

УДК 547.792 +546.47547.792 +546.47

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ

Гусев А. Н., Шульгин В. Ф.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского» Симферополь,
Россия

Email: galex0330@rambler.ru

В статье представлен обзор литературных данных о строении и фотофизических свойствах координационных соединений спейсированных пиридилазолов с ионами лантанидов. Проанализирована стратегия конструирования высокоэффективных люминофоров на основе комплексов лантанидов.

Ключевые слова: фотолюминесценция, лантаниды, гетероциклы.

Несмотря на то, что люминесценция как явление известна давно, практическое использование свечения координационных соединений началось относительно недавно. Даже неглубокий литературный анализ показывает очевидное преимущество комплексов переходных металлов по сравнению с классическими люминофорами на основе органических молекул. Это связано с возможностью изменять как интенсивность, так и длину волны излучаемого света от ультрафиолетовой до ближней ИК-области за счет варьирования состава и строения координационных соединений [1–7].

Традиционно среди люминесцентных комплексов выделяют три класса соединений: комплексы ионов металлов с замкнутой оболочкой (Be^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+}) [8], координационные соединения металлов платинового ряда (Pt^{2+} , Ir^{3+} , Os^{2+}) [9–10] и комплексы ионов лантанидов [1–3]. Отличительной особенностью комплексов РЗЭ является узкополосная (5–10 нм) f–f люминесценция, в результате экранирования 4f орбиталей от внешних воздействий. Большинство ионов лантанидов обладают люминесцентными свойствами, проявляя характеристическое излучение в ближней ИК (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}), видимой (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+}) или УФ-области (Gd^{3+}).

Крайне низкий коэффициент экстинкции неорганических производных лантанидов делает малоэффективным прямое возбуждение их ионов, поэтому интенсивность люминесценции таких соединений невелика. Одним из традиционных способов решения этой проблемы является использование координационных соединений ионов РЗЭ с органическими лигандами. Механизм люминесценции для таких соединений был впервые описан Вейсманом в 1942 году и носит название эффекта фотоантенны. Упрощенно смысл данного механизма возбуждения люминесценции заключается в реализации ступенчатого переноса

энергии возбуждения, поглощаемой в УФ или видимой области хромофорами органического лиганда, на излучающий уровень лантанида с последующим характеристическим излучением иона [11]. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, величиной энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона лантанида [12]. Поскольку положение триплетного уровня чувствительно к природе органического лиганда, то оптимизация люминесцентных свойств комплекса возможна за счет варьирования заместителей в органической молекуле-антенне. Теоретически такие процессы переноса энергии описываются в рамках теории Джадда – Офельта с реализацией ферстеровского диполь-дипольного механизма [13].

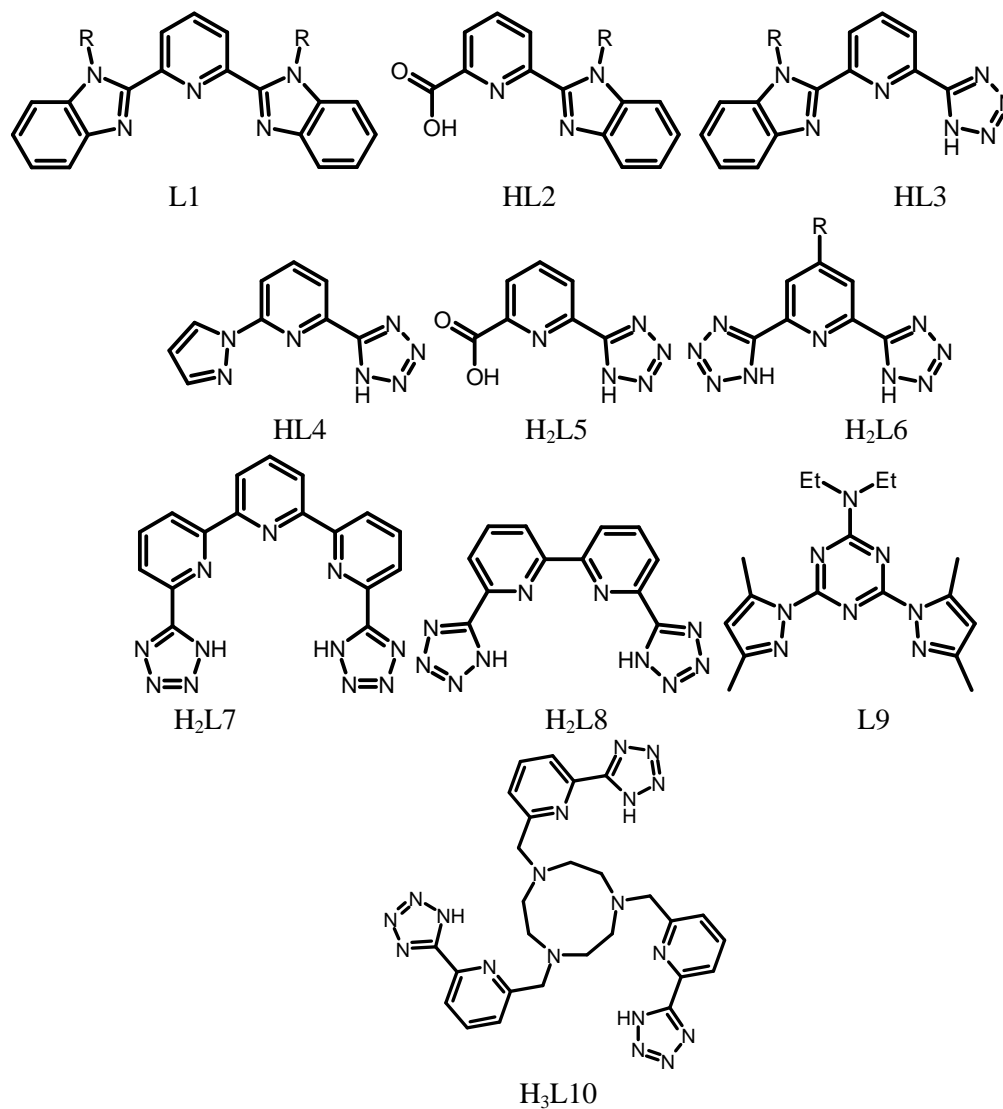
Наиболее изученными являются комплексы N-гетероциклов таких как пиридин, бипиридил, фенантролин, бензимидазол, оксазолин, гидроксихинолин. Для получения термодинамически стабильных комплексов данные гетероциклы обычно комбинируют с O-донорными производными (дикетоны, карбоксилаты). Данные пролиганды являются не только структурообразующими, но и способны эффективно поглощать энергию, необходимую для возбуждения фотолюминесценции.

