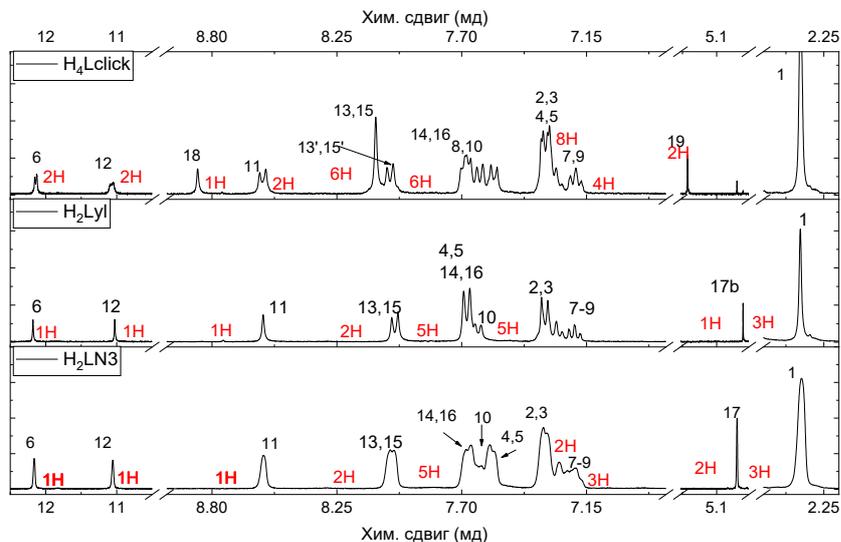


Рис. 73. <sup>1</sup>H ЯМР спектры оснований Шиффа

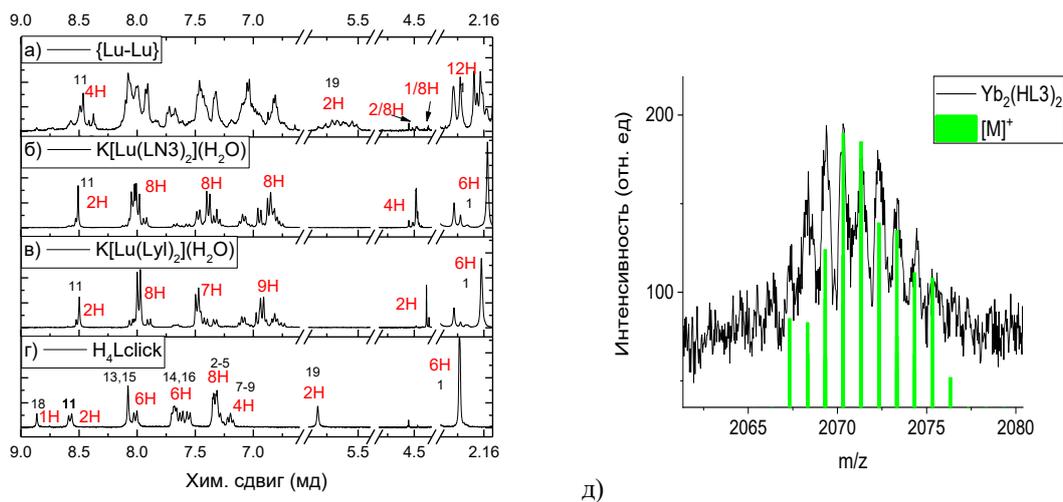


Рис. 74. <sup>1</sup>H ЯМР спектры: а) {Lu-Lu}, б) K[Lu(LN3)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O), в) K[Lu(Lyl)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O), г) H<sub>4</sub>Lclick. д) MALDI-TOF масс-спектр Yb<sub>2</sub>(HLclick)<sub>2</sub>(Solv). Зеленым показано теоретическое изотопное распределение

Полученное октадентатное основание Шиффа оказалось почти нерастворимо в органических полярных растворителях за исключением ДМФА и ДМСО, а также демонстрировало слабую (0.5 г/л) растворимость в ТГФ. Поэтому синтез комплексов лантанидов с H<sub>4</sub>Lclick осуществлялся взаимодействием с двумя эквивалентами гидроксида лантанида в избытке ТГФ. Полученные соединения Ln<sub>2</sub>(HLclick)<sub>2</sub>(Solv) были охарактеризованы по совокупности методов, по аналогии с тем, что описано в разделе 5.2.1.

Следующим этапом было получение конъюгатов двух монометаллических КС лантанидов, среди которых были выбраны соединения K[Ln(LX)<sub>2</sub>](Solv), где LX = LN3, Lyl, Ln = Nd, Gd, Er, Yb, Lu, образующие стабильные в растворе комплексные анионы. Получение этих КС было проведено по ранее описанной методике реакцией раствора

основания Шиффа в ТГФ с гидроксидом лантанида с последующим выделением  $\text{Ln(LX)(HLX)}$  и синтезом  $\text{K[Ln(LX)}_2\text{](Solv)}$  в растворе ТГФ. Клик-реакция была проведена в аналогичных условиях: в растворе КС лантанидов в метаноле в атмосфере аргона, в качестве катализатора был использован сульфат меди и аскорбат натрия с кипячением в течение суток.

Для начала, чтобы упростить анализ спектров ЯМР, были объединены два комплекса диамагнитного лютеция. Реакция для полноты протекания была проведена в течение недели. Выделенный центрифугированием и промытый конъюгат  $\{\text{Lu-Lu}\}$  был проанализирован с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР (Рис. 74) спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии (Рис. 75). Масс-спектр демонстрирует формирование конъюгата  $\{\text{Lu-Lu}\}$  по наличию интенсивного сигнала при  $m/z$  2152 с распределением изотопов, которое совпадает с теоретическим.

Поскольку каждый из комплексов содержит две реакционноспособные группы, продукт реакции может содержать как димеры, так и/или олигомеры или даже полимеры, что может зависеть от времени проведения реакции. Для определения преобладающего продукта были проанализированы спектры  $^1\text{H}$  ЯМР (Рис. 74). Этот анализ также был направлен на выявление наиболее информативных диапазонов, которые в дальнейшем помогут анализировать данные ЯМР комплексов, содержащих парамагнитные ионы, то есть Yb, Nd и Er, и даже их комбинации.

Большинство сигналов исходных комплексов и продуктов перекрываются, что усложняет их анализ, в отличие от сигнала  $\text{CH}_2$ -группы, который наблюдался в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре  $\text{H}_4\text{Lclick}$  при 5.56 мд. В спектре конъюгата  $\{\text{Lu-Lu}\}$  этот сигнал также отчетливо присутствует, что свидетельствует о ходе реакции. Однако, данный сигнал распадается на 8 сигналов с общей интенсивностью, равной 2H, что может свидетельствовать о средней длине олигомера, равной 8 мономерам. Чтобы подтвердить этот вывод, были проанализированы сигналы в диапазоне 4.2-4.6 мд, которые в спектрах  $\text{K[Lu(LX)}_2\text{](H}_2\text{O)}$  ( $\text{LX} = \text{LN}_3, \text{Lyl}$ ) соответствуют этинил- и азидометильным группам с интенсивностью 1H и 2H. Если образуется димер  $\{\text{Lu-Lu}\}$ , то эти сигналы концевых групп должны быть представлены с интенсивностью 2H и 1H, в то время как в экспериментальном спектре  $\{\text{Lu-Lu}\}$  интенсивность составляет только 2/8H и 1/8H. Это также указывает на олигомерную природу конъюгата со средней длиной олигомера из 8 мономеров.

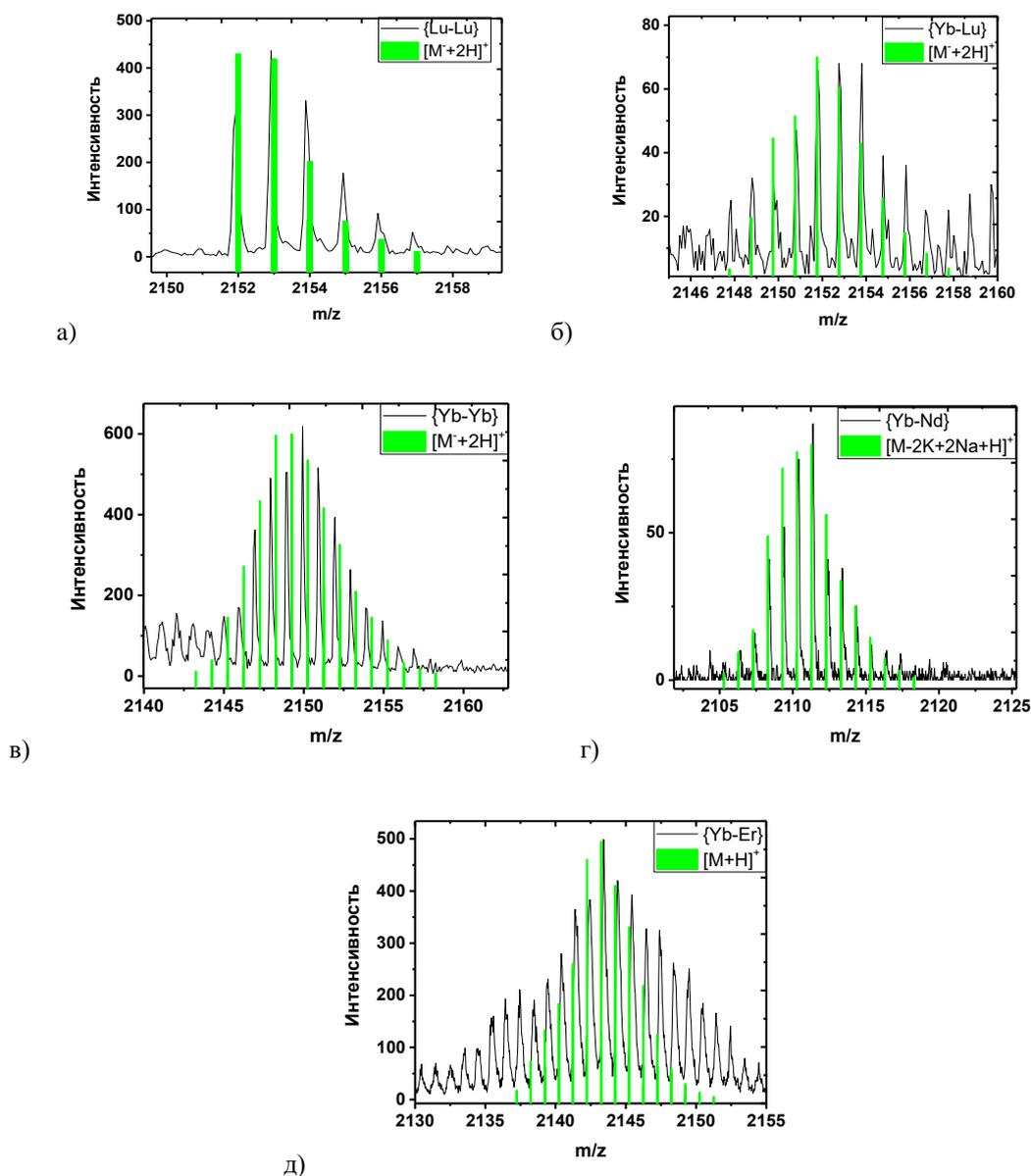


Рис. 75. MALDI-TOF спектры а) {Lu-Lu}, б) {Yb-Lu}, в) {Yb-Yb}, г) {Yb-Nd}, д) {Yb-Er}

По той же реакции, но с меньшим временем кипячения (24 часа) были получены конъюгаты {Yb-Lu} и {Yb-Yb}. Их MALDI-TOF масс-спектр продемонстрировал изотопное распределение, соответствующее искомой массе и ожидаемой паре лантанидов, что подтверждает образование конъюгатов (Рис. 75). Дальнейший анализ был основан на данных  $^1\text{H}$  ЯМР, который был с одной стороны затруднён из-за сдвигов и уширения, вызванных парамагнитными моментами катиона иттербия, а с другой стороны более информативен, поскольку эти сдвиги и уширения также несут дополнительную информацию об образующемся соединении (Рис. 76).

Прежде всего, в спектре наблюдается тот же сигнал протонов  $\text{CH}_2$ -группы (19) в диапазоне 5.82 мд. Эти протоны удалены от катионов металлов, что обеспечивает отсутствие их смещения и, следовательно, облегчает их анализ. Кроме того, были проанализированы более удаленные и уширенные сигналы в ЯМР спектре конъюгата



замене катиона диамагнитного  $\text{Lu}^{3+}$  на катион парамагнитного  $\text{Yb}^{3+}$ . При этом интенсивность сигналов не должна была просто увеличиться, но должны были появиться дополнительные сигналы в аналогичном диапазоне. Это различие в положении, даже небольшое, указывало на различие лигандов, координируемых каждым из катионов. Такое расщепление сигнала, присутствующее в спектре  $\{\text{Yb-Yb}\}$  и отсутствующее в спектре  $\{\text{Yb-Lu}\}$ , еще раз доказывает, что в последнем случае обмена металлами не наблюдается. Также стоит отметить, что узкие полосы протонов 7-9 расширяются и смещаются в спектре  $\{\text{Yb-Yb}\}$  из-за того, что оба металла являются парамагнитными.

Наконец, была проведена клик-реакция для получения конъюгатов  $\{\text{Yb-Nd}\}$  и  $\{\text{Yb-Er}\}$ . Полученные соединения также были проанализированы с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии, которая демонстрирует сигналы целевых биядерных конъюгатов (Рис. 75г-д), и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (Рис. 77, Прилож. 3).

В полученных спектрах наблюдалось появление сигналов при 5.6-6.2 мд, соответствующих протонам концевых групп  $\text{CH}_2-$  (17) и  $\text{CH}$ -групп (17b), мостиковой  $\text{CH}_2$ -группы (19), а также появление дополнительных сигналов, по-разному уширенных и сдвинутых. Эти сигналы соответствуют протонам лиганда, который координирован вторым парамагнитным ионом ( $\text{Er}^{3+}$  в случае Рис. 77). Здесь очень важно отметить, что сигналы протонов фрагмента  $[\text{Yb}(\text{LX})_2]^-$  даже незначительно не меняют своего положения в конъюгатах  $\{\text{Yb-Lu}\}$ ,  $\{\text{Yb-Yb}\}$ ,  $\{\text{Yb-Nd}\}$  и  $\{\text{Yb-Er}\}$ . Это указывает на отсутствие обмена металлами и появление какой-либо суперпозиции в каждом сигнале. Поэтому каждый сигнал соответствует протону определенного лиганда, координируемого определенным металлом. **Люминесцентные свойства** были изучены для каждого из полученных комплексов, излучающих в ИК диапазоне (см. Табл. 20). Было показано, что КС лантанидов обладают типичной узкополосной люминесценцией соответствующих катионов при 980 нм ( $\text{Yb}^{3+}$ ), 860 и 1060 нм ( $\text{Nd}^{3+}$ ) и 1450 нм ( $\text{Er}^{3+}$ ) при возбуждении УФ-диодом на длине волны 365 нм (Рис. 78).

