

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. Ломоносова**

*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»

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

**Москва — 2025**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: **Уточникова Валентина Владимировна**  
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Федин Владимир Петрович**  
доктор химических наук, член-корреспондент РАН  
ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН), главный научный сотрудник

**Лазорьяк Богдан Иосипович**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра Химической технологии и новых материалов Химического факультета, профессор

**Мартынов Александр Германович**  
доктор химических наук  
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», ведущий научный сотрудник

Защита состоится «14» февраля 2025 года в 15.00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Хасанова Н. Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), [dan\\_kosh@mail.ru](mailto:dan_kosh@mail.ru) (Кошелев Д.С., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3225>

Автореферат разослан «13» января 2025 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## **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 связи с этим 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. Стабильность КС с лигандами этого класса в растворе позволила протестировать возможность азид-алкильного циклоприсоединения между отдельными монометаллическими комплексами лантанидов для синтеза гетерометаллических координационных соединений лантанидов.

## 1.2 Цель работы

Разработка методов синтеза гомо- и гетерометаллических соединений лантанидов с замещёнными лигандами класса оснований Шиффа, а именно с замещёнными 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразолами, 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-гидразолами), в том числе конъюгаты полученных комплексов.

## 1.4 Конкретные задачи работы

1. Синтез монометаллических КС лантанидов с новыми лигандами – замещёнными 2-тозиламинбензилиден-арилоил-гидразолами, – 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 работы

1. Получено 76 новых КС лантанидов с замещёнными 2-тозиламинбензилиден-N-(2-арилоил)-гидразолами, среди которых 15 новых лигандов;
2. Впервые выявлены особенности образования, а также зависимость функциональных свойств комплексов лантанидов с 2-тозиламинбензилиден-N-(2-арилоил)-гидразолами 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 ратиометрические 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 ратиометрические 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 лигандов, то есть реакции азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемого медью(I).

#### **1.7 Практическая значимость работы**

Полученные кристаллические структуры были депонированы в Кембриджскую структурную базу данных. Измеренные фотофизические характеристики могут быть использованы как справочные данные. Протестированные в качестве индикатора сульфид-аниона КС иттербия можно использовать в живых системах. Ряд комплексов, испытанных в качестве люминесцентных термометров, можно предложить для создания сенсорных устройств в широком диапазоне температур (-196 до 300°C). Подход к измерению внутренней температуры эмиссионного слоя можно использовать для оптимизации параметров OLED. Подход повышения эффективности ИК OLED за счёт использования разнолигандных КС можно предложить для разработки эффективных материалов эмиттеров, в том числе других классов. Подход к получению гетеробиметаллических конъюгатов лантанидов можно использовать для направленной сборки бифункциональных материалов. Материалы диссертации положены в основу задачи спецпрактикума (2020-2024 гг.) и 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. Синтетическая часть работы выполнена автором, а также студентами химического факультета и факультета наук о материалах МГУ под его руководством. Автор благодарит коллег за помощь с осуществлением синтеза органических лигандов (Мустакимова Р.Э., к.х.н. Бурлова А.С. и к.х.н. Медведько А.В.), РФА (к.х.н. Головешкина А.С.) и температурных измерений люминесценции в видимом и ИК диапазоне (д.ф.-м.н. Лепнева Л.С.), а также получения OLED (к.ф.-м.н. Ващенко А.А, к.ф.-м.н. Александрова А.Е. и д.х.н. Лыпенко Д.А.). Отдельно автор благодарит коллег за проведение термического анализа и ИК-спектроскопии (к.х.н., Шаталову Т.Б., к.х.н. Колесник И.В. и Латипова Е.В.); PCA (к.х.н. Головешкина А.С., д.х.н. Нелюбину Ю.В. и Гончаренко В.Е.); MALDI-TOF спектрометрии (к.х.н. Малошицкую О.А.), ЯМР спектроскопии (к.х.н. Павлова А.А. и Сафиуллину Э.С.), клеточных исследований (к.х.н. Никитину Е.А., к.х.н. Власовой К.Ю.).

### **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, Краснови́дово).

### **1.10 Публикации**

Результаты работы представлены в 4 публикациях в реферируемых 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, выводов, списка литературы и приложения.

## **2. Содержание работы**

**2.1 Обзор литературы** состоит из 4 разделов: в первом – рассмотрены фундаментальные особенности ИК люминесценции с акцентом на люминесценции КС лантанидов, во втором – особенности химии комплексов лантанидов с основаниями Шиффа, в третьем – обсуждены используемые материалы для получения ИК OLED и некоторые литературные данные по ИК OLED на основе КС иттербия, а в четвертом – особенности получения гетеробиметаллических соединений лантанидов.

## 2.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы, методы анализа и исследования

Все использованные препараты были чистоты не ниже х.ч. *Термогравиметрический анализ* проводился на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) с детектированием выделяющихся газов квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. *ИК спектры* записывали на приборе Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR в режиме неполного внутреннего отражения, ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова. *Рентгенофазовый анализ* (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брегга-Брентано с одномерным детектором LynxEye, порошкограммы были описаны с использованием программного обеспечения TOPAS 5 (алгоритм SVD-index). *Монокристаллы оснований Шиффа и КС лантанидов* были получены методом диффузии слоёв растворителей. *Рентгеноструктурный анализ* (РСА) был проведён на дифрактометре Bruker D8 Quest, с использованием MoK $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) и на линии BL13-XALOC синхротрона ALBA ( $\lambda = 0.72931 \text{ \AA}$ ). *Масс-спектры MALDI-TOF* регистрировались на приборе Bruker Autoflex II. *Спектры  $^1\text{H}$ , COSY ЯМР* и диффузионно-упорядоченного (DOSY) ЯМР были измерены для растворов DMSO-d $^6$  и CDCl $_3$  на спектрометре Bruker Avance 300 FT-ЯМР и спектрометре Bruker Ascend 400. *Измерения растворимости комплексов лантанидов* проводили методом упаривания насыщенного раствора на взвешенном стекле. *Спектры поглощения* записывались с помощью спектрометров Perkin–Elmer Lambda 35 или Lambda 950. *Спектры фотолюминесценции* в том числе в диапазоне температур от 77 К до 298 К и от 298 до 500 К в *видимом и ИК диапазоне* были измерены на спектрофлуориметре Horiba FluoroMax Plus, а также при использовании S2000 (Ocean Optics), Ocean Optics Maya 2000 Pro, Optosky ATP2000 или Optosky ATP8600 в качестве детектора. *Времена жизни возбужденного состояния* были измерены с использованием импульсного азотного лазера ( $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ нм}$ ) в качестве источника возбуждения, монохроматором МДР-3, фильтром КС-19 и фотоумножителем ФЭУ-106. *Для определения квантового выхода PLQY* использовалась ксеноновая лампа 150 Вт от Horiba FluoroMax Plus в качестве источника возбуждения, детектор ocean Optics Maya 2000 Pro и интегрирующая сфера PTI K-sphere. *Цитотоксичность* была измерена для растворов комплексов в ДМСО, которые добавлялись к культурам клеток в требуемой концентрации. Были использованы колоректальная карцинома человека HCT116, немелкоклеточная карцинома легкого A549, аденокарцинома молочной железы MCF7 и диплоидная линия клеток человека WI-38, состоящая из фибробластов, которые были получены из европейской коллекции аутентифицированных клеточных культур (ECACC; Солсбери, Великобритания).

### Методики синтеза

Общая методика получения оснований Шиффа заключается в конденсации соответствующего гидразида карбоновой кислоты и соответствующего бензальдегида.

## Синтез комплексов лантанидов

Синтез  $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$  и  $\text{Ln}_2(\text{HLclick})_2(\text{Solv})$  был осуществлён взаимодействием гидроксида лантанида с раствором основания Шиффа в полярном растворителе. Синтез  $\text{K}[\text{Ln}(\text{L})_2](\text{Solv})_n$  был проведён добавлением стехиометрического количества раствора KOH к суспензии  $\text{Ln}(\text{L})(\text{HL})$  в этаноле или ТГФ. Получение конъюгатов  $\{\text{Ln1-Ln2}\}$  и  $\{\text{Ln1-Ln2-Ln1}\}$  ( $\text{Ln1} = \text{Ln}, \text{Yb}, \text{Ln2} = \text{Ln}, \text{Er}$ ) было осуществлено по клик-реакции комплексов лантанидов азидометил- и этинил-замещённых оснований Шиффа в атмосфере аргона в растворе метанола, в качестве катализатора был использован сульфат меди и аскорбат натрия.