Целенаправленный синтез люминесцентных материалов на основе 4f-металлов – это сложная задача, решение которой достигается за счет комбинации многих факторов, среди которых выбор подходящих лигандов является определяющим [1]. Молекулярный дизайн лигандов основывается на нескольких требованиях к таким системам:

1. лиганды должны быть полидентатными, чтобы предотвращать координацию молекул растворителя ионом лантанида;
2. лиганды должны обеспечивать эффективное поглощение энергии возбуждения и ее передачу на излучающий уровень иона лантанида;
3. лиганды должны обеспечивать другие специфические свойства (летучесть, термостабильность, токопроводящие свойства).

До недавнего времени традиционным подходом к получению люминесцентных комплексов РЗЭ было комплексообразование ионов лантанидов с тремя однозарядными бидентатно-хелатирующими лигандами (β -дикетоны, карбоксилат-анионы, ацилпиразолоны) и одним молекулярным лигандом (фенантролин или дипиридил). Особенности строения и спектрально-люминесцентных характеристик подобных координационных соединений посвящено множество обзоров. Исследователи отмечают высокий, но все же не максимальный квантовый выход фотолюминесценции, который может быть оптимизирован за счет рационального молекулярного дизайна лигандов. Тем не менее дальнейшее развитие областей применения ионной люминесценции выдвигает дополнительные требования к люминесцентным комплексам лантанидов, которые не могут быть решены простым перебором заместителей в органической молекуле. В частности, для использования в биологическом анализе, помимо высоких показателей яркости люминесценции, необходима высокая растворимость и устойчивость в водных растворах, а также большое время жизни возбужденного состояния. Использование комплекса в качестве эмиттера в электролюминесцентных устройствах требует высокой термической стабильности и электрон-дырочной проводимости [14].

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к координационным соединениям РЗЭ с гетероциклическими лигандами на основе пиридилазолов. Интерес к подобным системам обусловлен высоким коэффициентом поглощения в ближнем УФ и видимом диапазоне, что позволяет возбуждать излучение в относительно мягких условиях. Кроме этого, квантовый выход люминесценции для таких комплексов превышает значения, характерные для аддуктов трисдикетонатов лантанидов и достигает 65–75%. И, наконец, азольные лиганды способствуют улучшению электро-транспортных характеристик комплекса, что открывает перспективы получения эффективных электролюминесцентных устройств. Основное внимание в литературе посвящено пиридинным производным бензимидазола, тетразола и пиразола [15–25].



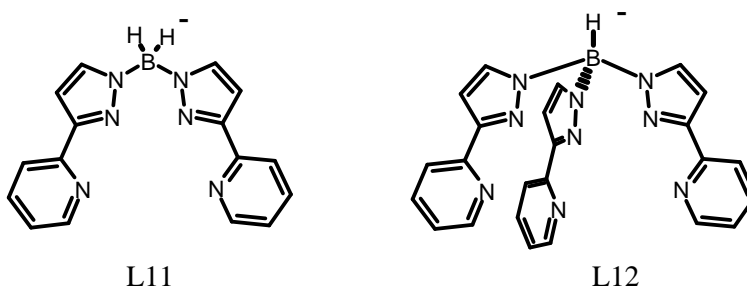
Представленные органические производные использовались как в качестве основных (анионных), так и дополнительных (молекулярных) лигандов. Отличительной чертой реализации механизма фотолюминесценции таких соединений является эффективный (до 100 %) перенос энергии возбуждения с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантанида.

Таблица 1.
Значения квантового выхода люминесценции для комплексов РЗЭ с гетероциклическими лигандами.

Комплекс	Квантовый выход, %	Литература
[Eu(L1) ₃](ClO ₄) ₃ (R- CH ₃) Eu(HFA) ₃ L1 (R- iso-C ₄ H ₉)	0,002 30	[15,16]
[Eu(L2) ₃] 3H ₂ O (R- CH ₃) [Eu(L2) ₃] 1,5H ₂ O (R- Ph) [Eu(L2) ₃] (R- C ₈ H ₁₇)	61 58	[17]
Eu(L3) ₃ ·3.5H ₂ O (R- CH ₃) Eu(L3) ₃ ·3.5H ₂ O (R- C ₈ H ₁₇)	12 14	[18]
Tb(L4) ₃	65	[19]
(NH ₄) ₃ [Eu(L5) ₃]	38	[20]
(NH ₄) ₃ [Eu(L6) ₃] (R – H) (NH ₄) ₃ [Tb(L6) ₃] (R – H) (NH ₄) ₃ [Eu(L6) ₃] (n-C ₈ H ₁₇ -1,2,3-triazole) (NH ₄) ₃ [Tb(L6) ₃] (n- C ₈ H ₁₇ -1,2,3-triazole)	61 64 70 98	[20,21]
NH ₄ [Eu(L7) ₂]	35	[22]
NH ₄ [Eu(L8) ₂]	45	[23]
Eu(TTA) ₃ L9	52	[24]
TbL10	56	[22]

Очевидные перспективы создания высокоэффективных комплексов лантанидов на основе пиридазолов побуждают к поиску новых лигандных систем, содержащих данных фрагмент. Интересным вариантом модифицирования гетероциклов данного типа является спейсерирование – связывание двух и более пиридазольных фрагментов протяженной углеводородной или иной цепочкой атомов. В литературе описано три класса лигандов данного типа: полипиридилпиразолилбораты [25–32], биспиридилпиразолилалканы [33–35] и биспиридилтриазолилалканы [36–45].