Для комплексов  $\text{Yb}^{3+}$  были измерены абсолютные квантовые выходы и наблюдаемое время жизни ( $\tau_{\text{obs}}$ ) в ИК диапазоне в порошках и растворе ДМСО (Табл. 20), а также были получены коэффициенты молярной экстинкции из спектров поглощения и энергия триплетного возбуждённого состояния лиганда из спектров низкотемпературной люминесценции КС Gd (Рис. 78г-д). Комплексы  $\text{Yb}(\text{LX})(\text{HLX})$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{H}_2\text{O})_n$  продемонстрировали разные тенденции QY. В случае  $\text{LX}=\text{LN}_3$ ,  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{H}_2\text{O})_n$  обладают более высоким QY, а в случае  $\text{L}=\text{Lyl}$ ,  $\text{Yb}(\text{LX})(\text{HLX})$  излучает более эффективно. Чтобы понять причину такого поведения, были рассчитаны эффективность сенсбилизации ( $\eta_{\text{sens}}$ ) и внутренний квантовый выход ( $QY_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ), которые являются факторами внешнего

квантового выхода ( $QY_{Ln}^L \equiv QY$ ). Эти данные показали, что низкая эффективность сенсбилизации ограничивает величину  $QY$ , что может быть объяснено огромным энергетическим разрывом между возбужденными состояниями лиганда и лантанида. Полученный комплекс  $Yb^{3+}$  с лигандом  $H_4Lclick$  демонстрировал как лиганд-, так и металл-центрированную люминесценцию, с  $QY$  до 1.6% в растворе ДМСО и поглощением до 95900 ( $l/(M \cdot cm)$ ).

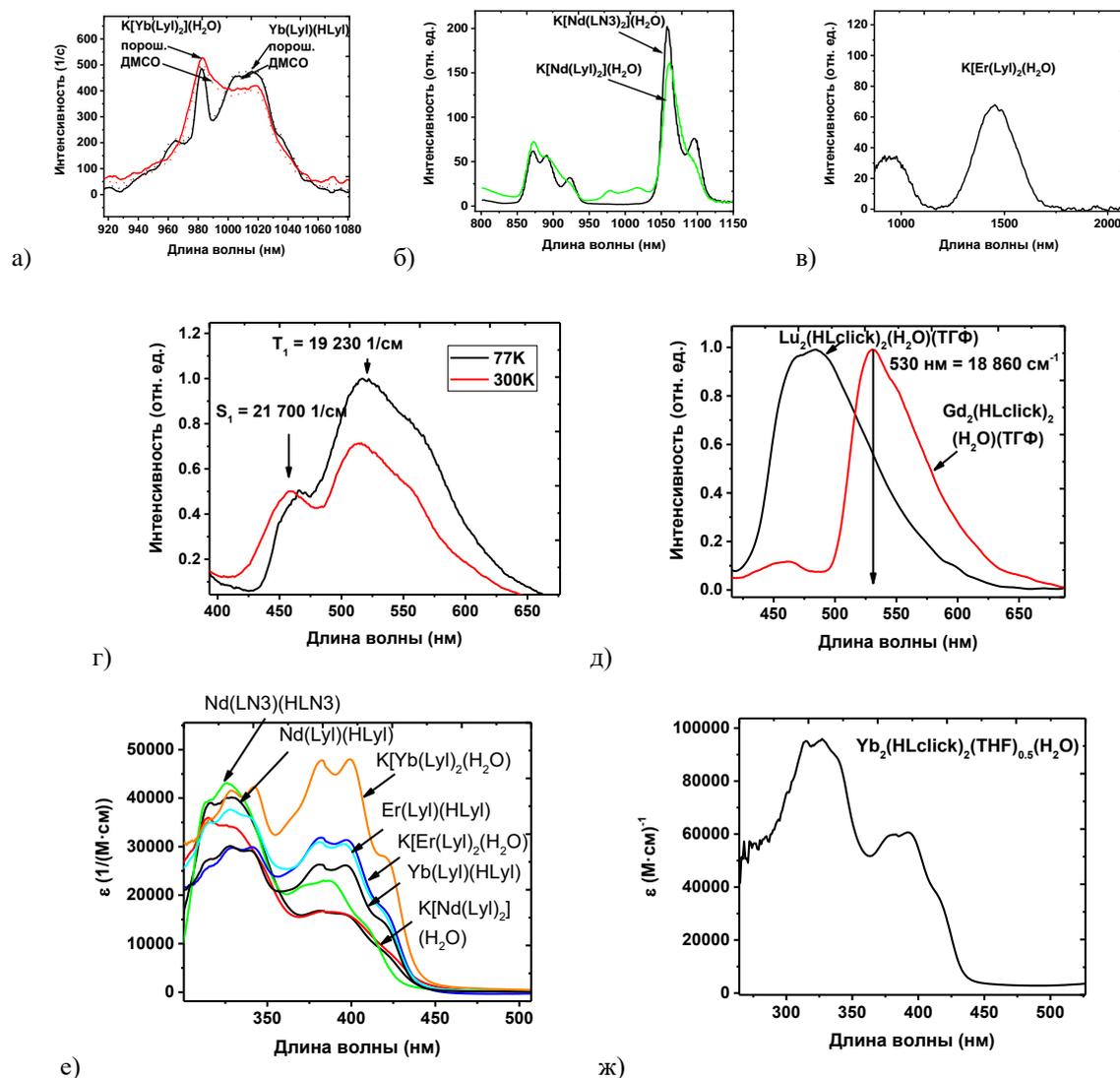


Рис. 78. Спектры люминесценции при 300K для а)  $[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  and  $K[Yb(Ly)_2](H_2O)$  (порошок и раствор ДМСО, 20 мМ), б) порошков  $K[Nd(LN3)_2](H_2O)_2$  and  $K[Nd(Ly)_2](H_2O)_2$ , в) порошков  $K[Er(Ly)_2](THF)_{0.5}$ . Спектры люминесценции г)  $Gd(Ly)(HLy)$  при 300 и 77K, д)  $Gd(HLclick)_2(H_2O)(THF)$  и  $Lu(HLclick)_2(THF)$  при 77K. Длина волны возбуждения 365 нм

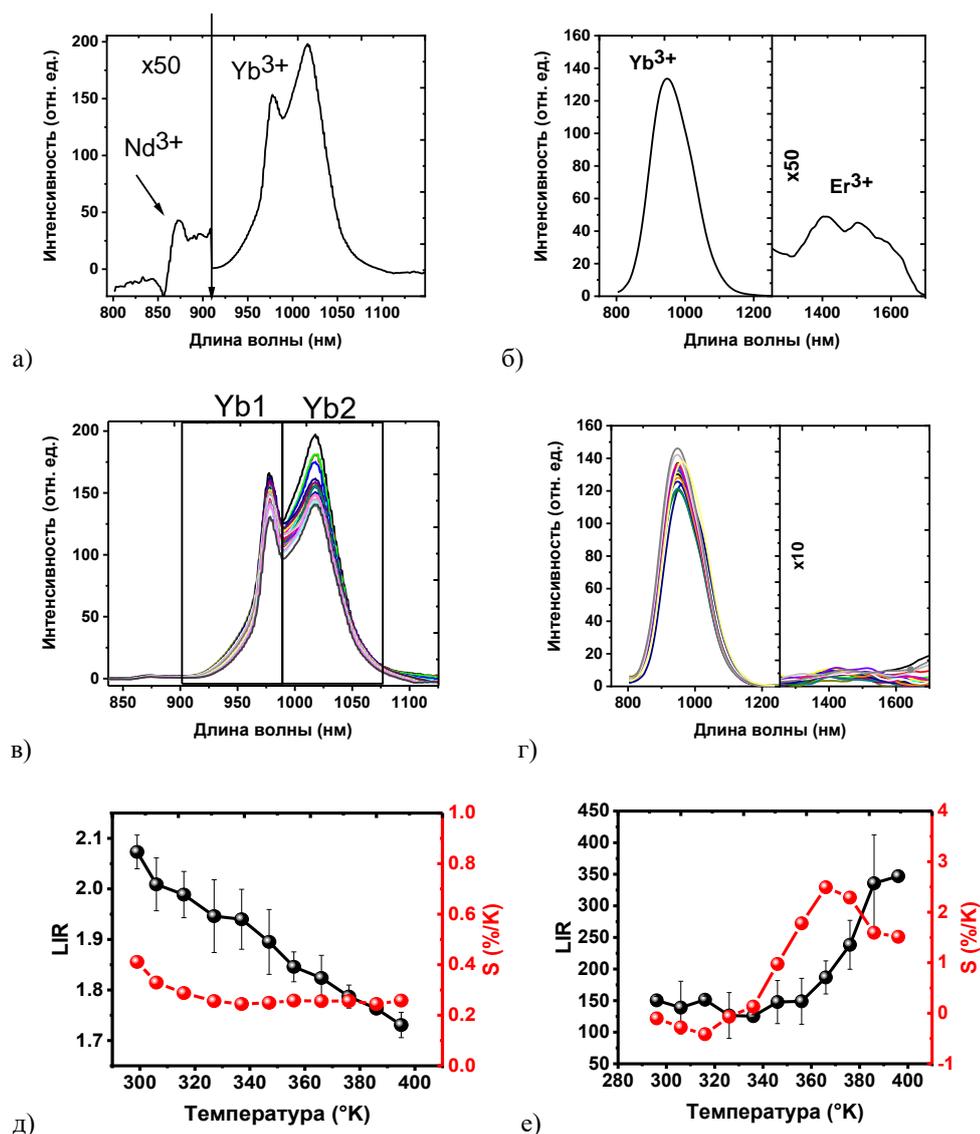


Рис. 79. Спектры люминесценции а) {Yb-Nd}, б) {Yb-Er}. Зависимость спектров люминесценции от температуры для в) {Yb-Nd}, г) {Yb-Er}. Зависимости LIR и  $S_r$  от температуры для порошков д) {Yb-Nd} ( $LIR = I_{980}/I_{1060}$ ) и е) {Yb-Er} ( $LIR = I_{980}/I_{1460}$ ). Возбуждение 365 нм

Полученные биметаллические конъюгаты, содержащие люминесцирующий ион Yb<sup>3+</sup>, продемонстрировали его люминесценцию, а также низкоинтенсивную, но детектируемую люминесценцию Nd<sup>3+</sup> или Er<sup>3+</sup> (Рис. 79а-б). Время жизни люминесценции и квантовый выход приведены в Табл. 20.

Полученные конъюгаты были протестированы в качестве люминесцентных термометров. Для конъюгата {Yb-Nd} наблюдалось перераспределение энергии между полосами Штарковского расщепления эмиссии иттербия, а для конъюгата {Yb-Er} наблюдалось изменение соотношения люминесценции иттербия и эрбия. Эти параметры и были выбраны в качестве аналитического сигнала (LIR). Для конъюгата {Yb-Nd} соотношение между полосами люминесценции Nd и Yb не демонстрирует корреляции с изменениями температуры, поэтому не может быть выбрано в качестве параметра.

Табл. 20. Люминесцентные характеристики КС лантанидов и конъюгатов

	$\epsilon_{\max}$ (330-365 нм), (М·см) <sup>-1</sup>	$\epsilon_{\max}$ , (365-450 нм) (М·см) <sup>-1</sup>	$QY_{Ln}^L$ , %		$QY_{Ln}^{Ln}$ , %	$\eta_{sens}$ , %	$\tau_{obs}$ , мкс	$\tau_{rad}$ , мкс
			Порош.	ДМСО				
Yb(LN3)(HLN3)	33 000	38 400		1.04 (9)	2.4	43	15.7 (2)	659 (30)
K[Yb(LN3) <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	30 600	45 300	1.27	1.5 (13)	2.5	60	22.6 (2)	900 (78)
Yb(Lyl)(HLyl)	30 100	26 300	1.1	0.85	1.2	73	11.3	968 (53)
K[Yb(Lyl) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	42 300	48 000	1.0	0.58	1.3	45	14.0	1080 (58)
Nd(LN3)(HLN3)	43 000	23 000	0.11		-	-	1.4	-
K[Nd(LN3) <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> O)	39800	13200	0.10		-	-	1.2	-
Nd(Lyl)(HLyl)	40 100	16 600	0.07		-	-	1.5	-
K[Nd(Lyl) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	35 600	16 700	0.02		-	-	1.4	-
Er(Lyl)(HLyl)	37 600	30 900	-		-	-	-	-
K[Er(Lyl) <sub>2</sub> ] (ТГФ) <sub>0.5</sub>	29 800	31 800	-		-	-	-	-
Yb <sub>2</sub> (HLclick) <sub>2</sub> (ТГФ) <sub>0.5</sub> (H <sub>2</sub> O)	95900	60600	0.67	1.58	1.7	91	10.2	586
{Yb-Lu}		-	0.2				11.6	
{Yb-Yb}		-	0.16				8.8	
{Yb-Nd}	12 000	2 500	0.32	0.66	2.1/2.5	15/26	18/21	840 (46)
{Yb-Er}	12 000	5300	0.13	0.30	4.8	6.25	20.8	434 (31)

Оба комплекса демонстрировали температурную зависимость люминесценции в диапазоне 295-395 К с чувствительностью до 0.45%/К для конъюгата {Yb-Nd} и 3%/К для конъюгата {Yb-Er}.

**Цитотоксичность** соединений измеряли в стандартном МТТ-тесте на раковых клетках (A549, немелкоклеточная карцинома легкого; HCT116, колоректальная карцинома; MCF-7, аденокарцинома молочной железы) и нераковых клетках (WI-38, диплоидная клеточная линия человека) (Табл. 21).