## Получение OLED устройств

Прототипы OLED устройств были получены в чистой комнате класса 10000 в сухом боксе. Предварительно обработанные и очищенные подложки стекла с нанесённым ITO были последовательно покрыты вспомогательными слоями, в том числе PEDOT:PSS, PVK или polyTPD, а также эмиссионным слоем из раствора методом spin-coating, а затем методом термического напыления в вакууме были осаждены слои TPVi или OXD-7, LiF, Al. Для получения заданной геометрии устройств были использованы маски. Измерение характеристик устройств проводилось с помощью ПЗС-спектрометра Ocean Optics Maya 2000 Pro, чувствительного в диапазоне 200-1100 нм. Вольт-амперные кривые измерялись с помощью двух цифровых мультиметров DT 838.

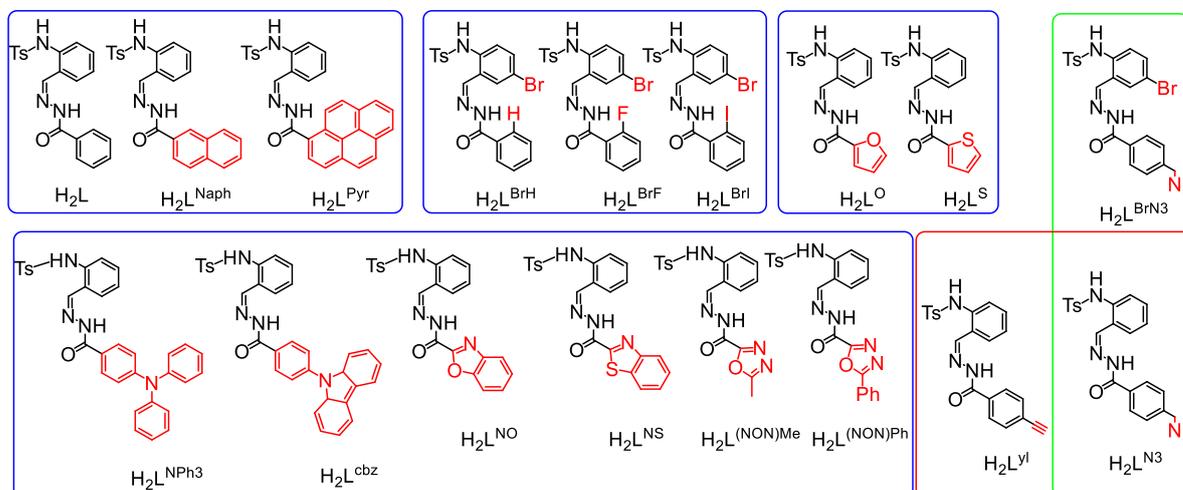


Рис. 1. Полученные в данной работе основания Шиффа

## 2.3 Обсуждение результатов

### Синтез комплексов лантанидов

Комплексы лантанидов с основаниями Шиффа состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  в данной работе были получены с разными лигандами по общей реакции:



где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ .

В результате синтеза образуются кристаллические, плохо растворимые в полярных растворителях порошки.

Синтез комплексов лантанидов состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  был осуществлён по реакции:



$Ln = Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu, Solv = H_2O, TGF, EtOH, MeOH, n\text{-гексан}$ .

Полученные выпариванием раствора порошки оказались очень хорошо растворимы в полярных растворителях. Кроме того, методом диффузии слоя n-гексана в слой раствора комплекса в ТГФ были получены 12 кристаллов КС, для которых удалось установить кристаллические структуры. Полученные структуры представляют собой упаковку моноядерных фрагментов  $[Ln(LX)_2]$ , в которых органические лиганды почти ортогональны друг другу за исключением тозильного фрагмента. Координационный полиэдр во всех структурах одинаков. При этом молекулы растворителя либо отсутствуют в большинстве  $Ln(LX)(HLX)$ , либо находятся в пустотах. В  $K[Ln(LX)_2](Solv)$  присутствуют молекулы растворителя, координированные катионом  $K^+$ .

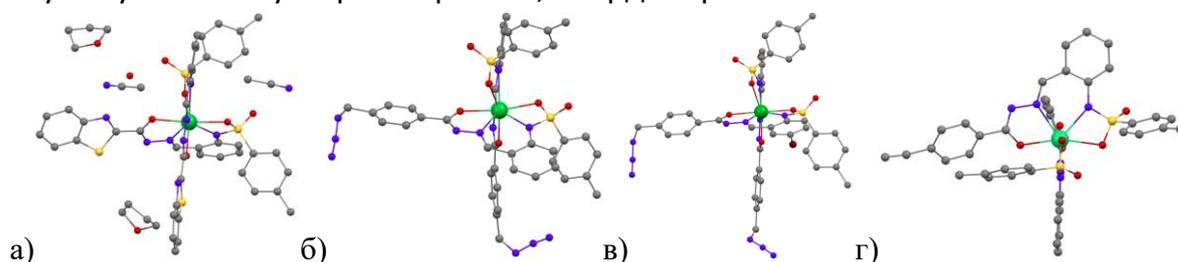


Рис. 2. Фрагменты структур а)  $Yb(LNS)(HLNS)(TGF)(ACN)$ , б)  $Yb(LN3)(HLN3)$ , в)  $Lu(LBrN3)(HLBrN3)$ , г)  $Er(Lyl)(HLyl)$

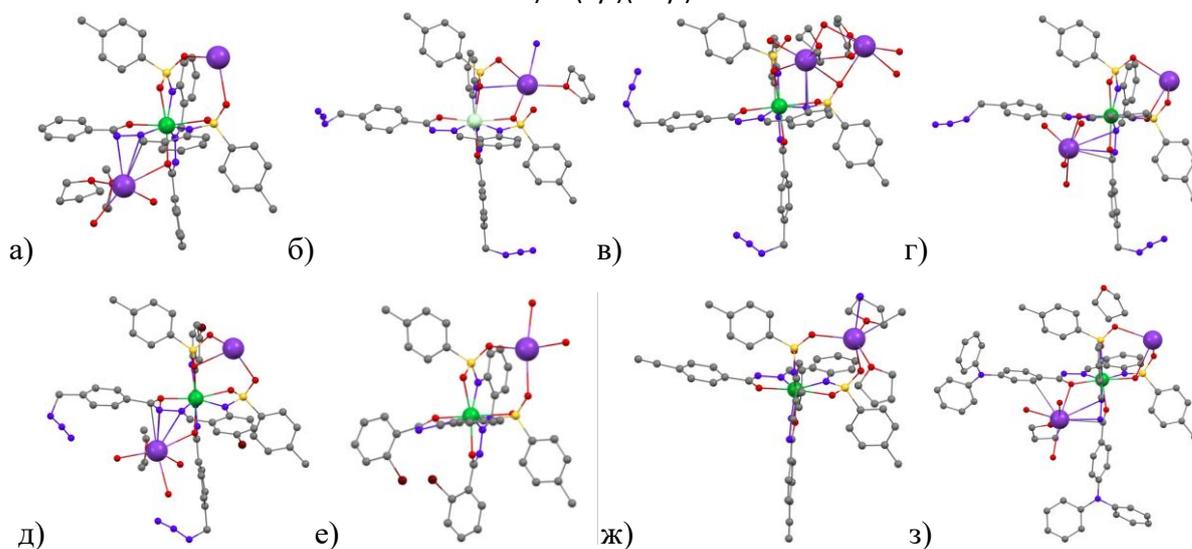


Рис. 3. Фрагменты структур а)  $K[Yb(L)_2](TGF)$ , б)  $K[Nd(LN3)_2](TGF)$ , в)  $K[Yb(LN3)_2](TGF)$ , г)  $K[Lu(LN3)_2](H_2O)$ , д)  $K[Yb(LBrN3)_2](TGF)(H_2O)$ , е)  $K[Yb(LBr)_2](TGF)$ , ж)  $K[Lu(Lyl)_2](TGF)$ , з)  $K[Yb(LNPh3)_2](TGF)$

Определение состава порошков полученных соединений, которые, в отличие от монокристаллов, являлись объектом изучения в данной работе, представляет особую важность и проводилось по совокупности методов РФА, ТГА, MALDI масс-спектрометрии, а также ИК и ЯМР спектроскопии. РФА показывает отсутствие примеси исходных  $H_2LX$  или  $Ln(LX)(HLX)$ , а индексирование методом SVD-index позволило определить параметры элементарной ячейки 7 соединений. ТГА

показывает отсутствие координированного растворителя в большинстве комплексов состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$ , а для комплексов состава  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  – наличие координированных катионом  $\text{K}^+$  молекул растворителя – ТГФ,  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{EtOH}$ .