Строение бис(3-(пиридин-2-ил)пиразол-1-ил)бората (L11) и трис(3-(пиридин-2-ил)пиразол-1-ил)бората (L12) представлено на схеме .



Координационные соединения Eu(III), Tb(III), Nd(III), Yb(III), Er(III) и Pr(III) с L11 и L12 были синтезированы и исследованы группой профессора М. Варда (Бристольский университет) [25–31]. Для бис(3-(пиридин-2-ил)пиразол-1-ил)бората с ионами РЗЭ было описано два класса соединений: гомолигандные, в которых в качестве органического лиганда выступает только L11, и гетеролигандные, в которых центральный атом дополнительно координируется дибензоилметанат-анионами. Строение координационных соединений объективно установлено по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

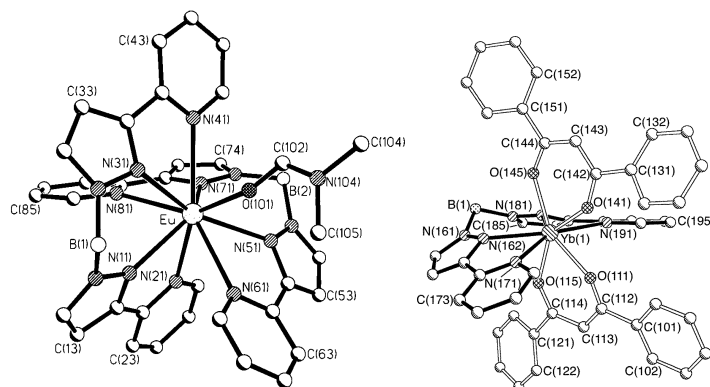


Рис. 1. Строение комплексов $\text{Eu}(\text{L11})_2\text{DMSO}$ и $\text{Yb}(\text{Dbm})_2\text{L11}$.

Стерические факторы и высокие значения координационных чисел ионов РЗЭ приводят к дополнительной координации молекул растворителя или внешнесферных ионов для гомолигандных комплексов. Напротив, гетеролигандные комплексы характеризуются высокой степенью экранирования иона лантанида, препятствующей координации низкомолекулярных лигандов. Во всех случаях L11 координирован тетрадентано [25, 31].

Наличие дополнительного хелатирующего фрагмента в L12 приводит к значительным изменениям в структуре координационных соединений. Были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы со стехиометрическим соотношением Ln : L12 1:1 ($[\text{Ln}(\text{L12})(\text{MeOH})_2\text{F}][\text{PF}_6]$, $[\text{Ln}(\text{L12})(\text{NO}_3)_2]$) и 1:2, соответственно ($[\text{Ln}(\text{L12})_2][\text{BPh}_4]$) [26]. Для первых характерно наличие

дополнительных низкомолекулярных лигандов во внутренней координационной сфере, в то время как для второй группы характерно полноазотное окружение центрального атома с реализацией КЧ=12 (рис. 2).

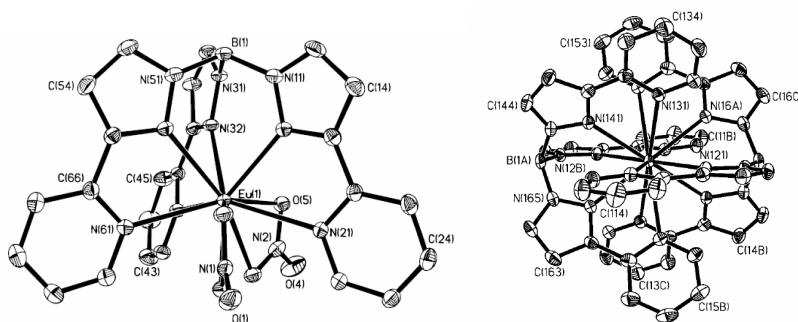


Рис. 2. Структура комплексных катионов $[Ln(L12)((NO_3)_2)]$ и $([Ln(L12)_2][BPh_4])$.

При всех попытках получить гетеролигандные комплексы лантанидов, в которых L12 координирован гексадентатно, продуктом реакции оказывались комплексы состава $Ln(Dbm)_2L12$, в которых только два из трех хелатирующих фрагментов трис(3-(пиридин-2-ил)пиразол-1-ил)бората координируют центральный ион. Следует отметить, что кроме основного продукта состава $Ln(Dbm)_2L12$ из растворов кристаллизуются также кристаллы катионно-анионного комплекса состава $[Ln(L12)_2][Ln(Dbm)_4]$ (рис. 3) [30].

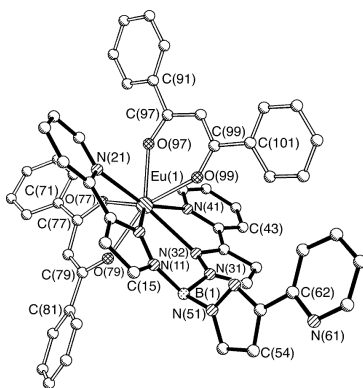


Рис. 3. Структура комплекса $Eu(Dbm)_2L12$.

Люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с L11 и L12 были детально исследованы для Nd(III), Yb(III), Er(III) и Pr(III), люминесцирующих в ИК-диапазоне. Интерес к люминесценции в ближней ИК-области был обусловлен двумя факторами. Во-первых, ткани живых организмов «прозрачны» в области 900-1100 нм, что позволяет использовать ИК-люминесцентные комплексы, в первую очередь, иттербия при диагностических

анализах. Во-вторых, излучение в области 1500 нм активно используется в телекоммуникационных устройствах, и возможность использования комплексов лантанидов в таких устройствах весьма перспективна. Координационные соединения Nd(III), Yb(III), Er(III) и Pr(III) проявляют характерную ионную люминесценцию как в твердом состоянии, так и в растворах. Наилучшие показатели люминесценции были получены для растворов комплексов $[\text{Ln}(\text{L12})_2][\text{BPh}_4]$ (Ln – Yb, Nd) и $\text{Ln}(\text{Dbm})_2\text{L11}$ (Ln – Yb, Nd, Er). Такие соединения характеризуются высокой степенью экранирования центрального атома от ОН-осцилляторов. Этот фактор является основным, обуславливающим большое время жизни возбужденного состояния центрального иона. Следует отметить, что ионная люминесценция комплексов тербия и европия с L11 и L12 описана только на уровне общей характеристики спектров без указания количественных характеристик люминесценции [27, 28, 30]. Позже была синтезирована и исследована серия изоструктурных соединений $[\text{Ln}(\text{L12})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ Ln – Tb, Eu и Gd, для которых были исследованы спектры фотолюминесценции твердых образцов [32]. Квантовый выход люминесценции комплексов тербия и европия достигает 43 и 24 % соответственно, даже несмотря на наличие молекулы воды во внутренней сфере. При анализе механизма возбуждения люминесценции авторы обращают внимание на роль переноса энергии за счет стекинг-взаимодействия между соседними молекулами, что было подтверждено при исследовании фотофизических свойств образцов комплексов тербия и европия, допированных в матрицу $[\text{Gd}(\text{L12})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (рис. 4).

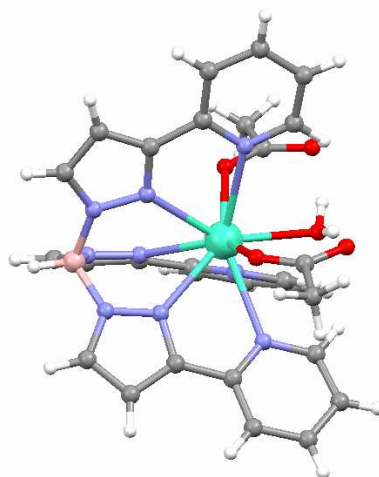
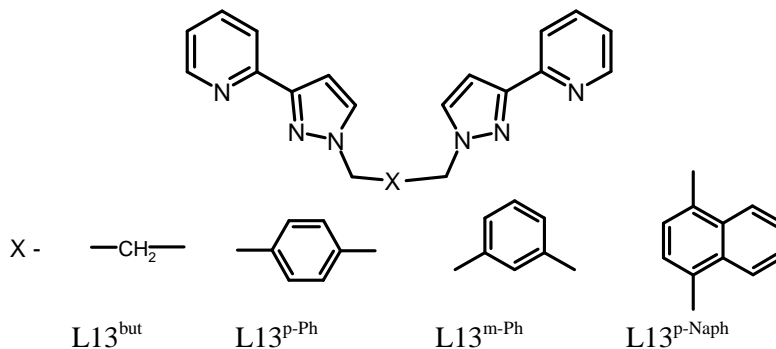


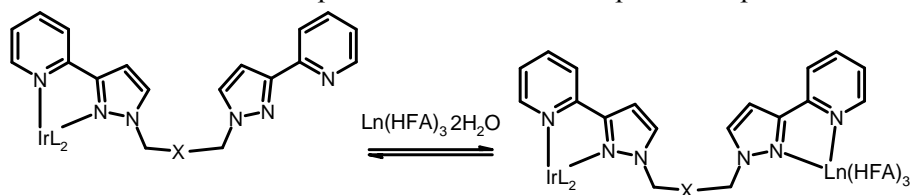
Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Gd}(\text{L12})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Особенностью лигандов L13 является наличие двух хелатирующих фрагментов, расположенных на достаточно большом расстоянии, предотвращающем моонуклеирующий способ координации. Такое строение, позволяющее последовательно связывать два различных иона, было использовано для синтеза

гетеролигандных комплексов иридия-европия. Интерес к подобным соединениям обусловлен двумя факторами. Во-первых, наличие двух центров люминесценции в одной молекуле (синий/зеленый Ir и красный Eu) позволяет получить т. н. белый люминофор. Во-вторых, возможностью возбуждения ионной люминесценции европия излучением в видимой области за счет d-f переноса энергии от иридия к европию [33–36].



Авторами работ [33–36] на первом этапе были синтезированы моноядерные координационные соединения Ir(III) взаимодействием $[Ir(ppr)_2(\mu-Cl)]_2$ (Hppr – фенилпиридин) с соответствующим L13. Высокая инертность комплексов иридия позволяет проводить реакцию таким образом, чтобы второй пиридилтриазольный фрагмент оставался некоординированным. На втором этапе оставшийся хелатирующий фрагмент использовался для координации комплексов европия и тербия.



Был синтезирован представительный ряд гетеролигандных комплексов, отличающихся типом мостиковой группы. Строение моноядерных комплексов иридия и некоторых гетеролигандных комплексов установлено по данным РСА.

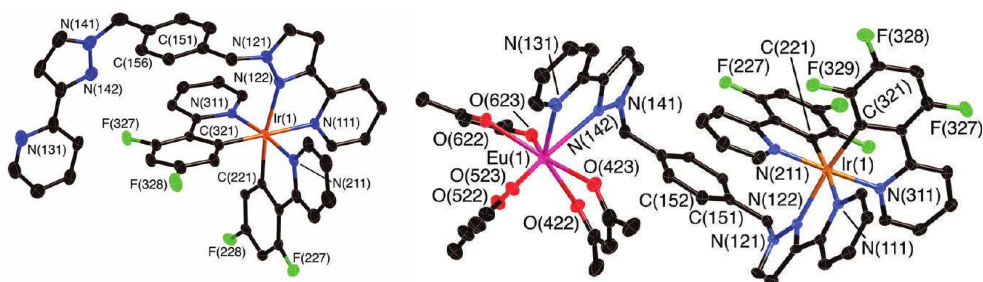


Рис. 5. Строение комплексов $(2,4-F-PPy)_2IrL13^{p-P}$ и $(2,4-F-PPy)_2IrL13^{p-P}Eu(TTA)_3$.