Табл. 21. Результаты МТТ-теста для конъюгатов; n/a = не токсичные в условиях эксперимента

Комплекс \ Клеточная линия	IC <sub>50</sub> , мкМ			
	A549	HCT116	MCF-7	WI-38
{Yb-Nd}	92.2±3.3	90.6±2.9	86.9±2.6	n/a
{Yb-Er}	30.4±2.0	101.8±5.5	n/a	n/a
Цисплатин	2.6±0.8	6.6±0.4	4.8±0.5	5.2±1.1

Оба тестируемых соединения оказались нетоксичными (помечены в таблице как n/a) в отношении клеточной линии WI-38, при этом {Yb-Nd} также не проявлял активности в отношении клеток MCF-7. Оба конъюгата проявляли токсическую активность на линиях A549 и HCT116 со значениями IC<sub>50</sub> (концентрация ингибитора для обеспечения 50% жизнеспособности клеток) в субмиллимолярном диапазоне. Несмотря на эту довольно низкую токсичность, такая разная активность в отношении раковых клеток и клеток WI-38 позволяет рассматривать их как средства селективной химиотерапии.

Таким образом, КС лантанидов с азидометил- и этинил-замещёнными основаниями Шиффа за счёт стабильности относительно диссоциации и наличия необходимых функциональных групп могут быть использованы для получения гетеробиметаллических конъюгатов при помощи клик-реакции. Полученные конъюгаты демонстрируют более низкую растворимость, а их люминесцентные свойства обусловлены присутствием катионов двух металлов.

## 6. Заключение

В результате работы можно заключить, что координационные соединения лантанидов с основаниями Шиффа – это удобный инструмент создания люминесцентных материалов, свойства которых можно тонко настраивать для конкретного применения. Основными преимуществами именно данных соединений являются высокая стабильность относительно диссоциации, высокие квантовые выходы фотолюминесценции в ИК диапазоне, высокие значения коэффициентов молярной экстинкции и термическая стабильность, а также широкий набор методов настройки функциональных свойств. Среди подходов к дизайну стоит отметить введение заместителей в состав лиганда, варьирование катиона лантанида и состава комплекса ( $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  или  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$ ), а также получение разнолигандных комплексов и конъюгатов.

Среди физико-химических свойств можно выделить растворимость, необходимую для применения в биомедицине и для нанесения эмиссионного слоя OLED. Показано, что увеличение растворимости может быть достигнуто за счет введения полярного заместителя – к примеру, галоген-заместителя или азидометил-заместителя, – а также за счет образования комплекса  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$ , который демонстрирует большую растворимость, чем  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$ . При этом введение сильно сопряжённого заместителя, напротив, приводит к снижению растворимости.

Среди фотофизических свойств направленно варьировались эффективность и интенсивность люминесценции, а также состав спектра. Энергия триплетного возбуждённого состояния ( $E(T_1)$ ), которая влияет на эффективность сенсбилизации люминесценции, снижается при увеличении степени сопряжения заместителя в лиганде. При переходе от бензил– к нафтил– и пиренил-замещённым основаниям Шиффа величина  $E(T_1)$  снижается с 19 400 до 16 700  $\text{см}^{-1}$ . В том же ряду коэффициент молярной экстинкции, который характеризует поглощение лиганда и влияет на интенсивность фотолюминесценции, увеличивается с 44000 до 106000  $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Квантовый выход на массиве изученных данных меняется в диапазоне 0.4-1.9%, но однозначная корреляция между строением лиганда и PLQY не выявлена. Однако было показано, что в большинстве случаев КС состава  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  демонстрируют квантовый выход фотолюминесценции выше, чем  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$ . Кроме того, квантовый выход для разнолигандных комплексов оказывается выше, чем для однороднолигандных, что связано со снижением симметрии окружения.

Состав спектра определяется, в первую очередь, природой металла: ИК-излучающие лантаниды (Nd, Er, Yb) демонстрируют металл-центрированную люминесценцию при комнатной температуре, тогда как в спектрах люминесценции КС европия эмиссия  $\text{Eu}^{3+}$

проявляется только при пониженной температуре, а при комнатной температуре наблюдается люминесценция лиганда. Это можно использовать для получения радиометрического люминесцентного термометра в криогенном температурном диапазоне. Для КС европия с фуран- и тиофен-замещёнными основаниями Шиффа была достигнута чувствительность к температуре  $7\%/K$  в диапазоне  $T=77-150K$  при использовании в качестве люминесцентного отклика соотношение полос люминесценции лиганда и лантанида. Введение пирен-заместителя позволило использовать аналогичный подход в случае КС иттербия. В спектре его люминесценции присутствуют полосы эмиссии лиганда и металла в видимой и ИК области, соответственно, что позволило использовать его в качестве радиометрического люминесцентного термометра в диапазоне  $T = 77-400K$ . В качестве люминесцентного сигнала для получения радиометрических люминесцентных термометров можно также использовать соотношение полос одного люминесцирующего катиона и получение гетеробиметаллических соединений. Первый подход с использованием КС  $Yb^{3+}$  с фуран- и тиофен-замещёнными основаниями Шиффа позволил добиться чувствительности в диапазоне до  $600K$ ; в качестве люминесцентного сигнала было выбрано соотношение полос Штарковского расщепления люминесценции  $Yb^{3+}$ , чувствительность достигла  $0.34\%/K$ . Для реализации второго подхода были получены конъюгаты  $\{Yb-Nd\}$  и  $\{Yb-Er\}$ , объединённые клик-реакцией монометаллических комплексов. Устойчивость к диссоциации и растворимость исходных соединений, а также введение в состав лигандов необходимых заместителей (азидометил- и этинил-) позволили впервые провести клик-реакцию комплексов лантанидов и предложить еще один подход к направленному синтезу гетеробиметаллических соединений.

На эффективность электролюминесценции положительно влияет введение сопряжённых заместителей (к примеру, нафтил-заместителя) или получение разнолигандного КС с электронодонорным и электроноизбыточными основаниями Шиффа, поскольку это приводит к повышению подвижности носителей заряда.

Наконец, введение заместителей, способных селективно реагировать с химическими агентами, было использовано для получения индикатора сульфид-аниона. КС иттербия с азидометил-замещёнными основаниями Шиффа показало чувствительность до  $1.2\%/mM$  по положению полосы люминесценции лиганда.

## 7. Основные результаты и выводы:

1. Установлено, что в серии КС лантанидов состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  с  $\text{LX} = \text{LBrH}, \text{LBrF}, \text{LBrI}$ , введение галоген-заместителя приводит к увеличению растворимости до 20 раз (с 1.6 до 32 мМ), что расширяет возможность использования материалов на основе подобных соединений в OLED и для биовизуализации;

2. При переходе от КС лантанидов  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  с фенил-замещённым основанием Шиффа (L) к нафтил-замещённому наблюдается повышение подвижности носителей заряда, что позволяет повысить эффективность электролюминесценции с 50 мкВт/Вт до 441 мкВт/Вт;

3. Применение разнолигандных комплексов иттербия позволяет повысить эффективность OLED устройств на 25% (с 120 до 150 мкВт/Вт) по сравнению с OLED на основе однороднолигандных за счёт обеспечения подвижности как электронов, так и дырок в объеме эмиссионного слоя;

4. Получен ряд фотолюминесцентных термометров на основе КС лантанидов  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  ( $\text{LX} = \text{LPyr}, \text{LO}, \text{LS}, \text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ), излучающих в ИК и видимом диапазоне, с максимальной температурной чувствительностью до 7%/К в диапазоне 77-150К и 0.34%/К в температурном диапазоне 300-600К. Показана принципиальная возможность получения ЭЛ термометров на основе КС  $\text{Eu}^{3+}$  с основаниями Шиффа в OLED, а также возможность измерения температуры эмиссионного слоя методом электролюминесцентной термометрии;

5. На основе КС иттербия состава  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{LX} = \text{LN3}, \text{LBrN3}$ ) был получен нетоксичный до 50 мкМ индикатор сульфид-анионов, чувствительность которого достигает 1.2%/мкМ для  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LBrN3})_2](\text{H}_2\text{O})$ ;

6. Впервые показана возможность объединения КС лантанидов с не DOTA-подобными лигандами, клик-реакцией азид-алкильного циклоприсоединения на примере соединений состава  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{LX} = \text{LN3}, \text{Lyl}$ ). В результате были получены ИК излучающие гетеробиметаллические конъюгаты с температурной чувствительностью до 0.45 для {Yb-Nd} и 3.0%/К для {Yb-Er}.

## 8. Список литературы

1. Cotton S. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Amsterdam: Elsevier Ltd.
2. Cotton S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Wiley, 2013.
3. Huang C.-H., Wiley InterScience (Online service). *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. Wiley, 2010.
4. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1963. Vol. 85, № 22. P. 3533–3539.
5. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept // *Coord. Chem. Rev. Elsevier*, 1990. Vol. 100. P. 403–425.
6. Dimos A. et al. Microporous Rare Earth Coordination Polymers: Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Architecture and Porosity // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2002. Vol. 14, № 6. P. 2616–2622.
7. Nchimi N. *Synthesis of luminescent lanthanide complexes for labeling biomolecules: application to Alzheimer's disease diagnosis*. 2012.
8. Weissman S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium // *J. Chem. Phys. American Institute of Physics*, 1942. Vol. 10, № 4. P. 214–217.
9. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1962. Vol. 127, № 3. P. 750–761.
10. Ofelt G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions // *J. Chem. Phys. American Institute of Physics AIP*, 1962. Vol. 37, № 3. P. 511–520.
11. Aebischer A., Gumy F., Bünzli J.C.G. Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris(dipicolinates) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, № 9. P. 1346–1353.
12. Bünzli J.C.G. et al. New Opportunities for Lanthanide Luminescence // *Journal of Rare Earths. Chinese Society of Rare Earths*, 2007. Vol. 25, № 3. P. 257–274.
13. Suzuki H. Organic light-emitting materials and devices for optical communication technology // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier*, 2004. Vol. 166, № 1–3. P. 155–161.
14. Eliseeva S. V., Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 1. P. 189–227.
15. Bünzli J.C.G., Eliseeva S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion // *J. Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths*, 2010. Vol. 28, № 6. P. 824–842.
16. Bünzli J.C.G. et al. Lanthanide bimetallic helicates for in vitro imaging and sensing // *Ann.*

- N. Y. Acad. Sci. 2008. Vol. 1130. P. 97–105.
17. Comby S., Bünzli J.C.G. Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / ed. Jr. K.A.G., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. Vol. 37, № 07. P. 217–470.
  18. Sanguineti A. et al. NIR emitting ytterbium chelates for colourless luminescent solar concentrators // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2012. Vol. 14, № 18. P. 6452–6455.
  19. Trivedi E.R. et al. Highly emitting near-infrared lanthanide “encapsulated sandwich” metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136, № 4. P. 1526–1534.
  20. Zhydachevskyy Y. et al. Ultraviolet to near-infrared down-conversion in Bi<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> co-doped YAM phosphor // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 43, № 13. P. 10130–10136.
  21. Wei H. et al. Constructing lanthanide [Nd(iii), Er(iii) and Yb(iii)] complexes using a tridentate N,N,O-ligand for near-infrared organic light-emitting diodes // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 42, № 24. P. 8951.
  22. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 28. P. 12660–12669.
  23. Ahmed Z., Iftikhar K. Variant coordination sphere, for efficient photo- and electroluminescence of 0.4–1.8 μm, of lanthanide(III) complexes containing a β-diketone ligand with low vibrational frequency C-F bonds and a flexible 2,2'-bipyridine ligand // Polyhedron. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 85. P. 570–592.
  24. Laf S.L. et al. Silica-Coated Ln<sup>3+</sup>-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles as Robust Down- and Upconverting Biolabels. 2006. P. 5878–5884.
  25. Placidi M.P. et al. Bimetallic lanthanide complexes derived from macrocycle-appended m-xylol derivatives: Synthesis and spectroscopic properties // Helv. Chim. Acta. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. Vol. 92, № 11. P. 2427–2438.
  26. Andrews M. et al. Sensitized lanthanide-ion luminescence with aryl-substituted N-(2-nitrophenyl)acetamide-derived chromophores // Helv. Chim. Acta. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. Vol. 92, № 11. P. 2159–2172.
  27. Zhang J. et al. Sensitization of Near-Infrared-Emitting Lanthanide Cations in Solution by Tropolonate Ligands // Angew. Chemie. Wiley, 2005. Vol. 117, № 17. P. 2564–2568.
  28. Zhang J., Petoud S. Azulene-moiety-based ligand for the efficient sensitization of four near-infrared luminescent lanthanide cations: Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> // Chem. - A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Vol. 14, № 4. P. 1264–1272.

29. Sun L., Shi L. Lanthanides: Near-Infrared Materials // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. Wiley, 2012.
30. Semonin O.E. et al. Absolute photoluminescence quantum yields of IR-26 Dye, PbS, and PbSe quantum dots // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2010. Vol. 1, № 16. P. 2445–2450.
31. Comby S., Bünzli J.-C.G. Chapter 235 Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / ed. Jr. K.A.G., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. Vol. 37, № 07. P. 217–470.
32. Vigato P.A., Tamburini S. The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives // Coord. Chem. Rev. Elsevier, 2004. Vol. 248, № 17–20. P. 1717–2128.
33. Vigato P.A., Tamburini S., Bertolo L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives // Coord. Chem. Rev. Elsevier, 2007. Vol. 251, № 11–12. P. 1311–1492.
34. Vigato P.A., Fenton D.E. Schiff base complexes of lanthanides and actinides // Inorganica Chim. Acta. Elsevier, 1987. Vol. 139, № 1–2. P. 39–48.
35. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of  $\beta$ -diketone or  $\beta$ -diketophenol ligands and related complexes // Coord. Chem. Rev. Elsevier, 2009. Vol. 253, № 7–8. P. 1099–1201.
36. Xu L.J., Xu G.T., Chen Z.N. Recent advances in lanthanide luminescence with metal-organic chromophores as sensitizers // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2014. Vol. 273–274. P. 47–62.
37. Radecka-Paryzek W., Patroniak V., Lisowski J. Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier, 2005. Vol. 249, № 21–22. P. 2156–2175.
38. Rezaeivala M., Keypour H. Schiff base and non-Schiff base macrocyclic ligands and complexes incorporating the pyridine moiety - The first 50 years // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier, 2014. Vol. 280. P. 203–253.
39. Kovalenko A. et al. Lanthanide Complexes with 2-(Tosylamino)-benzylidene- N - (aryloyl)hydrazones: Universal Luminescent Materials // Chem. Mater. American Chemical Society, 2019. Vol. 31, № 3. P. 759–773.
40. Burlov, A. S. V.G.V., B. V. Chal'tseva, Yu. V. Koshchienkoa Levchenkov and S.I. Metal Complexes of Aroyl(acyl)benzoylhydrazones of Aromatic Aldehydes and Ketones: Coordination Modes and Properties // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. P. 441–474.
41. A.S. Burlov, A.D. Garnovskii, V.A. Alekseenko A.E., Mistryukov, V.S. Sergienko, V.G.