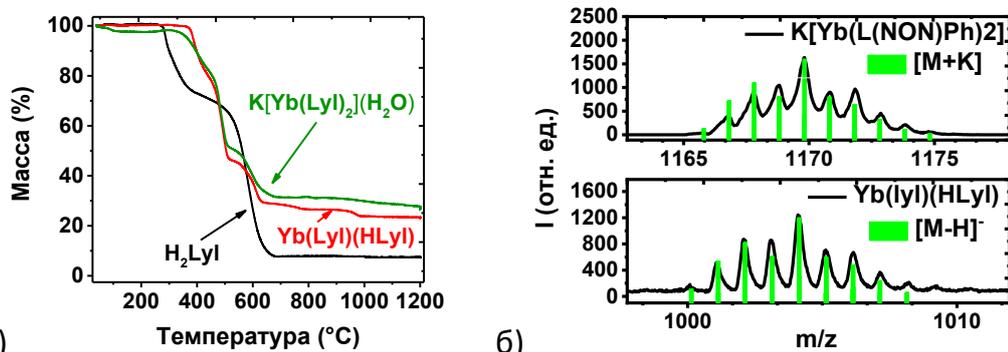


Рис. 4. Анализ  $\text{H}_2\text{LX}-\text{Yb}(\text{LX})(\text{HLX})-\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  а) РФА  $\text{LX} = \text{LN3}$ , б) термический анализ  $\text{LX} = \text{Lyl}$ , в) MALDI-TOF масс-спектр  $\text{Yb}(\text{Lyl})(\text{HLyl})$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$

ИК спектроскопия полученных комплексов наиболее информативна при сопоставлении спектров  $\text{H}_2\text{LX} - \text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX}) - \text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$ , что в автореферате показано на примере  $\text{LX} = \text{LN3}$ .

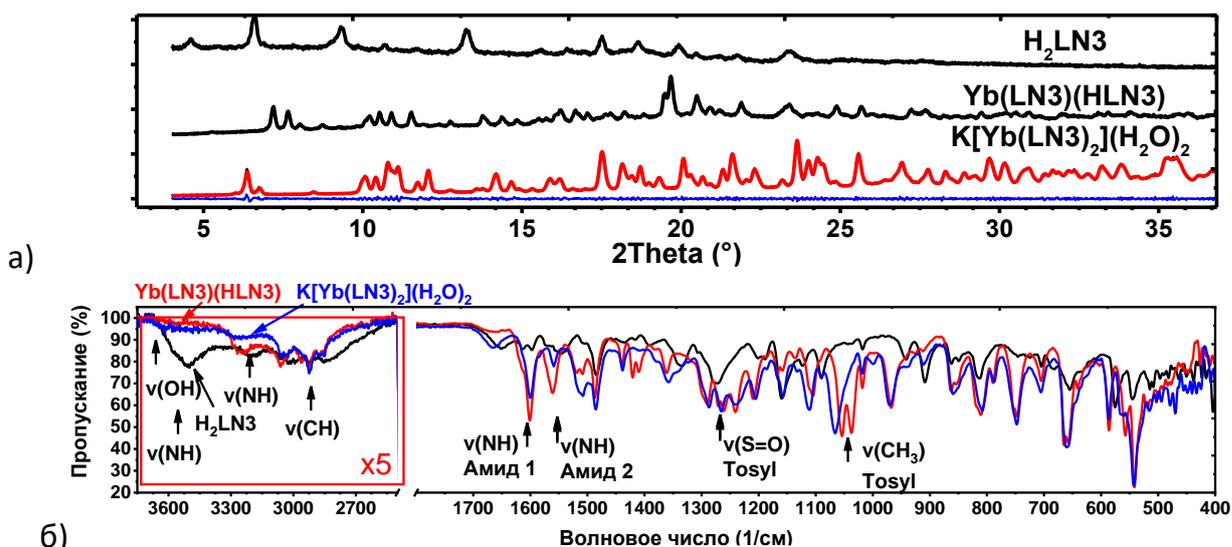


Рис. 5. Анализ  $\text{H}_2\text{LN3}-\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})-\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{Solv})$  а) РФА, б) ИК-спектроскопия

Две широкие полосы поглощения при  $3500$  и  $3200 \text{ см}^{-1}$  соответствуют N-H колебаниям амидо-группы, что подтверждается отсутствием первой полосы в спектрах обоих комплексов  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ . Широкая полоса при  $3500 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  соответствует OH-колебаниям координированных молекул воды. Узкие полосы при  $3060 \text{ см}^{-1}$  и  $2927 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям C-H связей в ароматических и алифатических фрагментах, соответственно. Следующие две полосы поглощения с максимумами  $1600 \text{ см}^{-1}$  и  $1560 \text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям N-H амидных групп. В спектре лиганда эти колебания затухают и показывают две полосы поглощения, поскольку они участвуют во внутри- и межмолекулярных водородных связях.

Особенно информативными методами анализа порошков и растворов КС лантанидов являются MALDI-TOF масс-спектрометрия и ЯМР спектроскопия, в силу наличия характерного изотопного распределения, а также парамагнитного момента у большинства лантанидов. В масс-спектрах порошков наблюдается характерное изотопное распределение лантанида для соответствующих КС  $m/z$ . По данным ЯМР спектроскопии подтверждали образование комплексов нужного состава. Методами одно- и двумерной ЯМР спектроскопии проводили изучение поведения КС лантанидов в растворе ДМСО, что необходимо, например, для биоприменений.

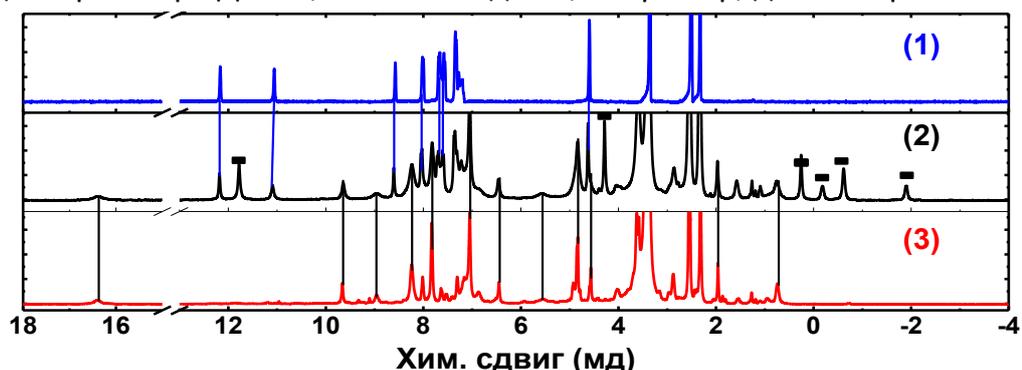
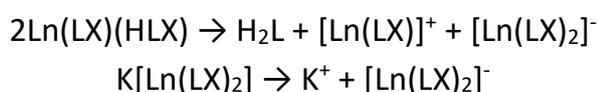


Рис. 6.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр для (1)  $\text{H}_2\text{LN3}$ , (2)  $\text{Yb}(\text{LN3})(\text{HLN3})$  и (2)  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LN3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в  $\text{DMSO-d}_6$ . Было показано, что соединения состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  в растворе ДМСО претерпевают диссоциацию на три различных фрагмента, в то время как комплексный анион в соединениях  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2](\text{Solv})$  стабилен в растворе ДМСО (Рис. 6):



Таким образом, КС состава  $\text{Ln}(\text{LX})(\text{HLX})$  демонстрируют более высокую термическую стабильность, однако более низкую растворимость по сравнению с  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$ . Комплексный анион в случае  $[\text{Ln}(\text{LX})_2]^-$  не претерпевает диссоциацию даже в ДМСО.