Комплексы иридия демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию ($\lambda_{em} = 452\text{--}475\text{ nm}$) как в растворах, так и в твердом состоянии. Варьирование заместителей в фенилпиридине позволяет изменять ширину запрещенной зоны между граничными орбиталями, тем самым изменяя положение максимума излучения гомометальных комплексов иридия. Квантовый выход люминесценции координационных соединений иридия варьирует в интервале 8–31 %. Добавление к растворам комплексов $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]\text{L13}$ дикетонатных комплексов европия и тербия приводит к тушению синей люминесценции иридиевого центра и появлению ионной люминесценции соответствующего лантанида. Отличительной чертой фотолюминесценции иона европия в данном соединении является возбуждение излучением с $\lambda_{ex} = 400\text{ nm}$. Наблюдаемое явление было интерпретировано как результат переноса энергии между двумя металлоцентрами, в котором иридиевый центр выступает в роли донора, а европиевый в роли акцептора. Эффективность процесса переноса энергии через углеводородный спейсер определяется природой мостиковой группы, уменьшаясь с увеличением ее конформационной подвижности. Высокая, но все же не полная степень тушения люминесценции иридиевого фрагмента приводит к регистрации «белой» люминесценции.

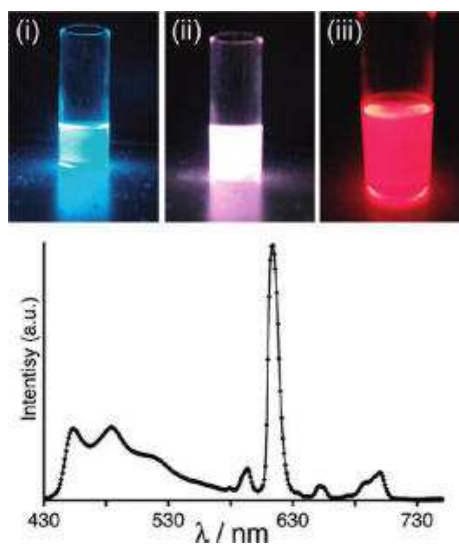


Рис. 6. Спектр люминесценции раствора комплекса $(2,4\text{-F-PPy})_2\text{IrL13}^{\text{P-Eu}}(\text{TTA})_3$.

Представленные данные показывают, что координационные соединения лантанидов с биспиридилпириазолами изучены достаточно подробно. При этом имеется лишь один пример использования комплексов данного типа для создания электролюминесцентных устройств [33–35]. Основными причинами этого следует считать низкую электрон-дырочную проводимость и плохие пленкообразующие свойства таких соединений. Перспективными лигандами для решения таких проблем могут служить спейсированные пиридилтриазолы. Интерес к таким соединениям обусловлен отличными электрон-транспортными свойствами пиридилтриазольного

фрагмента и возможностью варьировать качество тонких пленок за счет изменения длины спейсера. С целью изучения фотофизических особенностей комплексов лантанидов были синтезированы комплексы со спейсерованными пиридилтриазолами следующего строения.

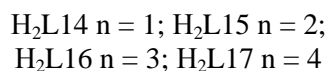
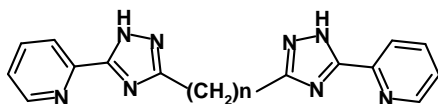


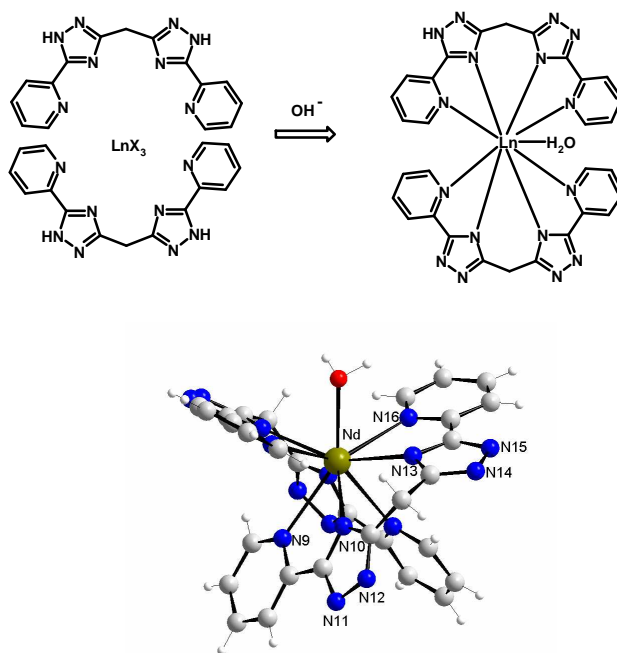
Схема синтеза спейсерованных пиридилтриазолов представляет собой двухступенчатый процесс с использованием дигидразидов дикарбоновых кислот и 2-цианопиридина в качестве исходных реагентов. Структура триазолов установлена методом ЯМР-спектроскопии в растворах и РСА в кристаллах (рис. 7) [36].



Рис. 7. Молекулярное строение 1,3-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)-пропана H_2L16 и 1,4-бис(5-пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)-бутана H_2L17 .

Большое значение координационных чисел 4f-металлов, которые не могут быть реализованы только за счет одной молекулы бистриазольного лиганда, требует использования дополнительных лигандов, в роли которых может выступать как вторая молекула триазола, так и дикетонат-анионы. В связи с этим были синтезированы два типа комплексов: гомолигандные, в которых в качестве лигандов использованы только спейсерованные триазолы, и гетеролигандные, считающие триазольные производные и дикетонат-анионы [37-45].

Гомолигандные комплексы состава $[LnL14(HL14)H_2O] \cdot nH_2O$ ($Ln = Nd, Dy, Tb, Eu, Sm$ и Gd) легко получаются при взаимодействии двух эквивалентов биспиридилтриазолилметана с одним эквивалентом соли лантанида в присутствии основания [37, 38]. Структура комплексов было подтверждено данными РСА. Центральный атом координирован двумя тетрадентатно-координированными молекулами бистриазола в однократно и дважды депротонированной формах и одной молекулой воды (рис. 8).