- Zaletov, V.V. Lukov A.V., Khokhlov M.A.P.-K. No Title // Russ. Coord. Chem. 1992. Vol. 18. P. 8.
42. A.V. Meteliza, A.S. Burlov, S.O. Bezuglyi A.D.G., V.A. Bren, V.I. Minkin N.N.K. No Title: pat. RU2295527 USA. 2007.
  43. A.V. Meteliza, A.S. Burlov, S.O. Bezuglyi, I.G. Borodkina I.S., Vasilchenko, D.A. Garnovskii, S.A. Mashchenko G.S.B., A.D. Garnovskii V.I.M. No Title: pat. Patent RU2395512 USA. P. 2010.
  44. Kovalenko A.D. et al. The peculiarities of complex formation and energy transfer processes in lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene- N -benzoylhydrazone // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47, № 13. P. 4524–4533.
  45. Kovalenko A.D. et al. Highly NIR-emitting ytterbium complexes containing 2-(tosylaminobenzylidene)- N -benzoylhydrazone anions: structure in solution and use for bioimaging // Dalt. Trans. 2021. Vol. 50, № 11. P. 3786–3791.
  46. Kovalenko A. et al. Lanthanide Complexes with 2-(Tosylamino)-benzylidene- N - (aryloyl)hydrazones: Universal Luminescent Materials // Chem. Mater. American Chemical Society, 2019. Vol. 31, № 3. P. 759–773.
  47. Thejo Kalyani N., Dhoble S.J. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier, 2015. Vol. 44. P. 319–347.
  48. Jayabharathi J., Jayamoorthy K., Thanikachalam V. Synthesis, photophysical and electroluminescent properties of green organic light emitting devices based on novel iridium complexes containing benzimidazole ligands // Journal of Organometallic Chemistry. Elsevier B.V, 2014. Vol. 761. P. 74–83.
  49. Ronda C. Luminescence: from theory to applications. // John Wiley & Sons. 2007.
  50. Bizzarri C. et al. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs) // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2018. Vol. 373. P. 49–82.
  51. Small D.M. et al. Multiphoton fluorescence microscopy of the live kidney in health and disease Multiphoton fluorescence microscopy of the live kidney in health and disease // J. Biomed. Opt. 2014. Vol. 19, № 2. P. 020901.
  52. Shi H. et al. Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review // Adv. Electron. Mater. 2015. Vol. 1, № 4. P. 1–16.
  53. Pazzini L. et al. Brain stimulation and recording with ultra-flexible PEDOT-CNT-coated micro-ECOG electrode arrays // Brain Stimul. 2017. Vol. 10, № 2. P. 478.
  54. Kim B.J., Han S.H., Park J.S. Sheet resistance, transmittance, and chromatic property of CNTs coated with PEDOT:PSS films for transparent electrodes of touch screen panels // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2014. Vol. 572. P. 68–72.

55. Kim B.J., Han S.H., Park J.S. Properties of CNTs coated by PEDOT: PSS films via spin-coating and electrophoretic deposition methods for flexible transparent electrodes // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 271. P. 22–26.
56. Luminescence technology corporation [Electronic resource].
57. Xu H. et al. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 10. P. 3259–3302.
58. Kido J., Okamoto Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, № 6. P. 2357–2368.
59. Adachi C. et al. High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris (2-phenylpyridine) iridium doped into electron-transporting materials // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2000. Vol. 77, № 6. P. 904–906.
60. Williams E.L., Li J., Jabbour G.E. Organic light-emitting diodes having exclusive near-infrared electrophosphorescence // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of PhysicsAIP, 2006. Vol. 89, № 8. P. 83506.
61. Tuong Ly K. et al. Near-infrared organic light-emitting diodes with very high external quantum efficiency and radiance // *Nat. Photonics.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 11, № 1. P. 63–68.
62. Beyerlein T. et al. Red electroluminescence from a 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole (DPP)-based conjugated polymer // *Synth. Met.* Elsevier, 2002. Vol. 130, № 2. P. 115–119.
63. Higuchi T., Nakanotani H., Adachi C. High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter Combined with Green and Red Fluorescent Emitters // *Adv. Mater.* Wiley-VCH Verlag, 2015. Vol. 27, № 12. P. 2019–2023.
64. Xue J. et al. High-Efficiency Near-Infrared Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Small Efficiency Roll-Off: A Combined Design from Emitters to Devices // *Adv. Funct. Mater.* Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 27, № 45. P. 1703283.
65. Zhang D. et al. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy // *Adv. Mater.* Wiley-VCH Verlag, 2014. Vol. 26, № 29. P. 5050–5055.
66. Nagata R., Nakanotani H., Adachi C. Near-Infrared Electrophosphorescence up to 1.1  $\mu\text{m}$  using a Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecule as Triplet Sensitizer // *Adv. Mater.* Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 29, № 5. P. 1604265.
67. Sun R.G. et al. 1.54  $\mu\text{m}$  infrared photoluminescence and electroluminescence from an erbium organic compound // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, № 10. P. 7589–7591.
68. Slooff L.H. et al. Near-infrared electroluminescence of polymer light-emitting diodes doped

- with a lissamine-sensitized Nd<sup>3+</sup> complex // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics AIP, 2001. Vol. 78, № 15. P. 2122–2124.
69. Ahmed Z. et al. Synthesis and NIR-optoelectronic properties of a seven-coordinate ytterbium tris  $\beta$ -diketonate complex with C<sub>3</sub> geometrical structure // *Polyhedron*. 2016. Vol. 117. P. 518–525.
  70. Reid B.L. et al. Lanthanoid  $\beta$ -triketonates: a new class of highly efficient NIR emitters for bright NIR-OLEDs // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 50, № 78. P. 11580–11582.
  71. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 1987. Vol. 51, № 12. P. 913–915.
  72. Kido J. et al. Electroluminescence from Polysilane Film Doped with Europium Complex. // *Chem. Lett.* The Chemical Society of Japan, 1991. № 7. P. 1267–1270.
  73. Wang L. et al. Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7, № 11. P. 1801256.
  74. Utochnikova V. V. et al. Identifying lifetime as one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide-based OLEDs // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 50, № 37. P. 12806–12813.
  75. Utochnikova V. V., Valentina V. Utochnikova, Utochnikova V. V. Lanthanide complexes as OLED emitters // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / ed. Bunzli J.-C.G., Vitalij Pecharsky. Elsevier B.V, 2021. Vol. 59. P. 1–91.
  76. Pavier M.A. et al. Electroluminescence from dysprosium- and neodymium-containing LB films // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 284–285. P. 644–647.
  77. Kawamura Y. et al. Observation of neodymium electroluminescence // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74, № 22. P. 3245–3247.
  78. Kawamura Y. et al. Near-infrared Electroluminescence from Ytterbium(III) Complex // *Chem. Lett.* 2000. Vol. 29, № 3. P. 280–281.
  79. Kawamura Y., Wada Y., Yanagida S. Near-infrared photoluminescence and electroluminescence of neodymium(III), erbium(III), and ytterbium(III) complexes // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 2001. Vol. 40, № 1. P. 350–356.
  80. Khreis O.M. et al. Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline) // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. P. 777.
  81. Yang L. et al. Promoting near-infrared emission of neodymium complexes by tuning the singlet and triplet energy levels of  $\beta$ -diketonates // *New J. Chem.* 2006. Vol. 30, № 5. P. 791–796.

82. Sun L.-N. et al. Covalent Linking of Near-Infrared Luminescent Ternary Lanthanide (Er 3+ , Nd 3+ , Yb 3+ ) Complexes on Functionalized Mesoporous MCM-41 and SBA-15 // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110, № 14. P. 7249–7258.
83. Sun L.-N. et al. Near-Infrared Emission from Novel Tris(8-hydroxyquinolate)lanthanide(III) Complexes-Functionalized Mesoporous SBA-15 // *Langmuir*. 2008. Vol. 24, № 10. P. 5500–5507.
84. Comby S. et al. Stable 8-Hydroxyquinolate-Based Podates as Efficient Sensitizers of Lanthanide Near-Infrared Luminescence // *Inorg. Chem*. 2006. Vol. 45, № 2. P. 732–743.
85. Magennis S.W. et al. Time-dependence of erbium(III) tris(8-hydroxyquinolate) near-infrared photoluminescence: implications for organic light-emitting diode efficiency // *Synth. Met*. 2003. Vol. 138, № 3. P. 463–469.
86. Li Y. et al. Significant Increment of Photoluminescence Quantum Yield by Efficiently Prohibiting Fluorescence Quenching in Erbium(III) Organic Complexes // *J. Mater. Res*. 2005. Vol. 20, № 11. P. 2940–2946.
87. Curry R.J., Gillin W.P. 1.54  $\mu\text{m}$  electroluminescence from erbium (III) tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ)-based organic light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett*. 1999. Vol. 75, № 10. P. 1380–1382.
88. Curry R.J. et al. 1.5  $\mu\text{m}$  electroluminescence from organic light emitting diodes integrated on silicon substrates // *Opt. Mater. (Amst)*. 2001. Vol. 17, № 1–2. P. 161–163.
89. Harrison B.S. et al. Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics AIP*, 2001. Vol. 79, № 23. P. 3770–3772.
90. Kang T. -S. et al. Near-Infrared Electroluminescence from Lanthanide Tetraphenylporphyrin:Polystyrene Blends // *Adv. Mater*. 2003. Vol. 15, № 13. P. 1093–1097.
91. Harrison B.S. et al. Near-Infrared Photo- and Electroluminescence of Alkoxy-Substituted Poly( p -phenylene) and Nonconjugated Polymer/Lanthanide Tetraphenylporphyrin Blends // *Chem. Mater*. 2004. Vol. 16, № 15. P. 2938–2947.
92. Li Z., Zhang H., Yu J. Near-infrared electroluminescence from double-emission-layers devices based on Ytterbium (III) complexes // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, № 9. P. 3663–3667.
93. Ahmed Z. et al. Ytterbium  $\beta$ -diketonate complexes for near infra-red organic light-emitting devices // *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 620. P. 34–42.
94. Jinnai K., Kabe R., Adachi C. A near-infrared organic light-emitting diode based on an Yb(  $\text{Yb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ) complex synthesized by vacuum co-deposition // *Chem. Commun*. 2017.

- Vol. 53, № 39. P. 5457–5460.
95. Baranov E. V. et al. 8-Quinolinolate complexes of yttrium and ytterbium: molecular arrangement and fragmentation under laser impact // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 42, № 44. P. 15699.
  96. Katkova M.A. et al. Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(iii), Nd(iii), Ho(iii), Er(iii), Tm(iii), and Yb(iii)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2011. Vol. 21, № 41. P. 16611.
  97. Pushkarev A.P. et al. Lanthanide complexes with substituted naphtholate ligands: Extraordinary bright near-infrared luminescence of ytterbium // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62, № 2. P. 392–397.
  98. Balashova T. V. et al. Substituted naphtholates of rare earth metals as emissive materials // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 67. P. 35505–35510.
  99. Pushkarev A.P. et al. Electroluminescent properties of lanthanide pentafluorophenolates // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2, № 8. P. 1532–1538.
  100. Ilichev V.A. et al. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 46, № 9. P. 3041–3050.
  101. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide 9-anthracenate: Solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLEDs // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 41. P. 9848–9855.
  102. Tcelykh L.O. et al. Ytterbium complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene- N -(2-halobenzoyl)-hydrazones for solution-processable NIR OLEDs // *J. Mater. Chem. C.* 2022. Vol. 10, № 4. P. 1371–1380.
  103. Kornikov A.I. et al. Novel ytterbium Schiff base complex: Toward efficient solution-processed NIR-emitting OLED // *Org. Electron. Elsevier B.V.*, 2022. Vol. 105, № March. P. 106492.
  104. Foley T.J. et al. Facile Preparation and Photophysics of Near-Infrared Luminescent Lanthanide(III) Monoporphyrinate Complexes // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 16. P. 5023–5032.
  105. Tsvirko M.P. et al. Determination of contributions of various molecular groups to nonradiative deactivation of electronic excitation energy in  $\beta$ -diketonate complexes of ytterbium(III) // *Opt. Spectrosc.* 2001. Vol. 90, № 5. P. 669–673.
  106. Meshkova S.B. et al. Quantum efficiency of the luminescence of ytterbium (III)  $\beta$ -diketonates // *Acta Phys. Pol. A. Polska Akademia Nauk. Instytut Fizyki PAN*, 1999. Vol. 95, № 6. P. 983–990.

107. Jinnai K., Kabe R., Adachi C. A near-infrared organic light-emitting diode based on an Yb(III) complex synthesized by vacuum co-deposition // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 5457–5460.
108. Artizzu F. et al. Fully Efficient Direct Yb-to-Er Energy Transfer at Molecular Level in a Near-Infrared Emitting Heterometallic Trinuclear Quinolinolato Complex // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 18. P. 3062–3066.
109. Wang D.-F.F. et al. Hydrothermal synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb with different shapes for application as photovoltaic up-converters // *Chinese Phys. B.* 2013. Vol. 22, № 2. P. 027801.
110. Wang D. et al. Multifunctional NaLnF<sub>4</sub>@MOF-Ln Nanocomposites with Dual-Mode Luminescence for Drug Delivery and Cell Imaging // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 9. P. 1274.
111. Ning Y. et al. Design of Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes Sensitive to Environmental Stimulus through Rationally Tuning the Secondary Coordination Sphere // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 3. P. 1332–1341.
112. Orlova A. V. et al. NIR luminescence thermometers based on Yb-Nd coordination compounds for the 83-393 K temperature range // *Dalt. Trans.* 2022. Vol. 51, № 14. P. 5419–5425.
113. Wang Z. et al. Lanthanide-organic framework nanothermometers prepared by spray-drying // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25, № 19. P. 2824–2830.
114. Pham Y.H. et al. Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> complexes with N-(diphenylphosphoryl)pyrazine-2-carboxamide as UV-NIR radiation converters and single-ion magnets // *Dye. Pigment.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 186.
115. Krisyuk V. V et al. Structure and Properties of Heterometallics Based on Lanthanides and Transition Metals with Methoxy-β-Diketonates // *Molecules.* MDPI, 2022. Vol. 27, № 23. P. 8400.
116. Zhou Z. et al. Peptide targeted tripod macrocyclic Gd(III) chelates for cancer molecular MRI // *Biomaterials.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 34, № 31. P. 7683–7693.
117. Muller P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66, № 5. P. 1077–1184.
118. Khudoleeva V. et al. Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? // *J. Lumin.* 2018. Vol. 201. P. 500–508.
119. Saloutin V.I. et al. Heterometallic Molecular Architectures Based on Fluorinated β-Diketone Ligands // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 22. P. 7894.