#### **КС лантанидов с галоген-замещёнными основаниями Шиффа для OLED**

Актуальные проблемы дизайна материалов для эмиссионных слоёв (EML) ИК OLED на основе КС иттербия включают, кроме повышения квантового выхода, повышение подвижности носителей зарядов и повышение растворимости КС, что необходимо для нанесения тонких плёнок достаточной толщины с низкой шероховатостью.

Для увеличения растворимости изначально 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-галогензамещённые основания Шиффа:  $\text{H}_2\text{LBrH}$ ,  $\text{H}_2\text{LBrF}$ ,  $\text{H}_2\text{LBrI}$ , а также КС лантанидов на их основе. Было показано, что введение даже одного заместителя увеличивает растворимость в полярных растворителях на порядок (в ТГФ с 1.6 до 32 мМ для  $\text{Yb}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$ ).

Чтобы определить влияние заместителя на эффективность ИК люминесценции, определяли PLQY КС иттербия абсолютным методом (Табл. 1). Полученные данные показали, что квантовые выходы изменяются в небольшом диапазоне:

бромирование в *p*-положении относительно тозиламино-группы приводило к снижению эффективности относительно КС  $\text{Yb}^{3+}$  с незамещённым основанием Шиффа (PLQY = 1.4%) до 0.5% для  $\text{Yb}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$ , в то время как последующее галогенирование в *o*-положении бензоильной группы приводило к увеличению PLQY до 1.9% для  $\text{Yb}(\text{LBrI})(\text{HLBrI})$ . Поскольку полученные значения излучательного ( $\tau_{\text{rad}}$ ) и наблюдаемого ( $\tau_{\text{obs}}$ ) времени жизни были схожими в ряду КС, внутренние квантовые выходы также варьируются в узком диапазоне (0.9-3.2%), а, следовательно, значение QY в большей степени коррелирует с эффективностью сенсбилизации.

Табл. 1. Фотофизические характеристики КС иттербия с галоген-замещёнными основаниями Шиффа.

Вещество	$\text{Yb}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$	$\text{Yb}(\text{LBrF})(\text{HLBrF})$	$\text{Yb}(\text{LBrI})(\text{HLBrI})$
$\text{PLQY}_{\text{Yb}}^{\text{L}}, \%$	0.5	1.3	1.9
$\tau_{\text{obs}}, \text{мкс}$	1.4	9.2	11.4
$\tau_{\text{rad}}, \text{мкс}$	383	960	521
$\text{PLQY}_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}, \%$	3.2	0.9	2.2
$\eta_{\text{sens}}, \%$	17	100	86

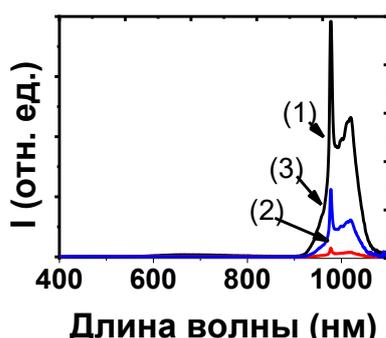


Рис. 1. Спектры ЭЛ для OLED1-3

Высокие PLQY в сочетании с высокой растворимостью позволили протестировать полученные комплексы в качестве безматричного (host-free) эмиссионного слоя OLED-устройств, с нанесением EML из раствора. В качестве гетероструктуры 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-устройства (OLED1-3) демонстрировали только

ионную электролюминесценцию (ЭЛ) иттербия. Наибольшую эффективность по току в этом ряду продемонстрировал OLED1 на основе  $\text{Yb}(\text{LBrH})(\text{HLBrH})$  (до 110 мкВт/Вт при  $U = 4 \text{ В}$ ). Таким образом, галогенирование лиганда значительно повысило растворимость комплексов и мало повлияло на квантовый выход, что позволило получить на их основе эффективные ИК-излучающие OLED.

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

Второй проблемой материалов для эмиссионных слоёв ИК OLED на основе КС иттербия является низкая подвижность носителей зарядов ( $\mu_e$  и  $\mu_h$ ) в объеме люминофора, поскольку зачастую для высокой эффективности устройства необходимо использование безматричного эмиссионного слоя. С целью повышения  $\mu_e$  и  $\mu_h$  в комплексах иттербия, предназначенных для эмиссионных слоёв OLED, были получены лиганды с электроноакцепторными, электронодонорными и сильноспоряжёнными заместителями.

**Первым** для повышения подвижности носителей зарядов был протестирован подход увеличения степени сопряжения заместителей. В рамках этого подхода с лигандами H<sub>2</sub>L, H<sub>2</sub>LNaph и H<sub>2</sub>LPyr были получены соединения состава Ln(LX)(HLX) и K[Ln(LX)<sub>2</sub>](Solv). Измерение энергии триплетного возбуждённого состояния E(T<sub>1</sub>) и коэффициентов молярной экстинкции (ε) показало, что в ряду КС иттербия с бензоил-, нафтил- и пиренил-замещёнными основаниями Шиффа ε увеличивается с 44 400 до 106 400 (M·см)<sup>-1</sup>, а энергия триплетного уровня падает с 19400 до 16700 см<sup>-1</sup>. Неожиданно, PLQY снижается в этом ряду с 1.3% до 0.3% даже несмотря на уменьшение E(T<sub>1</sub>). При этом светимость, которую можно оценить как L<sub>s</sub> = PLQY·ε, также снижается почти в два раза (Табл 2).

Табл. 2. Фотофизические характеристики полученных КС с сопряжёнными основаниями Шиффа.

Соединение	E(T <sub>1</sub> ), cm <sup>-1</sup>	PLQY (%), ±0.2%	L <sub>s</sub> (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ), ±80 M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	τ <sub>obs</sub> , мкс
Yb(L)(HL)	19400	1.21	537	15
Yb <sub>0.5</sub> Lu <sub>0.5</sub> (L)(HL)	19400	1.34	595	14
Yb <sub>0.1</sub> Lu <sub>0.9</sub> (L)(HL)	19400	1.13	502	13
K(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [Yb(L) <sub>2</sub> ]	17100	1.31	582	12
Yb(LNaph)(HLNaph)	17400	0.51	306	14
K(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (EtOH)[Yb(LNaph) <sub>2</sub> ]	16700	0.58	348	12
Yb(LPyr)(HLPyr)	-	0.28	298	10

В отличие от остальных, комплекс Yb(LPyr)(HLPyr) продемонстрировал в эмиссионном спектре полосы люминесценции и лиганда, и лантанида, что позволило протестировать его в качестве материала для радиометрической люминесцентной термометрии. Оказалось, что соотношение этих полос (luminescence intensity ratio – LIR) изменялось в температурном диапазоне от -196 до 420°C с относительной чувствительностью ( $S_r = \left| \frac{1}{LIR} \frac{dLIR}{dT} \right| \cdot 100\%$ ) до 2.5%/°C.

Табл. 3. Измеренные методом photo-CELIV подвижности носителей зарядов некоторых КС.