Рис .8. Структура гомолигандного комплекса $[\text{NdL14}(\text{HL14})\text{H}_2\text{O}]$.

Гомолигандные комплексы демонстрируют ионную фотолюминесценцию умеренной интенсивности. Наибольший относительный квантовый выход был получен для комплекса тербия. Однако абсолютное значение квантового выхода составляет всего 13,5 %, что, очевидно, связано с наличием координированной молекулы воды, колебания которой способствуют безизлучательной дезактивации излучающего уровня лантанида. Тем не менее значение триплетного уровня лиганда (22936 см^{-1}) позволяет ожидать более высоких показателей эффективности излучения, в первую очередь, для комплекса тербия. Термогравиметрические исследования позволили установить, что нагревание образцов до температуры $200 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить дегидратированные образцы $[\text{LnL14}(\text{HL14})]$. Последние демонстрируют фотолюминесценцию в 1,5–3 раза более интенсивную чем исходные гидраты. Значение квантового выхода для комплекса тербия достигает 41 %.

Интересным оказалось поведение гомолигандного комплекса тербия в растворе. Если в нейтральном и слабощелочном растворе наблюдается интенсивная фотолюминесценция зеленого цвета, то при $\text{pH} < 5$ наблюдается люминесценция с максимумом излучения при 450 нм (рис. 9). Подобная двойственность в области биологически важных значений pH позволяет рекомендовать данный комплекс в качестве индикатора для биохимических исследований. Изменения в спектре люминесценции очевидно связаны с существованием нескольких люминесцентных форм при разных значениях pH. В слабощелочной среде ион тербия хелатирован двумя молекулами спейсерированного триазола и экранирован от тушащего действия молекул растворителя. Это приводит к появлению люминесценции иона

тербия в зеленой области при $\text{pH} > 6$. Протонирование лиганда приводит к диссоциации комплекса, в результате чего ионная люминесценция тербия не наблюдается вследствие тушения ОН-осцилляторами, а регистрируется широкая полоса молекулярной люминесценции триазола [37].

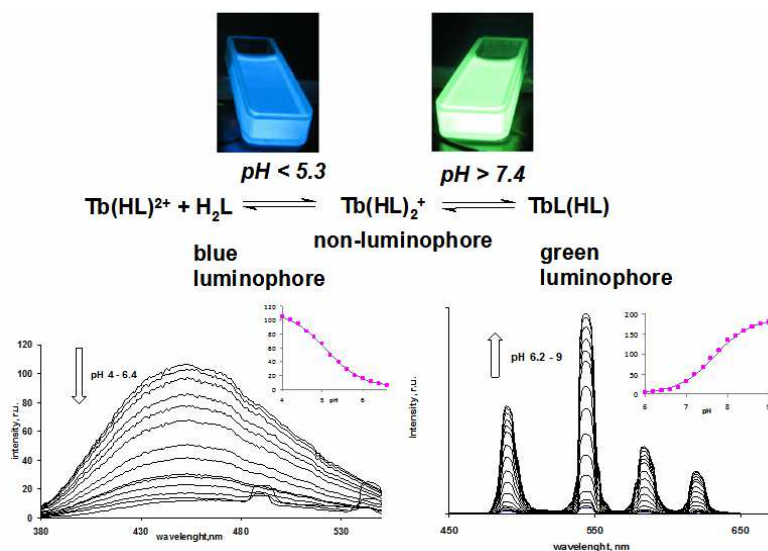
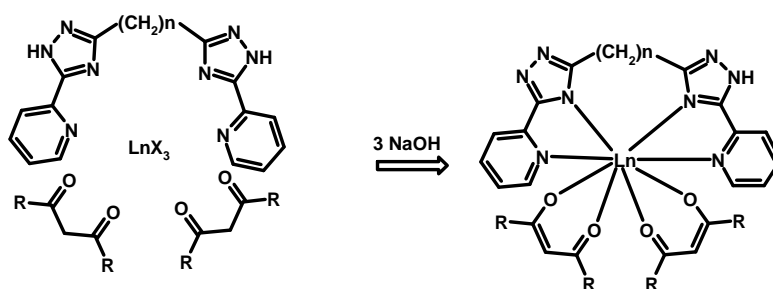


Рис. 9. Результаты флуорометрического титрования раствора $[\text{TbL14}(\text{HL14})\text{H}_2\text{O}]$.

В случае гетеролигандных комплексов кроме молекулы триазола центральный атом координирован двумя дикетонат анионами.



Было выделено две группы комплексов: молекулярные с монопротонированной формой триазольного лиганда [39-44] и катионные – с протонированной формой лиганда [45].

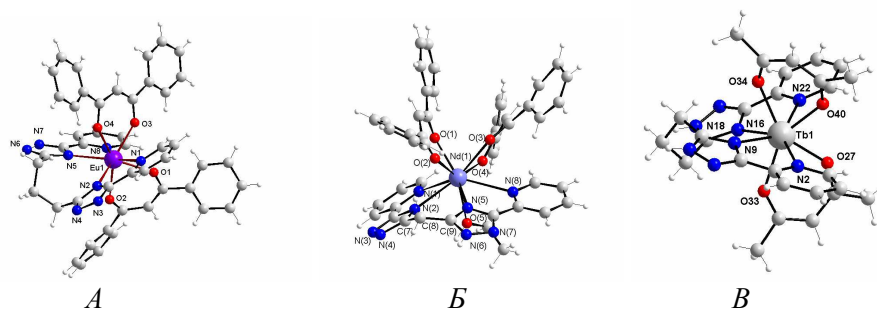


Рис. 10. Структура гетеролигандных комплексов лантанидов: $\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{HL16}$ - А, $\text{Nd}(\text{dbm})_2\text{HL14}\cdot\text{EtOH}$ - Б, $[\text{Tb}(\text{Acac})_2\text{H}_2\text{L16}]\text{Cl}$ - В.