120. Сапьяник А.А., Федин В.П. Основные подходы к получению гетерометаллических металл-органических координационных полимеров // Координационная химия. 2020. Vol. 46, № 7. P. 387–401.
121. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // Opt. Mater. (Amst). Elsevier Ltd, 2017. Vol. 74. P. 201–208.
122. Chorazy S., Wyczesany M., Sieklucka B. Lanthanide Photoluminescence in Heterometallic Polycyanidometallate-Based Coordination Networks // Molecules. 2017. Vol. 22, № 11. P. 1902.
123. Zare D. et al. Controlling Lanthanide Exchange in Triple-Stranded Helicates: A Way to Optimize Molecular Light-Upconversion // Angew. Chemie. 2017. Vol. 129, № 46. P. 14804–14809.
124. Aboshyan-Sorgho L. et al. Optical sensitization and upconversion in discrete polynuclear chromium–lanthanide complexes // Coord. Chem. Rev. 2012. Vol. 256, № 15–16. P. 1644–1663.
125. Tremblay M.S., Sames D. Synthesis of luminescent heterometallic bis-lanthanide complexes via selective, sequential metallation // Chem. Commun. 2006. № 39. P. 4116.
126. Faulkner S., Pope S.J.A. Lanthanide-Sensitized Lanthanide Luminescence: Terbium-Sensitized Ytterbium Luminescence in a Trinuclear Complex // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, № 35. P. 10526–10527.
127. Szijjártó C., Pershagen E., Borbas K.E. Functionalisation of lanthanide complexes via microwave-enhanced Cu(i)-catalysed azide–alkyne cycloaddition // Dalt. Trans. 2012. Vol. 41, № 25. P. 7660.
128. Yang Z. et al. Sequence-controlled heterolayered lanthanide-complex dendritic architectures constructed from modular Ln-DOTA derivatives // Cell Reports Phys. Sci. 2022. Vol. 3, № 7. P. 100950.
129. Singh L., Dubey R., Rai R.N. Organic Light Emitting Diode (OLED) Toward Smart Lighting and Displays Technologies: Material Design Strategies, Challenges and Future Perspectives. CRC Press, 2023.
130. Zeng X.-Y. et al. Solution-processed OLEDs for printing displays // Mater. Chem. Front. 2023. Vol. 7, № 7. P. 1166–1196.
131. Tessitore G. et al. The role of lanthanide luminescence in advancing technology // RSC Adv. 2023. Vol. 13, № 26. P. 17787–17811.
132. Knighton R.C. et al. Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution // Angew. Chemie Int. Ed. 2022. Vol.

- 61, № 4.
133. Kovalenko A. et al. As featured in : Dalton Highly NIR-emitting ytterbium complexes // *Dalt. Trans.* 2021. Vol. 50. P. 3786.
  134. Kalyakina A.S. et al. Lanthanide Fluorobenzoates as Bio-Probes: a Quest for the Optimal Ligand Fluorination Degree // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 59. P. 14944–14953.
  135. Kumar B., Kaushik B.K., Negi Y.S. Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review // *Polym. Rev.* 2014. Vol. 54, № 1. P. 33–111.
  136. Coelho A.A. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. Vol. 36, № 1. P. 86–95.
  137. Sheldrick G.M.G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
  138. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* International Union of Crystallography, 2015. Vol. 71, № Md. P. 3–8.
  139. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
  140. Juanhuix J. et al. Developments in optics and performance at BL13-XALOC, the macromolecular crystallography beamline at the ALBA synchrotron // *J. Synchrotron Radiat.* International Union of Crystallography, 2014. Vol. 21, № 4. P. 679–689.
  141. Vonrhein C. et al. Data processing and analysis with the autoPROC toolbox // *Biol. Crystallogr.* International Union of Crystallography, 2011. Vol. 67, № 4. P. 293–302.
  142. Kabsch W. xds // *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* International Union of Crystallography, 2010. Vol. 66, № 2. P. 125–132.
  143. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* International Union of Crystallography, 2008. Vol. 64, № 1. P. 112–122.
  144. Stejskal E.O., Tanner J.E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient // *J. Chem. Phys.* American Institute of Physics, 1965. Vol. 42, № 1. P. 288–292.
  145. Li Y. et al. Solvent effect on pseudopolymorphism of hemicyclohexylcucurbit [6] uril // *Cryst. Growth Des.* ACS Publications, 2009. Vol. 9, № 10. P. 4255–4257.
  146. Li S. et al. Phenothiazine versus Phenoxazine: Structural effects on the photophysical properties of NIR-II AIE fluorophores // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12, № 39. P. 43466–43473.
  147. Yang Q. et al. Donor Engineering for NIR-II Molecular Fluorophores with Enhanced Fluorescent Performance // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 5. P. 1715–1724.

148. Cho E.H. et al. Wearable and Wavelength-Tunable Near-Infrared Organic Light-Emitting Diodes for Biomedical Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023.
149. Huang R., Schellhammer S., Reineke S. On the way towards NIR-OLEDs: Efficient exciton harvesting using triplet-singlet Förster-resonance energy transfer // Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices IV / ed. Reineke S., Vandewal K., Maes W. SPIE, 2024. P. 21.
150. Kovalenko A. et al. Lanthanide Complexes with 2-(Tosylamino)-benzylidene- N-(aryloyl)hydrazones: Universal Luminescent Materials // Chem. Mater. 2019. Vol. 31, № 3. P. 759–773.
151. Utochnikova V.V. V. et al. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 28. P. 12660–12669.
152. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide 9-anthracenate: Solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLEDs // J. Mater. Chem. C. 2016. Vol. 4, № 41. P. 9848–9855.
153. Shavaleev N.M. et al. Surprisingly Bright Near-Infrared Luminescence and Short Radiative Lifetimes of Ytterbium in Hetero-Binuclear Yb–Na Chelates // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, № 16.
154. Coropceanu V. et al. Charge Transport in Organic Semiconductors // Chem. Rev. 2007. Vol. 107, № 4. P. 926–952.
155. Nan G. et al. Influences of molecular packing on the charge mobility of organic semiconductors: from quantum charge transfer rate theory beyond the first-order perturbation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13, № 20. P. 9736.
156. Wang Y. et al. Study on Electron Transport Characterization in TPBi Thin Films and OLED Application // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2021. Vol. 125, № 30. P. 16753–16758.
157. Ayyavoo K., Velusamy P. Pyrene based materials as fluorescent probes in chemical and biological fields // New J. Chem. 2021. Vol. 45, № 25. P. 10997–11017.
158. Vialtsev M.B. et al. New approach to increase the sensitivity of Tb-Eu-based luminescent thermometer // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, № 44. P. 25450–25454.
159. Vialtsev M.B. et al. Terbium and europium aromatic carboxylates in the polystyrene matrix: The first metal-organic-based material for high-temperature thermometry // J. Lumin. North-Holland, 2021. Vol. 239. P. 118400.
160. Vialtsev M.B. et al. Lanthanide complexes for elevated temperature luminescence

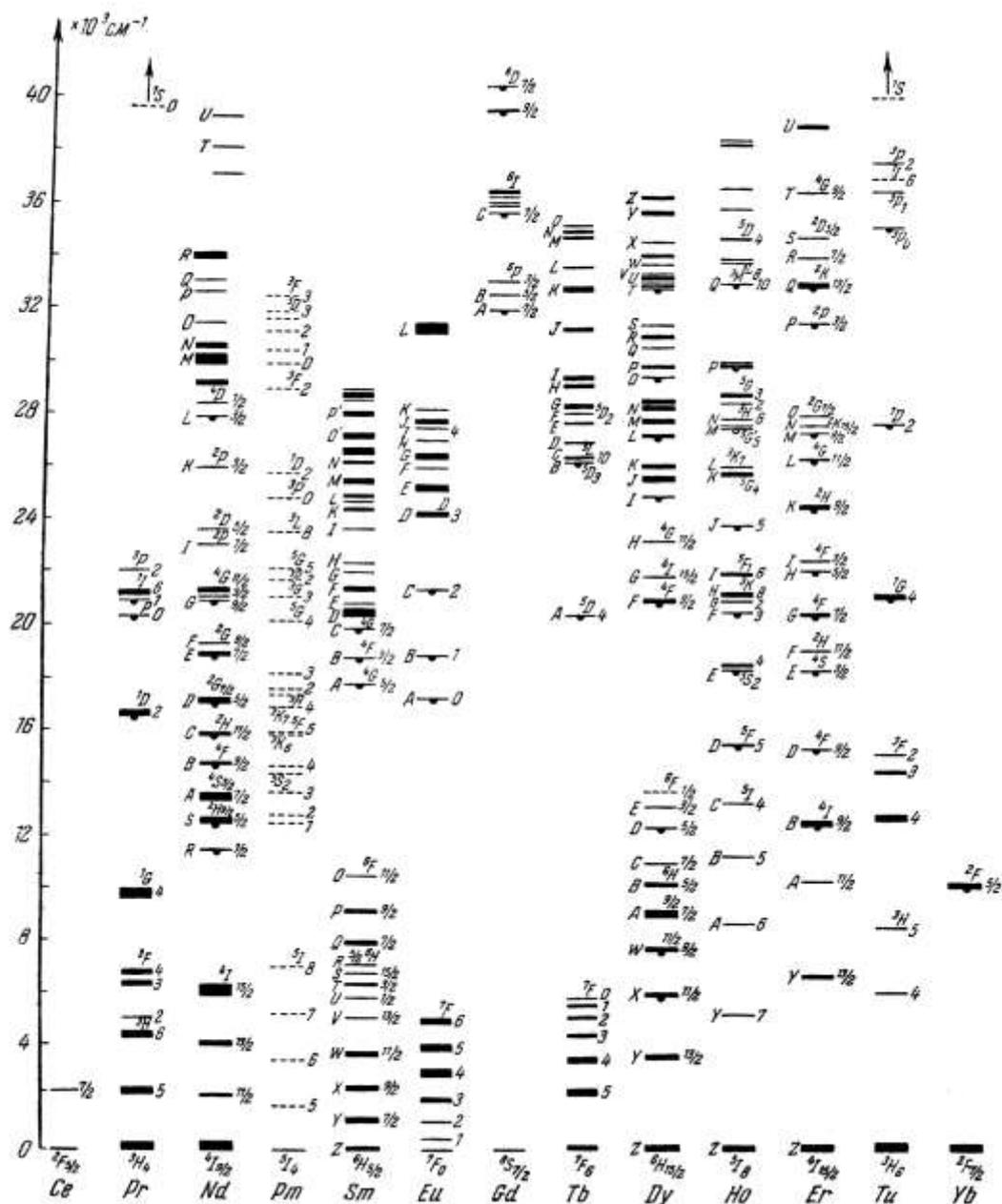
- thermometry: Mixture vs bimetallic compound // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2022. Vol. 924. P. 166421.
161. Kozlov M.I. et al. The increase of europium-based OLED luminance through reducing the excited state lifetime by mixed-ligand complex formation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. Vol. 25, № 29. P. 20042–20048.
  162. Chang Y.T. et al. High-efficiency small-molecule-based organic light emitting devices with solution processes and oxadiazole-based electron transport materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5, № 21. P. 10614–10622.
  163. Sun Q. et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots // *Nat. Photonics.* 2007. Vol. 1, № 12. P. 717–722.
  164. Girotto E. et al. Efficient terbium complex based on a novel pyrazolone derivative ligand used in solution-processed OLEDs // *J. Lumin.* Elsevier, 2019. Vol. 208. P. 57–62.
  165. Kovalenko A. et al. Record efficiency of 1000 nm electroluminescence from a solution-processable host-free OLED // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 51, № 10. P. 3833–3838.
  166. Li L., Rose P., Moore P.K. Hydrogen sulfide and cell signaling // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2011. Vol. 51, № 1. P. 169–187.
  167. Xuan W. et al. Fluorescent probes for the detection of hydrogen sulfide in biological systems // *Angew. Chemie Int. Ed. Wiley Online Library*, 2012. Vol. 51, № 10. P. 2282–2284.
  168. Szabõ C. Hydrogen sulphide and its therapeutic potential // *Nature Reviews Drug Discovery.* Nature Publishing Group, 2007. Vol. 6, № 11. P. 917–935.
  169. Olson K.R. Hydrogen sulfide and oxygen sensing: implications in cardiorespiratory control // *J. Exp. Biol.* 2008. Vol. 211, № 17. P. 2727–2734.
  170. Olson K.R., Whitfield N.L. Hydrogen Sulfide and Oxygen Sensing in the Cardiovascular System // *Antioxid. Redox Signal.* 2010. Vol. 12, № 10. P. 1219–1234.
  171. Shi Y.-X. et al. Chronic sodium hydrosulfide treatment decreases medial thickening of intramyocardial coronary arterioles, interstitial fibrosis, and ROS production in spontaneously hypertensive rats // *Am. J. Physiol. Circ. Physiol.* American Physiological Society, 2007. Vol. 293, № 4. P. H2093–H2100.
  172. Morrison M.L. et al. Surviving blood loss using hydrogen sulfide // *J. Trauma Acute Care Surg.* LWW, 2008. Vol. 65, № 1. P. 183–188.
  173. Burns A., Ow H., Wiesner U. Fluorescent core–shell silica nanoparticles: towards “Lab on a Particle” architectures for nanobiotechnology // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2006. Vol. 35, № 11. P. 1028–1042.