	Подвижность, см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> (±5 × 10 <sup>-7</sup> см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	
	Подвижность дырок, μ <sub>h</sub>	Подвижность электронов, μ <sub>e</sub>
K[Yb(L) <sub>2</sub> ]	2.62 × 10 <sup>-6</sup>	6.89 × 10 <sup>-7</sup>
K[Yb(LNaph) <sub>2</sub> ]	2.68 × 10 <sup>-6</sup>	1.69 × 10 <sup>-6</sup>

Для хорошо растворимых комплексов K[Yb(LX)<sub>2</sub>](Solv) были определены подвижности носителей зарядов методом photo-CELIV (извлечение зарядов при линейно повышаемом напряжении – Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage), поскольку только данные комплексы продемонстрировали достаточную растворимость для нанесения плёнок толщиной более 100 нм, которые необходимы для данного метода. Было показано, что подвижность дырок в данных комплексах находится на одном уровне, а подвижность электронов у K[Yb(LNaph)<sub>2</sub>] выше в 2.5 раза (Табл. 3). Полученные значения подвижности носителей зарядов всего на порядок меньше подвижностей типичных транспортных материалов. На основе синтезированных соединений были получены OLED устройства. Максимальные

эффективности (EQE = 0.14%, ECE = 441 мкВт/Вт) продемонстрировало устройство на основе  $K[Yb(LNaph)_2]$ . Это объясняется эффективным транспортом носителей зарядов из-за большей  $\mu_e$  в эмиссионном слое и оптимальной гетероструктуре, реализующей рекомбинацию электронов и дырок в объеме EML.

Табл. 4. Характеристики полученных OLED.

Материал EML	$U_{on}$ , В	Гетероструктура, ITO/PEDOT:PSS/...../LiF/Al	Макс. яркость, мкВт/см <sup>2</sup>	Макс. EQE, %	Макс. ECE, мкВт/Вт
$K[Yb(L)_2]$	3.8	/poly-TPD/ Emitter /TPBi/	2.5	0.025	79
	3.8	/poly-TPD/ Emitter /OXD-7/	2	0.02	54
	4.8	/PVK/ Emitter /TPBi/	6.5	0.04	82
	4.2	/PVK/ Emitter /OXD-7/	8	0.14	376
$K[Yb(LNaph)_2]$	3.9	/PVK/ Emitter /TPBi/	4	0.0003	93
	3.4	/PVK/ Emitter /OXD-7/	10	0.12	441
$Yb(LPyr)(HLPyr)$	9	/PVK/ Emitter /TPBi/	14	0.008	7
	5	/poly-TPD Emitter /TPBi/	15	0.01	30

Комплекс  $Yb(LPyr)(HLPyr)$  оказался недостаточно растворим в спирте, поэтому он был нанесён из ТГФ. Это привело к частичному размытию слоя PVK, что снизило ECE устройства на его основе до 15 мкВт/см<sup>2</sup>. Однако использование этого соединения позволило впервые реализовать подход к определению температуры эмиссионного слоя в ходе работы OLED методом люминесцентной термометрии по соотношению полос эмиссии лиганда и лантанида. Она достигла 114°C.

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 носителей зарядов, 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.

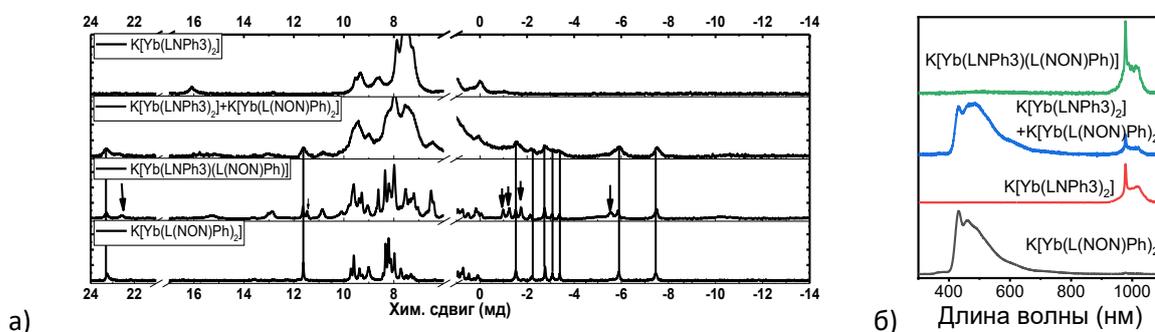


Рис. 2. Данные <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии отдельных комплексов, их смеси и РЛК  $Kb(LNPh_3)(L(NON)Ph)$ . б) Спектры ЭЛ OLED1-4

**Вторым подходом** к увеличению подвижности носителей зарядов стало использование оснований Шиффа с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями, в том числе в составе разнолигандного комплекса (РЛК). Для выбора лигандов с целью получения РЛК исходно была оценена эффективность люминесценции иттербия в составе однородно-лигандных комплексов (ОЛК). Квантовые выходы ИК люминесценции  $\text{Yb}(\text{LNPh}_3)(\text{HLNPh}_3)$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)_2]$  были аналогичны ранее известным КС с лигандами этого класса ( $\text{PLQY} = 1.45\%$ ), для комплексов с  $\text{L}(\text{NON})\text{Ph}$  они были заметно ниже, а для других

Табл. 1. PLQY для КС иттербия с основаниями Шиффа

L =	$\text{Yb}(\text{LX})(\text{HLX})$	$\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2]$
LNPh3	1.45	1.45
LNO	--	--
LNS	0.9	--
$\text{L}(\text{NON})\text{Me}$	0.4	--
$\text{L}(\text{NON})\text{Ph}$	0.7	0.7
<b>L1+L5</b>	<b>1.5</b>	<b>1.65</b>

комплексов вообще не поддавались измерению. На основании этих данных были выбраны лиганды LNPh3 и  $\text{L}(\text{NON})\text{Ph}$  для получения РЛК.

Синтез разнолигандных КС проводили по реакции гидроксида лантанида с гомогенной смесью оснований Шиффа ( $\text{H}_2\text{L1}$  и  $\text{H}_2\text{L2}$ ) в растворе ТГФ с выделением целевого соединения фильтрованием в виде осадка после медленного упаривания раствора. Для подтверждения существования РЛК в растворе были проанализированы спектры  $^1\text{H}$  ЯМР  $\text{K}[\text{Ln}((\text{LNPh}_3)(\text{L}(\text{NON})\text{Ph}))]$  и смеси  $[\text{KYb}(\text{LNPh}_3)_2 + \text{KYb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$ , в сравнении с таковыми для  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)_2]$  и  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$ . Спектр разнолигандного комплекса  $\text{K}[\text{Ln}((\text{LNPh}_3)(\text{L}(\text{NON})\text{Ph}))]$  содержит сигналы, которые отсутствуют в спектрах индивидуальных КС (Рис. 8а). Также об образовании РЛК косвенно говорит повышение квантового выхода люминесценции: квантовый выход РЛК составил 1.65%, что выше квантовых выходов обоих ОЛК.

Полученные  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2]$  ( $\text{LX} = \text{LNPh}_3, \text{L}(\text{NON})\text{Ph}$ ),  $\text{K}[\text{Yb}((\text{LNPh}_3)(\text{L}(\text{NON})\text{Ph}))]$ , а также смесь  $[\text{KYb}(\text{LNPh}_3)_2 + \text{KYb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$  были протестированы в OLED в гетероструктуре ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $\text{K}[\text{Yb}(\text{LX})_2]$ /TPVi/LiF (Табл. 6).

Табл. 6. Характеристики полученных OLED устройств

OLED	Эмиттер	$U_{\text{on}}$	Яркость [мкВт/см <sup>-2</sup> ]	EQE, %	ECE, мкВт/Вт
4	$\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)_2]$	3,5	4.5	$3.5 \cdot 10^{-2}$	110
5	$\text{K}[\text{Yb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$	4	-	-	-
6	$\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)_2] + \text{K}[\text{Yb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$	3	16	$4.5 \cdot 10^{-2}$	140
7	$\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3 + \text{L}(\text{NON})\text{Ph})]$	4	-	-	-

В спектре ЭЛ OLED на основе  $\text{K}[\text{Yb}(\text{L}(\text{NON})\text{Ph})_2]$  наблюдается преобладающая широкополосная ЭЛ транспортного слоя и низкоинтенсивная ЭЛ иттербия. По-видимому, это связано с низким квантовым выходом этого комплекса, который составил всего 0.7%. В то же время  $\text{K}[\text{Yb}(\text{LNPh}_3)_2]$  продемонстрировал только ИК ЭЛ  $\text{Yb}^{3+}$ , эффективность которой достигла  $\text{ECE} = 120$  мкВт/Вт. Спектр ЭЛ смеси

[KYb(LNPh3)<sub>2</sub>+KYb(L(NON)Ph)<sub>2</sub>] содержит как полосу излучения органических соединений, так и полосу излучения Yb<sup>3+</sup>, что представляет собой сумму спектров индивидуальных K[Yb(LNPh3)<sub>2</sub>] и K[Yb(L(NON)Ph)<sub>2</sub>]. Напротив, OLED6 на основе РЛК K[Yb((LNPh3)(L(NON)Ph))] продемонстрировал только люминесценцию Yb<sup>3+</sup>, что еще раз указывает на разницу в составе смеси и РЛК. Эффективность ИК люминесценции OLED6 на основе РЛК достигает 140 мкВт/Вт и превосходит эффективность ИК люминесценции обоих OLED устройств на основе ОЛК, доказывая, образование РЛК и перспективность предложенного подхода.