Все синтезированные комплексы демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в твердом состоянии, а катионы люминесцируют и в растворах. Для большинства комплексов спейсерированные триазолы являются более эффективными сенсбилизаторами по сравнению с фенантролином. Особенно ярко это проявляется для комплексов европия, для которых квантовый выход люминесценции достигает 48 %. Характерной чертой спектров фотолюминесценции является значительное штарковское расщепление основных полос в спектрах излучения. Характер расщепления для комплексов с монометиленовым производным отличается от комплексов с более высокими гомологами. Причина этого, очевидно, заключается в различной геометрии координационных полиэдров, что было обнаружено при рентгеноструктурных исследованиях.

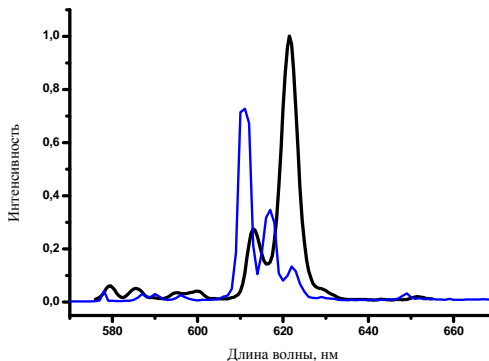


Рис. 11. Спектры фотолюминесценции твердых образцов комплексов $\text{Eu}(\text{dbm})_2\text{HL14-17}$.

Основными факторами, которые определяют эффективность люминесценции, являются оптимальное значение триплетного уровня триазола и высокий экранирующий эффект лигандов. Роль последнего возрастает при увеличении

длины спейсера. Высокая степень экранирования центрального атома, в частности, определяет высокие показатели интенсивности люминесценции в водных растворах. Отсутствие координации молекул растворителя было показано при исследовании времени жизни возбужденного состояния катионных комплексов в обычной и тяжелой воде.

Известно, что квантовый выход люминесценции для координационных соединений лантанидов определяется эффективностью переноса энергии возбуждения и собственным квантовым выходом иона металла. Оптимальное соотношение триплетных уровней лигандов определяет эффективный перенос энергии возбуждения к иону лантанида. При этом факторы, определяющие эффективность переноса энергии между лигандами, малоизучены. Анализ спектральных данных исследуемых комплексов европия показывает, что одним из таких факторов может служить разница энергий триплетных уровней дикетонат-анионов и исследуемых триазолов. Теоретический анализ показывает, что наиболее эффективно процесс переноса энергии происходит при разности энергий триплетных уровней, равной 2500 см^{-1} .

Высокие показатели яркости фотолюминесценции гетеролигандных комплексов европия в сочетании с термической стабильностью позволили получить тонкие пленки исследуемых соединений методом вакуумного напыления. Были исследованы рабочие электролюминесцентные ячейки состава ITO/NPB(40 нм)/Eu(Dbm)₂·HL16 (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм) и ITO/NPB(40 нм)/Eu(Dbm)₂·HL17 (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм). Обращает на себя внимание отсутствие электрон-транспортного слоя в полученных ячейках. Несмотря на это, уже при напряжении выше 8 В устройство на основе тетраметиленового производного генерирует ярко-красное излучение с яркостью до 450 Кд/м^2 . Худшие показатели яркости ячейки на основе триметиленового аналога, очевидно, связаны с худшими показателями качества пленки, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (рис. 12).

Таким образом, в описанных устройствах гетеролигандные комплексы европия выполняют двойную функцию – эмиттера и электрон-транспортного слоя. Для однозначного подтверждения этого предположения был создан трехслойный образец ОЭЛУ, содержащий в качестве дополнительного слоя гидроксихинолилат алюминия – традиционный электрон-транспортный материал. Для данного устройства генерация излучения происходила при 6,8 В, достигая максимального значения 478 Cd/m^2 при 19 В. Близкие показатели яркости и рабочего напряжения устройств свидетельствует о том, что специальное введение слоя с электрон-транспортной функцией не сказывается заметным образом на характеристиках электролюминесценции, что подтверждает электрон-транспортную функцию комплекса европия [43].

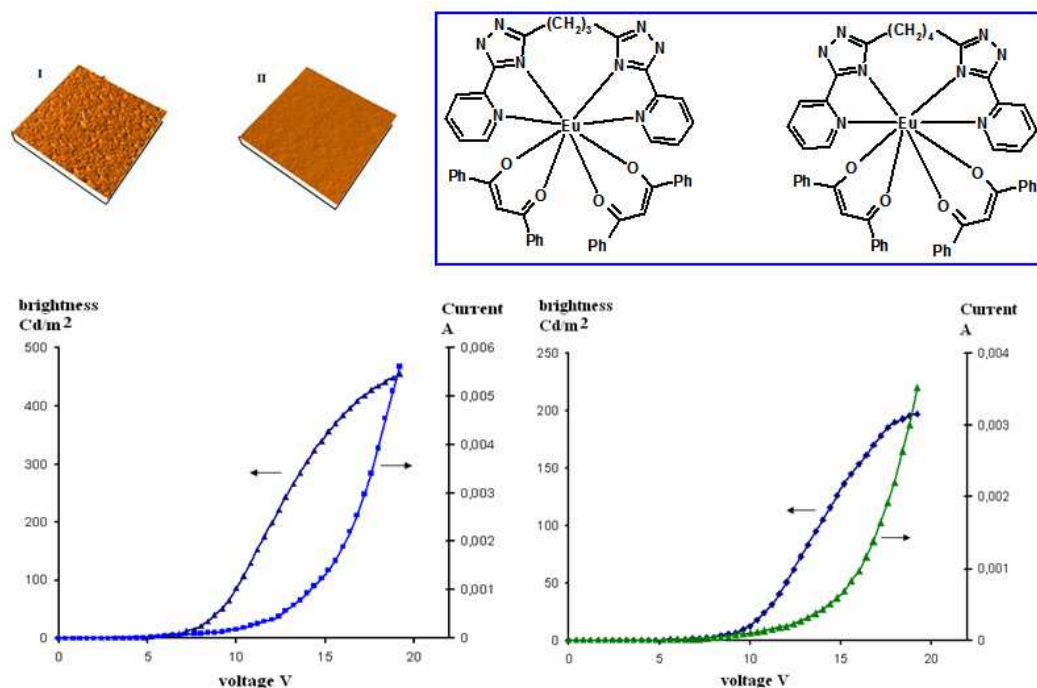


Рис. 12. ВАХ и ВЯХ электролюминесцентных устройств ITO/NPB(40 нм)/Eu(Dbm)₂·HL16 (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм) и ITO/NPB(40 нм)/Eu(Dbm)₂·HL17 (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ литературных данных о строении и люминесцентных свойствах координационных соединений лантанидов с гетероциклическими лигандами. Особое внимание уделено спейсерированным биспиридилазолам.