174. Kim H.N. et al. Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 41, № 8. P. 3210–3244.
175. Rattray N.J.W. et al. Chemical and bacterial reduction of azo-probes: monitoring a conformational change using fluorescence spectroscopy // *Tetrahedron. Elsevier*, 2013. Vol. 69, № 13. P. 2758–2766.
176. Wang W. et al. A dual-functional luminescent probe for imaging H<sub>2</sub>S in living zebrafish and discrimination hypoxic cells from normoxic cells // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 255. P. 1953–1959.
177. Liu J. et al. Responsive nanosensor for ratiometric luminescence detection of hydrogen sulfide in inflammatory cancer cells // *Anal. Chim. Acta.* 2020. Vol. 1103. P. 156–163.
178. Cai X. et al. Ligand-Directed H<sub>2</sub>S Probe and Scavenger for Specific Tumor Imaging // *Chem. Eur. J. Wiley Online Library*, 2023. P. e202301105.
179. Lippert A.R. Designing reaction-based fluorescent probes for selective hydrogen sulfide detection // *J. Inorg. Biochem. Elsevier*, 2014. Vol. 133. P. 136–142.
180. Lippert A.R., New E.J., Chang C.J. Reaction-based fluorescent probes for selective imaging of hydrogen sulfide in living cells // *J. Am. Chem. Soc. ACS Publications*, 2011. Vol. 133, № 26. P. 10078–10080.
181. Kale A. et al. Na<sub>2</sub>S-promoted reduction of azides in water: synthesis of pyrazolopyridines in one pot and evaluation of antimicrobial activity // *Org. Biomol. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 17, № 12. P. 3186–3194.
182. Liu C. et al. Capture and visualization of hydrogen sulfide by a fluorescent probe // *Angew. Chemie. Wiley Online Library*, 2011. Vol. 123, № 44. P. 10511–10513.
183. Yu C. et al. Carbon-dot-based ratiometric fluorescent sensor for detecting hydrogen sulfide in aqueous media and inside live cells // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 49, № 4. P. 403–405.
184. Yang Q. et al. Rational Design of High Brightness NIR-II Organic Dyes with S-D-A-D-S Structure // *Accounts Mater. Res.* 2021. Vol. 2, № 3. P. 170–183.
185. Fedichkina A.D. et al. Ytterbium complexes with 2-tosylamino-4-bromobenzylidene-halogenbenzoyhydrazones for highly NIR emitting solution-processed OLEDs // *J. Lumin. Elsevier B.V.*, 2022. Vol. 244, № December 2021. P. 118702.
186. Zhang H. et al. 3D lanthanide metal–organic frameworks based on mono-, tri-, and heterometallic tetranuclear clusters as highly selective and sensitive luminescent sensor for Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions // *Cryst. Growth Des. ACS Publications*, 2016. Vol. 16, № 9. P. 5429–5440.

187. Iki N. Designing strategies for supramolecular luminescent complex of lanthanide–heterometal assembly // *Supramol. Chem.* 2011. Vol. 23, № 1–2. P. 160–168.
188. Karachousos-Spiliotakopoulos K. et al. Luminescence thermometry and field induced slow magnetic relaxation based on a near infrared emissive heterometallic complex // *Dalt. Trans.* 2022. Vol. 51, № 21. P. 8208–8216.
189. Tangoulis V. et al. High-Performance Luminescence Thermometer with Field-Induced Slow Magnetic Relaxation Based on a Heterometallic Cyanido-Bridged 3d–4f Complex // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 5. P. 2546–2557.
190. Balashova T. V. et al. Organic Er-Yb complexes as potential upconversion materials // *J. Lumin.* 2017. Vol. 192. P. 208–211.
191. Nonat A. et al. Energy Transfer in Supramolecular Heteronuclear Lanthanide Dimers and Application to Fluoride Sensing in Water // *Chem. – A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 15. P. 3784–3792.
192. Li Y. et al. Heterobimetallic lanthanide tetrahedral cages: Synthesis, design and application for potential multimodal imaging contrast agent // *J. Rare Earths.* 2024. Vol. 42, № 2. P. 278–285.
193. Debroye E., Parac-Vogt T.N. Towards polymetallic lanthanide complexes as dual contrast agents for magnetic resonance and optical imaging // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 23. P. 8178–8192.
194. Mamedov I. et al. Synthesis and characterization of dinuclear heterometallic lanthanide complexes exhibiting MRI and luminescence response // *Dalt. Trans.* 2010. Vol. 39, № 24. P. 5721.
195. Nithyakumar A., Alexander V. Synthesis, relaxivity, and in vitro fluorescence imaging studies of a novel d–f heterometallic trinuclear complex as a potential bimodal imaging probe for MRI and optical imaging // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 40. P. 17800–17809.
196. Lewis D.J. et al. Purely Heterometallic Lanthanide(III) Macrocycles through Controlled Assembly of Disulfide Bonds for Dual Color Emission // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 4. P. 1033–1043.

## 9. Приложение

### 9.1 Диаграмма Дике



Прилож. 1. Диаграмма электронных состояний лантанидов Дике

## 9.2 Параметры элементарных ячеек КС

Комплекс	Yb(LN3) (HLN3)	Lu(LN3) (HLN3)	Eu(LBrH) (HLBrH)	Eu(LBrI) (HLBrI)	Yb(LO) (HLO)	Yb(LS) (HLS)	Yb(L(NON)Ph) (HL(NON)Ph)	Yb(LNPh3) (HLNPh3)	K[Yb(N3) <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
Пр. гр.	P-1	P-1	P-1	P-1	C2/c	C2/c	P-1	P-1	P-1
a, Å	11.723(3)	11.680(4)	9.898(6)	10.904(9)	24.796(4)	45.512(5)	10.043(3)	16.904(3)	0.183
b, Å	12.633(3)	12.637(6)	13.28(13)	23.07(2)	14.956(3)	11.273(5)	12.439(6)	15.253(7)	10.488(4)
c, Å	19.182(4)	19.061(2)	18.44(14)	26.97(2)	11.845(2)	15.997(4)	19.578(8)	15.505(8)	15.148(7)
α, °	118.000(15)	118.028(7)	102.09(7)	111.98(2)	90	90	83.722(3)	69.921(1)	19.089(8)
β, °	93.398(18)	93.357(3)	72.66(5)	103.67(2)	121.953(5)	76.186(9)	59.741(5)	51.537(6)	114.755(15)
γ, °	96.079(13)	95.875(8)	85.46(6)	83.74(2)	90	90	70.838(2)	87.120(9)	62.95(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2475.1(5)	2452.3(2)	2234(3)	6112(8)	3727.3(11)	7946.1(7)	1991.0(9)	2866.87(5)	86.022(13)

Прилож. 2. Параметры элементарных ячеек, подобранных алгоритмом SVD-index программного обеспечения TOPAS5 на основании экспериментальных дифрактограмм

### 9.3 Структурные данные КС

	Yb(LNS)(HLNS) (ТГФ) <sub>1.5</sub> (ACN) <sub>2</sub>	Yb(LN3)(HLN3)	Lu(LBrN3) (HLBrN3)	Lu(LBrN3) (HLBrN3)(н-гексан)	Er(Lyl)(Lyl)	K[Yb(L)2] (ErOH)2
CCDC		2122167	2121632	2122169	2367003	2083573
The structural formula	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> Yb	C <sub>44</sub> H <sub>37</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Yb	C <sub>44</sub> H <sub>35</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Lu	C <sub>47</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> LuN <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>70</sub> Er <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> KN <sub>6</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub> Yb
Syngony	monoclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /n	P-1	Pbcn	P-1	P21/n	P21/n
a, Å	15.7177(13)	11.500(12)	19.1046(14)	13.0685(5)	15.53	9.104(2)
b, Å	23.912(2)	12.488(12)	21.106(2)	14.4817(6)	28.99	27.169(7)
c, Å	15.9710(13)	17.14(2)	23.822(3)	16.4545(6)	22.51	23.237(6)
α, °	90	76.137(15)	90	95.5561(13)	90	90
β, °	105.4375(16)	82.36(2)	90	105.2359(13)	106.74	90.797(5)
γ, °	90	84.748(16)	90	110.4765(12)	90	90
V, Å <sup>3</sup>	5786	2365(5)	9605.7(17)	2752.72(19)	9704.9	5747(3)
Z	4	2	8	2	4	4
Reflections		19475	35560	36436	100934	11908
2Theta		(3.58° ≤ 2θ ≤ 52.744°)	(4.03° ≤ 2θ ≤ 60.00°)	3.51° ≤ 2θ ≤ 61.01	2θ ≤ 50°	1.498° ≤ 2θ ≤ 48.812°
Unique reflections		9624	9395	16605	15136	9459
Rint		0.2168	0.1522	0.0275		0.0466
R1 (I > 2σ(I))	0.0561	0.097	0.0563	0.0353	0.0626	0.0816
wR2 (all data)		0.2675	0.0842	0.0925	0.1796	0.2165

	K[Yb(L) <sub>2</sub> ](TГФ) <sub>2</sub>	K[Yb(LNPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	K[Lu(LN <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	K[Nd(LN <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](TГФ)	{KYb(LN <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (THF)} <sub>2</sub>	K[Yb(LBrN <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](TГФ)	K[Lu(Lyl) <sub>2</sub> ](TГФ) <sub>2</sub>
CCDC	2083574		2122276	2364377	2124587	2122277	
The structural formula	C <sub>50</sub> H <sub>50</sub> KN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Yb	C <sub>70</sub> H <sub>60</sub> KN <sub>8</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Yb	C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> KLuN <sub>12</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> KN <sub>12</sub> NdO <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>96</sub> N <sub>24</sub> O <sub>18</sub> S <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> KN <sub>12</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Yb	C <sub>54</sub> H <sub>50</sub> KLuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
Syngony	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	P21/n	P 2 <sub>1</sub> /n	P21/n	P21	P212121	C2/c	P 2 <sub>1</sub> /n
a, Å	15.3880(7)	16.3186(3)	16.667(3)	9.759(3)	15.3964(11)	33.3190(6)	16.3186(3)
b, Å	17.1596(8)	16.6542(3)	15.300(2)	20.683(5)	15.4952(11)	15.9857(3)	16.6542(3)
c, Å	18.1761(9)	19.1958(4)	18.962(3)	12.297(3)	42.747(3)	24.5330(5)	19.1958(4)
α, °	90	90	90	90	90	90	90
β, °	94.562(2)	96.8790(10)	94.014(11)	90.102(7)		126.6340(10)	96.8790(10)
γ, °	90	90	90	90	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	4784.2(4)	5179.35	4823.4(13)	2482.1(11)	10198.2(12)	10485.7(4)	5179.35
Z	4	4	4	2	4	8	4
Reflections	62887		32306	18025	209512	62605	
2Theta	3.268° ≤ 2θ ≤ 61.074°		3.424° ≤ 2θ ≤ 49.426°	3.312° ≤ 2θ ≤ 52.742°	(2.65° ≤ 2θ ≤ 61.54°	4.138° ≤ 2θ ≤ 56.564°	
Unique reflections	14587		8211	9900	31573	13026	
Rint	0.0842	0.03	0.1761	0.0823	0.0989	0.0229	0.03
R1 (I > 2σ(I))	0.0461	C <sub>70</sub> H <sub>60</sub> K N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Yb, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.0878	0.0544	0.0646	0.0324	
wR2 (all data)	0.1126		0.2408	0.1293	0.1615	0.0845	

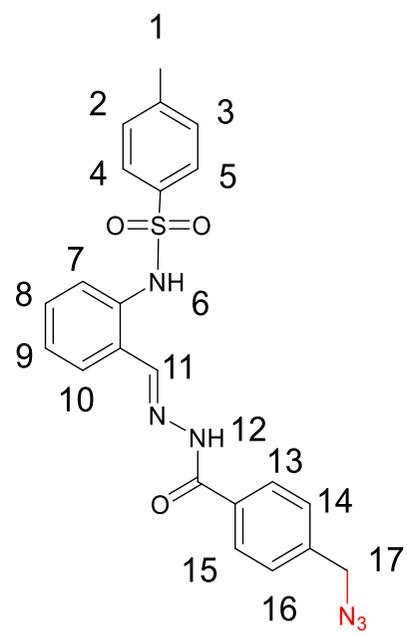
## 9.4 Фотофизические параметры КС и конъюгатов

	$\varepsilon_{\max}$ (330-365 нм), (М·см) <sup>-1</sup>	$\varepsilon_{\max}$ , (365-450 нм) (М·см) <sup>-1</sup>	$QY_{Ln}^L$ , % (+/-0.2%)		$QY_{Ln}^L$ , %	$\eta_{sens}$ , %	$\tau_{obs}^*$ , мкс +/-0.5 мкс	$\tau_{rad}$ , мкс +/-50 мкс
			Порош.	ДМСО				
Yb(LBrH)(HLBrH)	22800	20800	0.5		3.2	17	12.4	383
Yb(LBrF)(HLBrF)	36800	20600	1.3		0.9	100	9.2	960
Yb(LBrI)(HLBrI)	36800	20600	1.9		2.2	86	11.4	521
Yb(L)(HL)	44400		1.2				15	
K(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [Yb(L) <sub>2</sub> ]			1.3				12	
Yb(LNaph)(HLNaph)	60000		0.5				14	
K[Yb(LNaph) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (EtOH)			0.6				12	
Yb(LPyr)(HLPyr)	106400		0.3	0.2	4.2/6.5	4/3.5	10/15.6	240
Yb(LO)(HLO)			0.9		1.3	69	10	750
Yb(LS)(HLS)			1.0		1.6	63	10	638
Yb(LNS)(HLNS)			0.9					
Yb(LNONMe)(HLNONMe)			0.4				9	
Yb(LNPh3)(HLNPh3)			1.5				16.6	
K[Yb(LNPh3) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)			1.5				11	
Yb(LNONPh)(HLNONPh)			0.7				12	
K[Yb(LNONPh) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)			0.7				25.1	
Yb(LNONPh)(LNPh3) (H <sub>2</sub> O)			1.5				21.4	
K[Yb(LNONPh)(LNPh3)] (H <sub>2</sub> O)			1.65				23.4	
Yb(LN3)(HLN3)	33 000	38 400		1.0	2.4	43	15.7	659
K[Yb(LN3) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	30 600	45 300	1.3	1.5	2.5	52/60	22.6	900
Yb(LBrN3)(HLBrN3)		33500		1.3	2.7	48	15.7	592
K[Yb(LBrN3) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)		39000		1.6	2.6	66	23.4	916
Yb(Lyl)(HLyl)	30 100	26 300	1.1	0.9	1.2	73	11.3	968
K[Yb(Lyl) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	42 300	48 000	1.0	0.6	1.3	45	14.0	1080
Nd(LN3)(HLN3)	43 000	23 000	0.11		-	-	1.4	-
K[Nd(LN3) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	39800	13200	0.10		-	-	1.2	-
Nd(Lyl)(HLyl)	40 100	16 600	0.07		-	-	1.5	-
K[Nd(Lyl) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	35 600	16 700	0.02		-	-	1.4	-
Er(Lyl)(HLyl)	37 600	30 900	-		-	-	-	-
K[Er(Lyl) <sub>2</sub> ] (TГФ) <sub>0.5</sub>	29 800	31 800	-		-	-	-	-
Yb <sub>2</sub> (HLclick) <sub>2</sub> (TГФ) <sub>0.5</sub> (H <sub>2</sub> O)	95900	60600	0.67	1.6	1.7	91	10.2	586
{Yb-Lu}		-	0.2				11.6	
{Yb-Yb}		-	0.16				8.8	
{Yb-Nd}	12 000	2 500	0.32	0.7	2.1/2.5	15/26	18/21	840
{Yb-Er}	12 000	5300	0.13	0.30	4.8	6.25	20.8	434