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

### КС лантанидов с фуран- и тиофен-замещёнными основаниями Шиффа для OLED

Фуран- и тиофен-замещённые основания Шиффа обладают дополнительным гетероароматическим ядром с электродонорными свойствами, что может повлиять на подвижность носителей зарядов и повысить характеристики

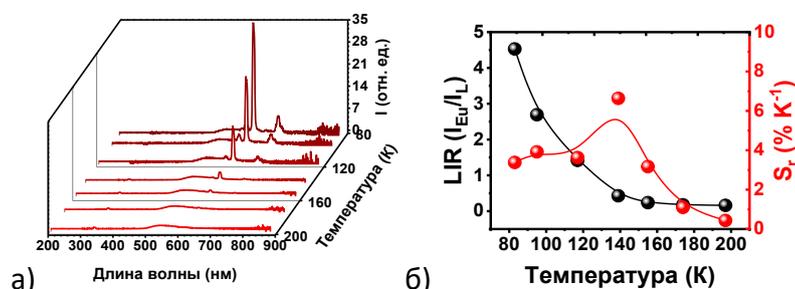


Рис. 3. а) Спектры люминесценции в диапазоне 77-300К, б) зависимость LIR от T для Eu(LO)(HLO)

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

Комплексы Eu(LX)(HLX) продемонстрировали люминесценцию европия только при температурах ниже 140К, что обуславливается низкой энергией триплетного возбуждённого состояния лиганда, которая была оценена по уравнению Больцмана. Оценка основана на расчёте разницы ( $E_a$ ) между энергией возбуждённого состояния  $^5D_0$   $Eu^{3+}$  ( $17\,200\text{ см}^{-1}$ ) и энергии  $E(T_1)$  лиганда по уравнению:  $\ln(I) = const + \frac{E_a}{kT}$ , где  $k$  – константа Больцмана. Энергии  $E(T_1)$  оказалась равны  $17660\text{ см}^{-1}$  и  $17680\text{ см}^{-1}$  для  $H_2LO$  и  $H_2LS$ , соответственно.

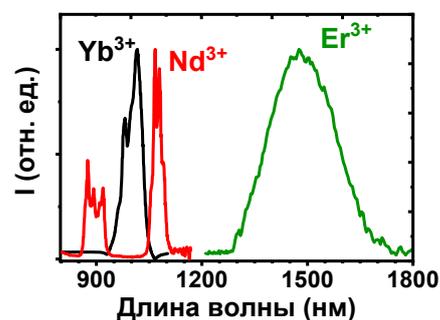


Рис. 4. Спектры люминесценции (порошков) Ln(LO)(HLO) (Ln = Yb, Er, Nd)

Чувствительность низкотемпературных люминесцентных термометров на основе Eu(LO)(HLO) и Eu(LS)(HLS) достигла  $6.8\% K^{-1}$  (140 К) и  $7.0\% K^{-1}$  (100 К), соответственно.

Комплексы Ln(LX)(HLX) (Ln = Nd, Er, Yb и LX = LO, LS) продемонстрировали интенсивную ИК люминесценцию лантанидов, а также высокую термическую стабильность, что позволило протестировать комплексы Yb(LO)(HLO) и Yb(LO)(HLS) в качестве высокотемпературных люминесцентных термометров. В диапазоне температур от 300 до 600 К (27-327°C) в спектрах люминесценции наблюдается изменение соотношения полос излучения Yb<sup>3+</sup> при 980 и 1015 нм. Чувствительность достигала 0.34%/К и 0.14%/К для порошков Yb(LO)(HLO) и Yb(LO)(HLS).

Тестирование полученных соединений в OLED было осложнено низкой растворимостью полученных соединений состава Ln(LX)(HLX), поэтому *in-situ* был проведён синтез K[Ln(LX)<sub>2</sub>] в растворе ТГФ, который был использован для нанесения эмиссионных слоёв OLED в гетероструктуре ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/emitter/TPBi/LiF/Al. Даже среди K[Ln(LX)<sub>2</sub>] достаточной для нанесения тонкой плёнки растворимостью обладали только комплексы K[Ln(LS)<sub>2</sub>] (Ln = Yb (OLED8). Nd (OLED9)), для которых были получены ИК излучающие OLED.

Полученные устройства продемонстрировали ЭЛ Yb<sup>3+</sup> и слабоинтенсивную ЭЛ Nd<sup>3+</sup>, при этом ЕСЕ достигла 18 мкВт/Вт. Также был получен OLED10 на основе комплекса европия K[Eu(LS)<sub>2</sub>] для проверки возможностей

электролюминесцентной нанотермометрии. Как и ожидалось, OLED10 демонстрировал только интенсивную электролюминесценцию лиганда при комнатной температуре, но при охлаждении до -196°C в спектре ЭЛ OLED10 наблюдалась эмиссионная полоса Eu<sup>3+</sup>.

Таким образом, на примере КС лантанидов с тиофен- и фуран

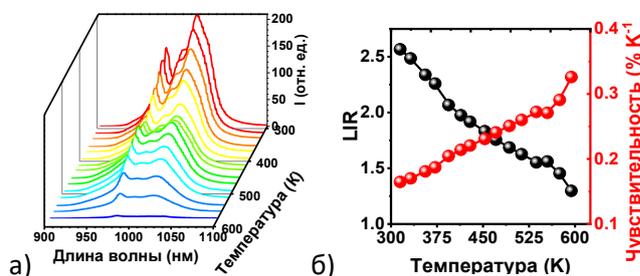


Рис. 5. Спектры люминесценции (а) Yb(LO)(HLO) в порошках в диапазоне от 293 до 550 К ( $\lambda_{ex} = 380$  нм). LIR и значения  $S_r$  люминесцентных термометров на основе Yb(LO)(LO) (б)

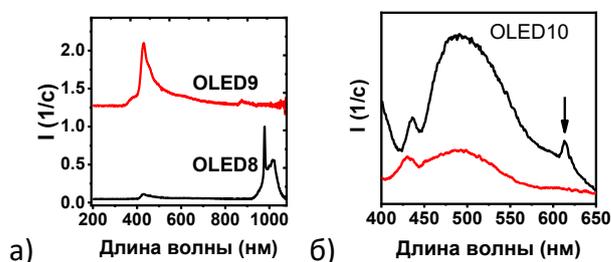


Рис. 6. а) Спектры ЭЛ OLED8 и OLED9; б) Спектры ЭЛ OLED10 при 300К (---) и при 77К (—).

Табл. 2. Люминесцентные характеристики Yb(LO)(HLO) и Yb(LO)(HLS).

Комплекс	Yb(LO)(HLO)	Yb(LO)(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

замещёнными основаниями Шиффа было показано, как выбор катиона лантанида определяет состав спектра люминесценции и его температурную чувствительность.

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

Для биоприменений были выбраны соединения состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ , поскольку они демонстрируют бóльшую растворимость, а комплексный анион  $[Ln(LX)_2]^-$  в растворе не диссоциирует. Для получения индикатора на сульфид-анион в качестве лиганда были выбраны азидометил-замещённые основания Шиффа ( $H_2LN3$ ,  $H_2LBrN3$ ), поскольку азидо-группа известна своей способностью селективно восстанавливаться при взаимодействии с  $H_2S$ ,  $NaHS$  и  $S^{2-}$  ( $Na_2S$ ).

Растворимость КС была измерена в полярных растворителях и для всех LX была больше для  $K[Yb(LX)_2](Solv)$ , чем для  $Yb(LX)(HLX)$  ( $LX=LN3$ ,  $LBrN3$ ). Коэффициент молярной экстинкции достигает  $45300 (M \cdot cm)^{-1}$  для  $Yb(LN3)(HLN3)$ , при этом красный край поглощения находится в видимом диапазоне (около 430 нм), что уменьшает фототоксичность при возбуждении люминесценции в клетках.

Значения PLQY как  $Yb(LX)(HLX)$ , так и  $K[Yb(LX)_2](Solv)$  несколько больше для  $L=LBrN3$  по сравнению с  $L=LN3$  и достигают 1.6%. Для растворов  $Yb(LX)(HLX)$  в ДМСО наблюдался квантовый выход в 1.4 раза ниже, чем у растворов  $K[Yb(LX)_2](Solv)$ , что объясняется меньшей сенсбилизацией катиона Yb из-за диссоциации, что приводит к меньшему количеству лигандов связанных с одним катионом лантанида.

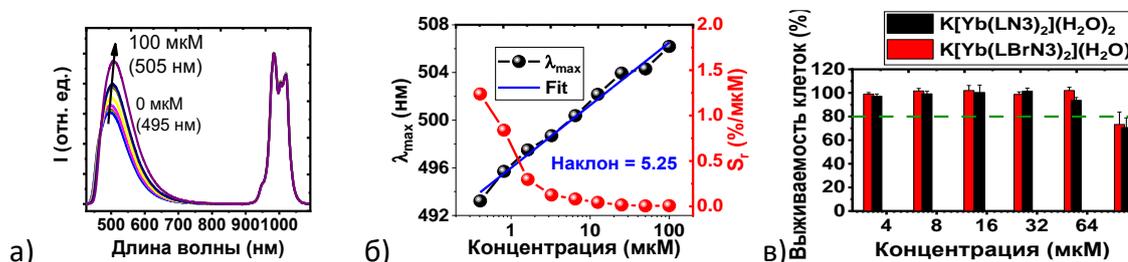


Рис. 7. Зависимость от концентрации  $S^{2-}$  для а) спектров люминесценции 1 мМ раствора  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ , б) максимума полосы люминесценции ( $\lambda_{max}$ ) и  $S_r$ . в) Выживаемость клеток

Кроме того, для растворов КС состава  $Yb(LX)(HLX)$  кинетики затухания являются немонотонными в соответствии с присутствием двух  $Yb^{3+}$ -содержащих соединений после диссоциации на  $H_2LX$ ,  $[Yb(LX)]^+$  и  $[Yb(LX)_2]^-$ .

При тестировании полученных КС в качестве индикаторов на сульфид в спектрах люминесценции положение и интенсивность эмиссии лиганда изменялись при повышении концентрации  $S^{2-}$ . Это позволило использовать в качестве люминесцентного отклика как максимум положения полосы излучения лиганда, так и соотношение интенсивностей эмиссии (LIR) лиганда и иттербия.

Показано, что  $LIR = I_{420-800}/I_{800-1100}$  прямо пропорционально концентрации  $S^{2-}$ , при этом чувствительность достигала 0.16%/ $\mu M$  для  $K[Yb(LN3)_2](H_2O)_2$  и 0.22%/ $\mu M$  для  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ , а при определении концентрации по положению максимума

полосы излучения лиганда достигала 1.2%/мкМ. Оценка цитотоксичности комплексов  $K[Yb(LX)_2](H_2O)_n$  ( $L = LN3, LBrN3$ ) была определена на клетках MCF-7 (рака молочной железы). Для обоих комплексов выживаемость клеток снизилась на 20% при концентрации выше 50 мкМ (0.06 г/л).

Таким образом введение азидометильной группы не повлияло на квантовый выход и интенсивность люминесценции, но привело к увеличению растворимости, снижению термической стабильности, а также к появлению чувствительности на сульфид-анион, которая составила 1.2%/мкМ для  $K[Yb(LBrN3)_2](H_2O)$ .

### **Получение гетеробиметаллических конъюгатов КС лантанидов клик-реакцией**

Гетеробиметаллические соединения лантанидов интересны как кандидаты в материалы для различных применений, к примеру, как радиометрические сенсоры или термометры, ап-конверсионные и контрастирующие материалы. Сложность получения соединений, где каждый катион лантанида остаётся на своем месте вне зависимости от внешних условий, связана с лабильностью соединений лантанидов и лёгкостью диссоциации. Однако, использование соединений состава  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ , чей комплексный анион не подвергается диссоциации даже в ДМСО, может позволить преодолеть эту проблему. На примере КС лантанидов с азидометил- и этинил-замещёнными основаниями Шиффа была показана возможность получения гетеробиметаллических соединения лантанидов при помощи клик-реакции – азид-алкильного циклоприсоединения, катализируемого медью ( $CuAAC$ ) между монометаллическими КС. Задача была решена в 3 этапа: 1) реакция между основаниями Шиффа – демонстрация возможности протекания реакции, 2) синтез КС лантанидов с полученным по клик-реакции основанием Шиффа – демонстрация возможности существования такого комплекса, 3) непосредственно клик-реакция между  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ .

Первый этап работы – реакция между основаниями Шиффа с образованием октадентатного лиганда – проводился в атмосфере аргона, в растворе метанола с использованием смеси сульфата меди(II) и аскорбата натрия как катализатора. Получение основания Шиффа было подтверждено по появлению сигнала 18, из-за сдвига сигнала протона 17b этинильной группы после образования триазола, а также сдвигу сигнала  $CH_2$ -группы азидометильного фрагмента (17) в сторону слабого поля до 5.8 мд (сигнал 19). Полученное октадентатное основание Шиффа демонстрировало слабую (0.5 г/л) растворимость в ТГФ, однако образовывало КС с лантанидами.

Следующим этапом было получение конъюгатов монометаллических КС лантанидов, среди которых были выбраны соединения  $K[Ln(LX)_2](Solv)$ , лантанид-содержащий фрагмент в составе которых не подвержен диссоциации ( $LX = LN3, Lyl, Ln = Nd, Gd, Er, Yb, Lu$ ).

Клик-реакция проводилась между монометаллическими КС в тех же условиях, что реакция между лигандами. Первоначально, чтобы упростить анализ спектров ЯМР, была осуществлена клик-реакция между двумя комплексами лютеция, а выделившийся конъюгат {Lu-Lu} был проанализирован с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР (Рис. 14) и MALDI-TOF спектров. Данные MALDI TOF демонстрируют формирование конъюгата {Lu-Lu} по наличию интенсивного сигнала на  $m/z$  2152 с распределением изотопов, которое совпадает с теоретическим. Большинство сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР

спектрах исходных комплексов и продуктов перекрываются, в отличие от сигнала  $\text{CH}_2$ -группы, который наблюдался в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР  $\text{H}_4\text{Lclick}$  при 5.56 мд. В спектре конъюгата {Lu-Lu} этот сигнал также отчетливо присутствует, что свидетельствует о ходе реакции. По той же реакции были получены конъюгаты {Yb-Lu}, {Yb-Yb}, {Yb-Nd} и {Yb-Er}. Их MALDI-TOF масс-спектры продемонстрировали изотопное распределение, соответствующее целевой массе и целевой паре лантанидов, что подтверждает образование конъюгатов.