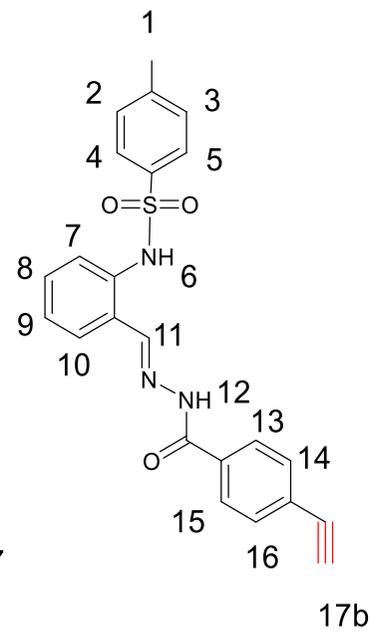
\* $\tau_{obs}$  в порошке/в ДМСО



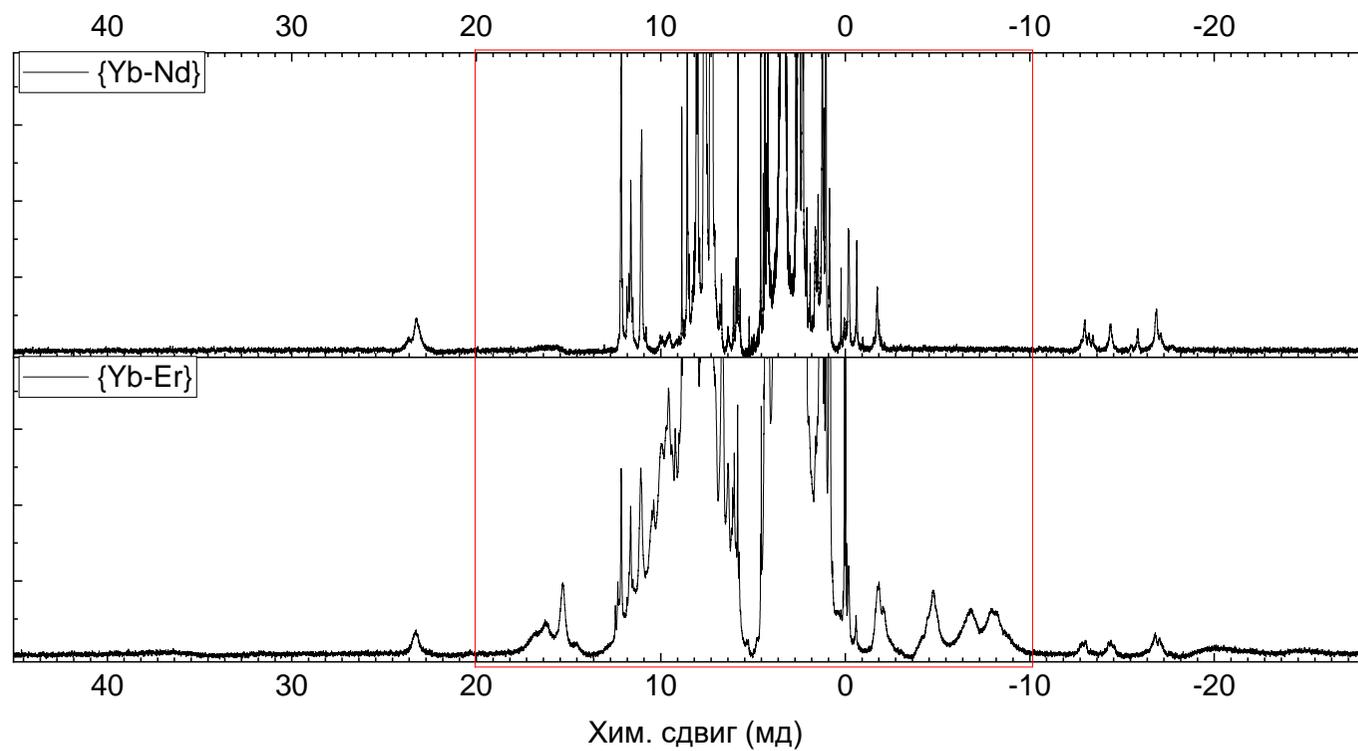
H<sub>2</sub>LN3



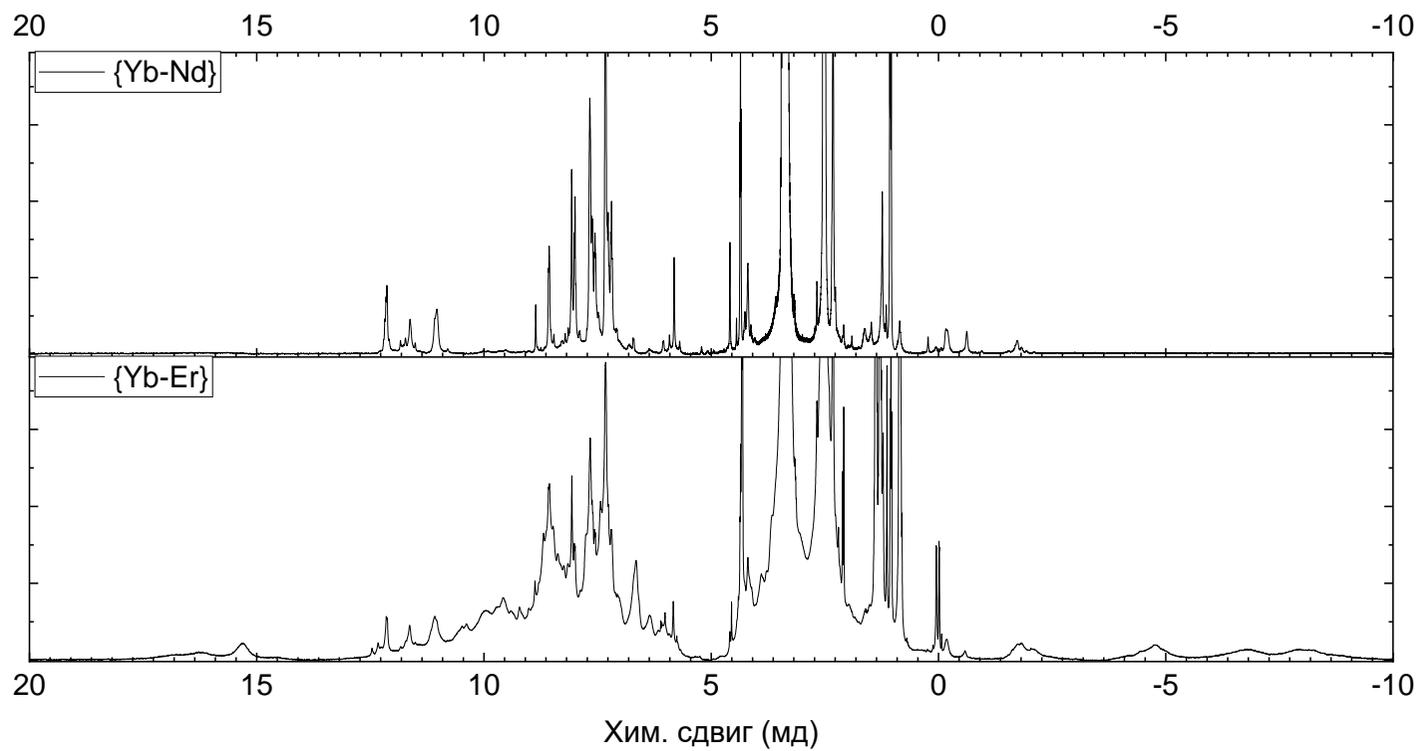
H<sub>2</sub>Lyl



## 9.6 $^1\text{H}$ ЯМР спектры {Yb-Er} и {Yb-Nd}



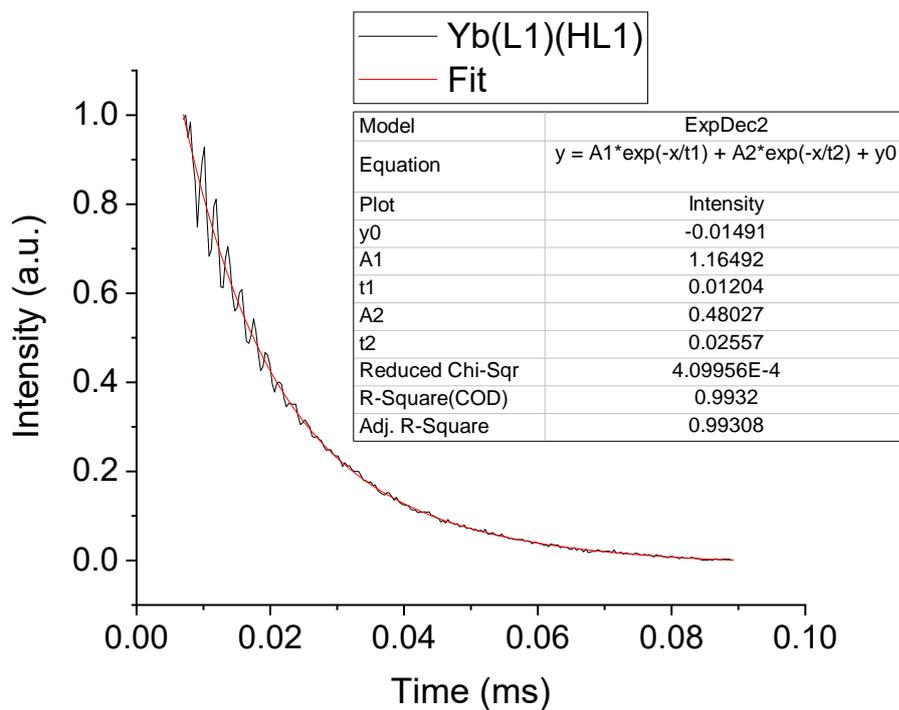
a)



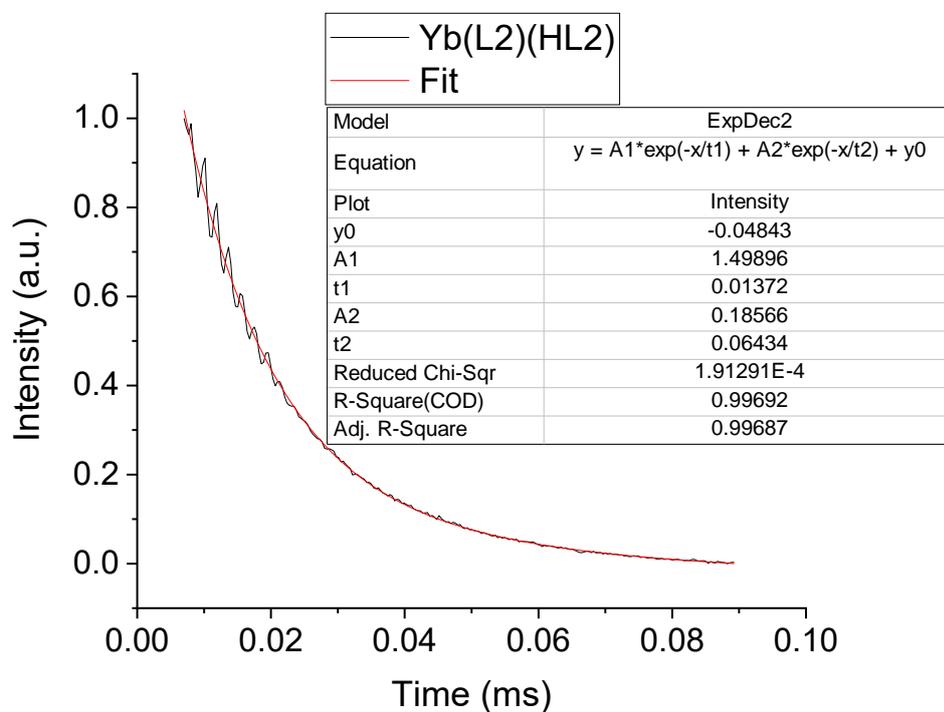
б)

Прилож. 3. 8.5  $^1\text{H}$  ЯМР спектры {Yb-Er} и {Yb-Nd} в а) широком, б) узком диапазоне. Красными границами выделен узкий диапазон.