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах сигналы протонов, соответствующих лиганду, координируемому ионом Yb, даже незначительно не меняют своего положения в конъюгатах {Yb-Lu}, {Yb-Yb}, {Yb-Nd} и {Yb-Er}. Это указывает на отсутствие обмена металлами и появление какой-либо суперпозиции в каждом сигнале, в то

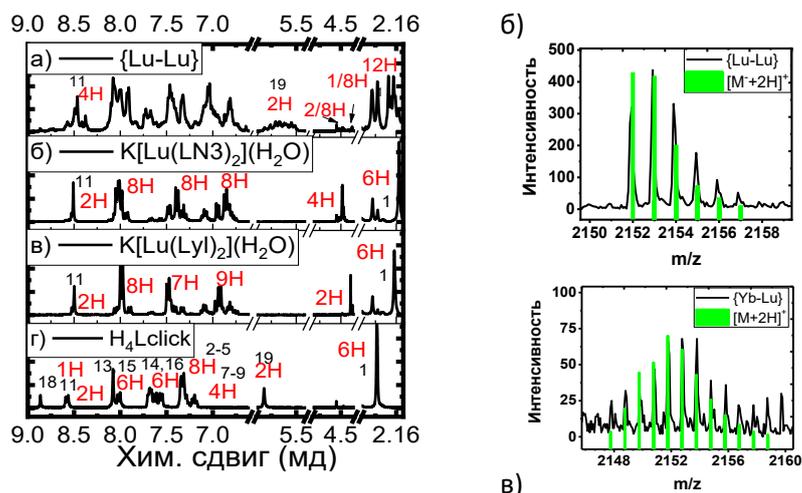


Рис. 8.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр а) {Lu-Lu},  $\text{K}[\text{Lu}(\text{LN}3)_2](\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{K}[\text{Lu}(\text{Lyl})_2](\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{H}_4\text{Lclick}$ . MALDI масс-спектр б) {Lu-Lu}, в) {Yb-Lu}

конъюгаты {Yb-Lu}, {Yb-Yb}, {Yb-Nd} и {Yb-Er}. Их MALDI-TOF масс-спектры продемонстрировали изотопное распределение, соответствующее целевой массе и целевой паре лантанидов, что подтверждает образование конъюгатов.

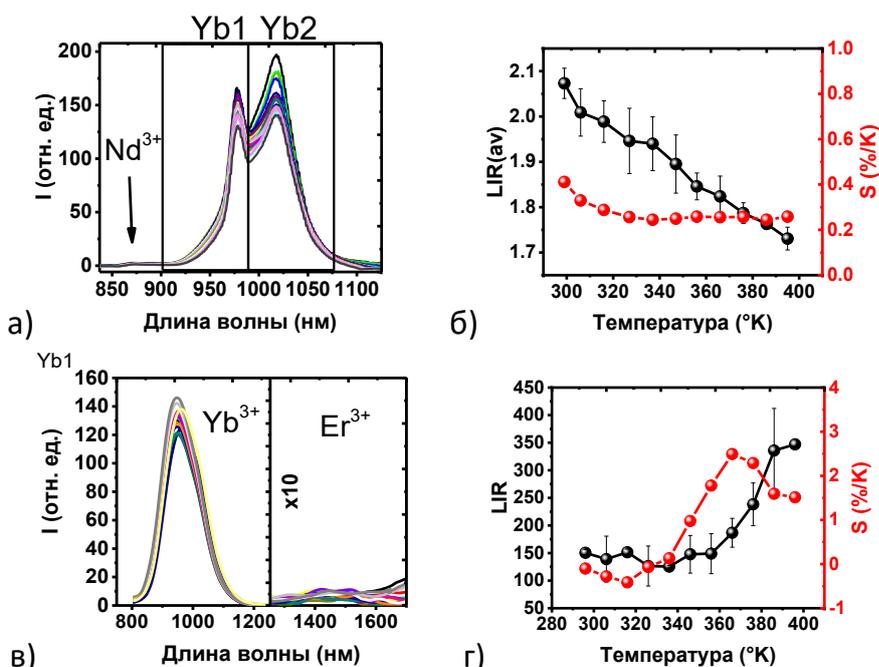


Рис. 9. Зависимость спектров люминесценции от температуры и зависимости LIR и  $S_r$  от температуры для порошков а)-б) {Yb-Nd} ( $\text{LIR} = I_{980}/I_{1060}$ ) и в)-г) {Yb-Er} ( $\text{LIR} = I_{980}/I_{1460}$ ).  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм

время как каждый сигнал соответствует протону определенного лиганда, координируемого определенным металлом.

**Люминесцентные свойства** были изучены для каждого из полученных комплексов и конъюгатов, излучающих в ИК диапазоне. Полученные биметаллические конъюгаты {Yb-Nd} и {Yb-Er} продемонстрировали как эффективную эмиссию катиона  $\text{Yb}^{3+}$ , так и низкоинтенсивную люминесценцию  $\text{Nd}^{3+}$  или  $\text{Er}^{3+}$ , соответственно. PLQY конъюгатов достиг 0.32% в порошке и 0.66% раствора ДМСО в случае {Yb-Nd}. При повышении температуры для конъюгата {Yb-Nd} наблюдалось перераспределение энергии между полосами Штарковского расщепления эмиссии  $\text{Yb}^{3+}$ , а для конъюгата {Yb-Er} наблюдалось изменение соотношения люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  диапазоне 295-395 К. Относительная чувствительность термометров достигла 0.4%/К для конъюгата {Yb-Nd} и 3%/К для конъюгата {Yb-Er}. 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.

### 3. Заключение

Таким образом 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 счёт введения полярного заместителя – к примеру, галоген-заместителя или азидометил-заместителя, – а также за счёт образования комплекса  $\text{K}[\text{Ln}(\text{LX})_2](\text{Solv})$ , который демонстрирует бóльшую 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-замещёнными 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%/К в диапазоне  $T=77-150\text{K}$  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  $T = 77-400\text{K}$ . 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  $\text{Yb}^{3+}$  с фуран- и тиофен-замещёнными основаниями Шиффа позволил добиться чувствительности в диапазоне до 600К; в качестве люминесцентного сигнала было выбрано соотношение полос Штарковского расщепления люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$ , чувствительность достигла 0.34%/К. Для реализации второго подхода были получены конъюгаты  $\{\text{Yb-Nd}\}$  и  $\{\text{Yb-Er}\}$ , 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%/мкМ по положению полосы люминесценции лиганда.

#### **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}.

### Основные публикации по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах Scopus, WoS, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Kovalenko A. D., Tcelykh L. S., **Koshelev D. S.**, Vashchenko A. A., Tsymbarenko D. M., Goloveshkin A. S., Aleksandrov A. A., Burlov A. S., Utochnikova V. V. *Record efficiency of 1000 nm electroluminescence from a solution-processable host-free OLED* // Dalton Transactions –2022. – Т. 51 – №10 – С. 3833-3838. DOI: 10.1039/d1dt04033b. JIF 4.0 (WoS). Объем 0.38 п.л. Личный вклад автора 20%.
2. Fedichkina A. D., **Koshelev D.S.**, Vashchenko A. A., Gontcharenko V. E., Latipov E. V., Burlov A. S., Utochnikova V. V. *Ytterbium complexes with 2-tosylamino-4-bromobenzylidene-halogenbenzoyhydrazones for highly NIR emitting solution-processed OLEDs* // Journal of Luminescence – 2022. – Т. 244 – С. 118702. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118702. JIF 3.6 (WoS), 0.69 п.л. Личный вклад автора 30%.
3. **Koshelev D. S.**, Tcelykh L. O., Mustakimov R. E., Medvedko A. V., Latipov E. V., Pavlov A. A., Goloveshkin A. S., Gontcharenko V. E., Vlasova K. Y., Burlov A. S., Lepnev L. S., Vatsadze S. Z., Utochnikova V. V. *NIR-emitting ytterbium complexes with a large Stokes shift for detection of sulfide* // Journal of Luminescence – 2023. – Т. 263 – С. 120054. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120054. JIF 3.6 (WoS), 0.5 п.л. Личный вклад автора 40%.
4. Fedichkina A. D., **Koshelev D. S.**, Vashchenko A. A., Goloveshkin A. S., Latipov E. V., Burlov A. S., Dmitriev A. V., Chernyadyev A. Y., Lypenko D. A., Utochnikova V. V. *Red- and NIR-emitting lanthanide complexes for photo- and electroluminescent nanothermometry in the cryogenic and high-temperature range* // Optical Materials – 2024. – Т. 148 – С. 114793. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114793. JIF 3.8 (WoS), 0.56 п.л. Личный вклад автора 30%.