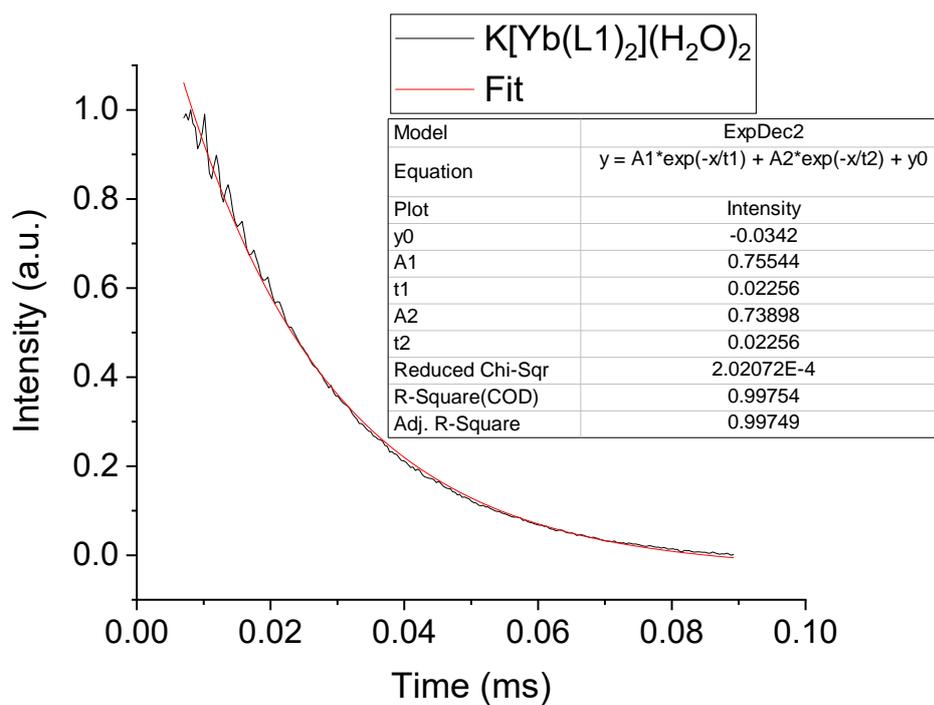
## 9.7 Кинетики релаксации Yb(LX)(HLX) и K[Yb(LX)<sub>2</sub>](Solv) (LX=LN3 и LBrN3)



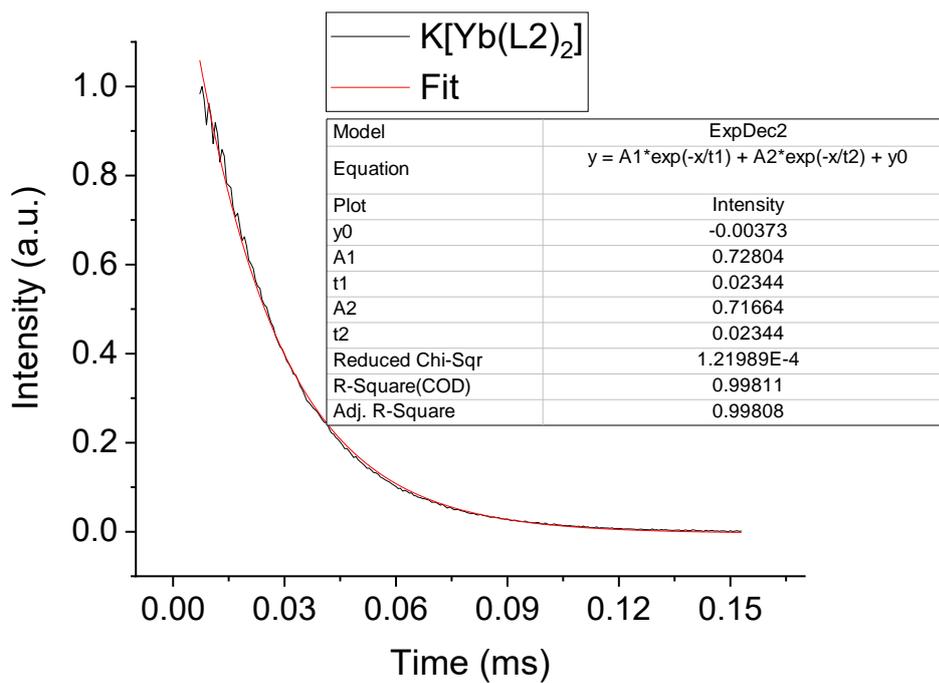
a)



b)



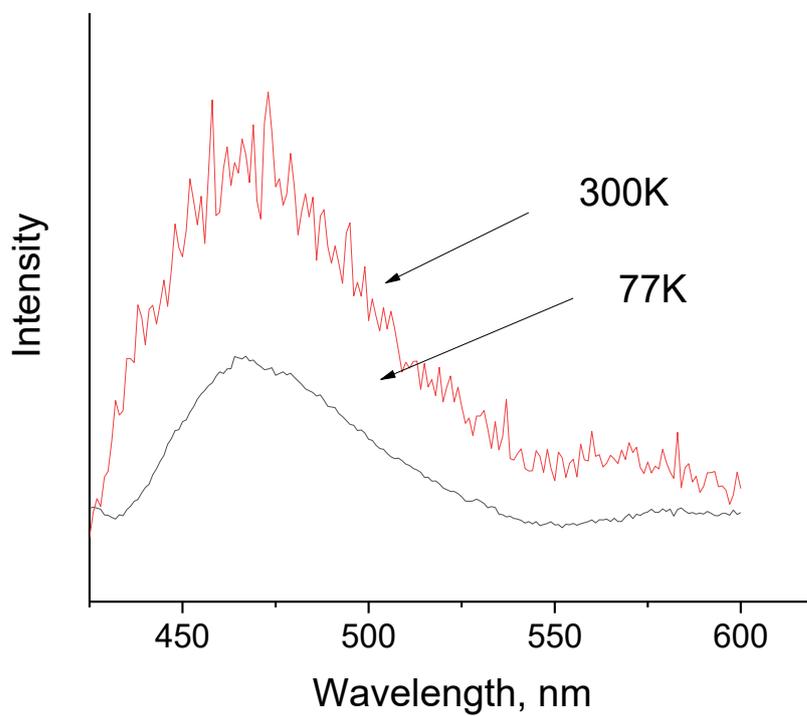
в)



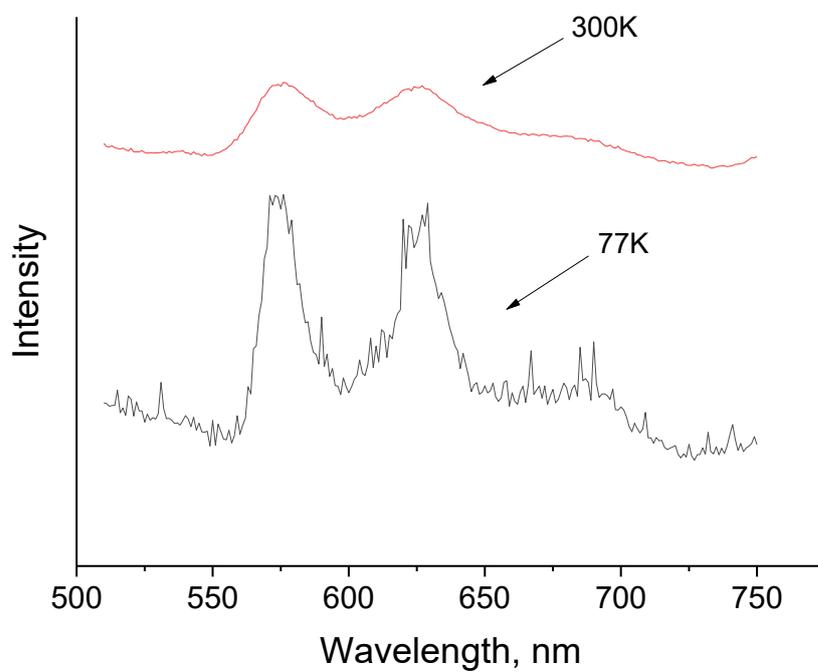
г)

Прилож. 4. Кинетики релаксации и их биэкспоненциальные аппроксимации для а)  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$ , б)  $\text{Yb}(\text{LBrN3})(\text{HLBrN3})$  в)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  г)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LBrN3})_2](\text{H}_2\text{O})$  в растворе ДМСО ( $C = 10^{-2}$  М,  $\lambda_{\text{ex}}=337$  нм,  $\lambda_{\text{em}}=970$  нм, шаг измерения = 0.6 мкс, количество измерений на 1 точку = 25)

## 9.8 Спектры люминесценции КС Gd

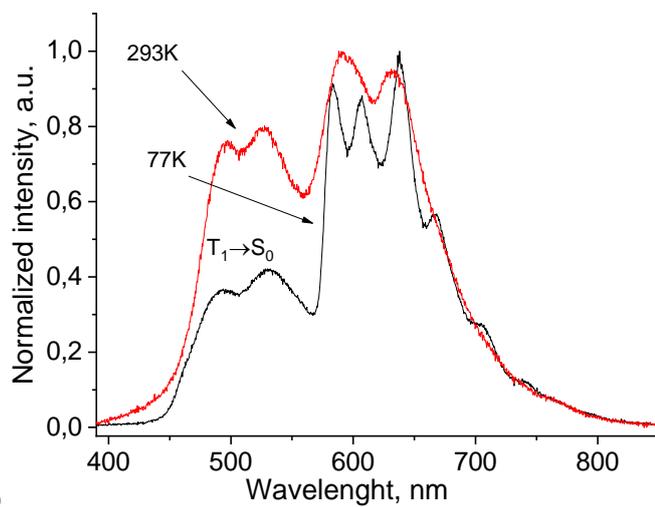


a)

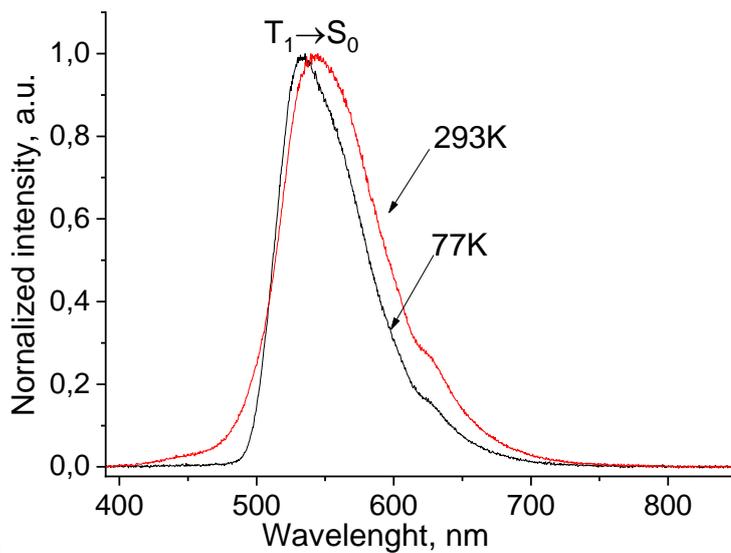


c)

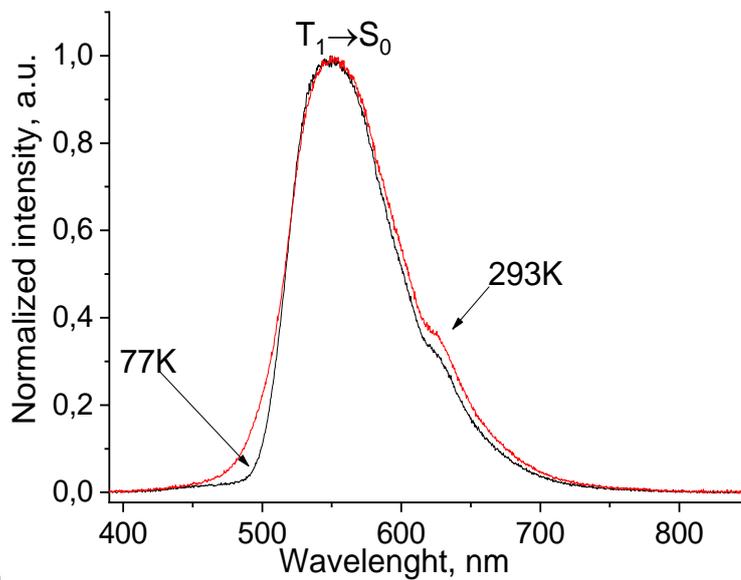
Прилож. 5. Спектры люминесценции а) Gd(LO)(HLO), б) Gd(LS)(HLS) при 77 и 293K



a)



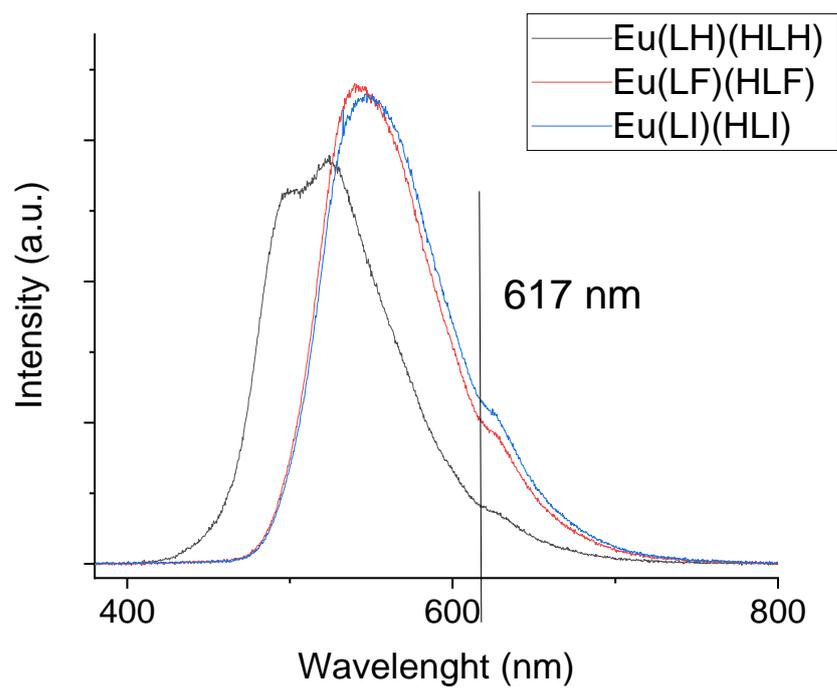
b)



c)

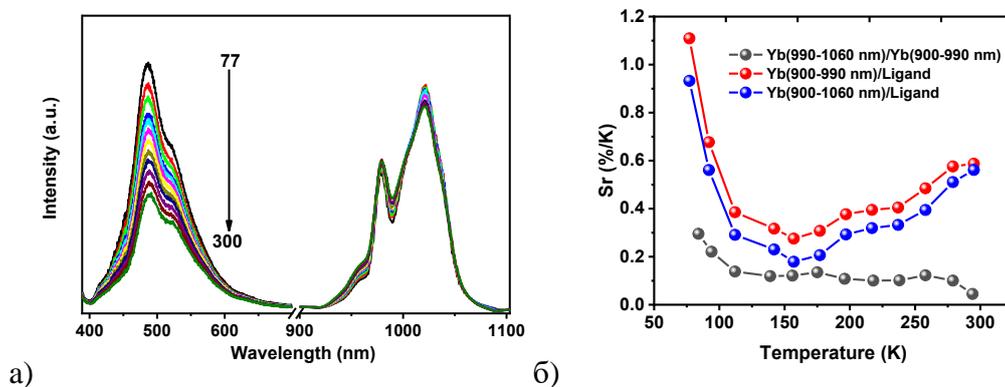
Прилож. 6. Спектры люминесценции порошков  $Gd(LBrX)(HLBrX)$ : a)  $X=H$  b)  $X=F$  c)  $X=I$  при 77K и 293 K

## 9.9 Спектры люминесценции КС Eu



Прилож. 7. Спектры люминесценции порошков  $\text{Eu}(\text{LBrX})(\text{HLBrX})$ : (1)  $\text{X}=\text{H}$ , (2)  $\text{X}=\text{F}$ , (3)  $\text{X}=\text{I}$  при 77K  
( $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ )

## 9.10 Спектры люминесценции Yb(LPyr)(HLPyr) при T = 77-300К.



Прилож. 8. а) Спектры люминесценции и б) зависимость  $S_r$  от температуры по различным параметрам люминесценции для порошка Yb(LPyr)(HLPyr) при T=77-300К.