Представленные результаты демонстрируют большие синтетические возможности спейсерированных гетероциклов для создания эффективных фото- и электролюминофоров благодаря высокому экранирующему эффекту и оптимизации электрон-транспортных свойств.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант 15-03-02769.

Список литературы

1. Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193–1216.
2. Кузьмина Н. П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н. П. Кузьмина, С. В. Елисеева // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80–96.

3. Brooks J. S. Organic crystals: properties, devices, functionalization and bridges to bio-molecules / J. S. Brooks // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 2667–2694.
4. Ding L. Chemically assembled monolayers of fluorophores as chemical sensing materials. / L. Ding and Y. Fang // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 4258–4273.
5. Evans R. C. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes / R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250. – P. 2093–2126.
6. Tanaka H. Novel metal–chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices / H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga [et al.]. // *J. Mater.Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 1999–2003.
7. Kalinowskia J. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters / J. Kalinowskia, V. Fattori, M. Cocchi [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 2401–2425.
8. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors / S. Wang // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 215. – P.79–98.
9. Lo K. K.-W. Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes / K. K.-W. Lo, A. W.-T. Choi and W. H.-T. Law. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 6021–6047.
10. Hu T. Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) complexes / T. Hu, L. He, L. Duan and Y. Qiu // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 4206–4215.
11. Weissman S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. / S. I. Weissman // *J. Chem. Phys.* – 1942. – V. 10. – P. 214.
12. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala [et al.] // *J. Luminescence* – 1997. – V. 75. – P. 149–169.
13. Eliseeva S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S.V. Eliseeva and J.-C.G. Bunzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P – 189–227.
14. De Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes / A. de Bettencourt-Dias // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2229–2241.
15. Gonçalves de Silva F. R. Theoretical modelling of the low quantum yield observed in an Eu(III) triple helical complex with a tridentate aromatic ligand / F. R. Gonçalves de Silva, R. Longo, O. L. Malta [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2. – 2000. – P. 5400–5403.
16. Zaim A. N-Heterocyclic Tridentate Aromatic Ligands Bound to [Ln(hexafluoroacetylacetonate)₃] Units: Thermodynamic, Structural, and Luminescent Properties / A. Zaim, H. Nozary, L. Guenee [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 7155–7168.
17. Shavaleev N. M. Highly Luminescent Homoleptic Europium Chelates / N. M. Shavaleev, F. Gumy, R. Scopelliti [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 5611–5613.
18. Shavaleev N. M. Tridentate Benzimidazole-Pyridine-Tetrazolates as Sensitizers of Europium Luminescence. / N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 5171–5178.
19. Kumar K.S. Highly luminescent charge-neutral europium(III) and terbium(III) complexes with tridentate nitrogen ligands / K.S. Kumar, B. Schäfer, S. Lebedkin [et al.] // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 15611–15619.
20. Andreiadis E. S. Self-assembly of highly luminescent lanthanide complexes promoted by new pyridine-tetrazolate / E. S. Andreiadis, D. Imbert, J. Pecaut [et al.] // *Dalton Transactions.* – 2012. – V. 41. – P. 1268–1277.
21. Pietro S. Di An efficient triazole-pyridine-bistetrazolate platform for highly luminescent lanthanide complexes / S. Di Pietro, D. Imbert and M. Mazzanti // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 10323–10326.
22. Giraud M. Efficient Sensitization of Lanthanide Luminescence by Tetrazole-Based Polydentate Ligands / M. Giraud, E. S. Andreiadis, A. S. Fisyuk [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 3952–3954.
23. Andreiadis E. A. Luminescent lanthanide architectures for applications in optoelectronics: PhD thesis / Eugen S. Andreiadis. – Grenoble, 2009. – 357 p.
24. Yang C. A Highly Luminescent Europium Complex Showing Visible-Light-Sensitized Red Emission: Direct Observation of the Singlet Pathway / C. Yang, L.-M. Fu, Y. Wang, J.-P. [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 5010–5013.

25. Bardwell D. A. Lanthanide complexes of the tetradentate N-donor ligand dihydrobis[3-(2-pyridyl)pyrazolyl]borate and the terdentate N-donor ligand 2,6-bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridine: syntheses, crystal structures and solution structures based on luminescence lifetime studies / D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, P. L. Jones [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 2079–2086.
26. Jones P. L. Lanthanide Complexes of the Hexadentate N-Donor Podand Tris[3-(2-pyridyl)pyrazolyl]hydroborate: Solid-State and Solution Properties / P. L. Jones, A. J. Amoroso, J. C. Jeffery [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 10–18.
27. Davies G. M. / Photophysical properties of Pr(III) and Er(III) complexes of poly(pyrazolyl)borates / G. M. Davies, H. Adams, S. J. A. Pope [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005. – V. 4. – P. 829–834.
28. Beeby A. Synthesis and near-IR luminescence properties of neodymium(III) and ytterbium(III) complexes with poly(pyrazolyl)borate ligands / A. Beeby, B. P. Burton-Pye, S. Faulkner [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P. 1923–1928.
29. Ward M. D. Ternary lanthanide complexes of hydrotris[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]borate (Tp^{PY}) and anionic O,O-bidentate chelates: [Tb(Tp^{PY})(dbm)₂] and [Eu(Tp^{PY})(trop)(NO₃)] (Hdbm is dibenzoylmethane and Htrop is tropolone) / M. D. Ward, J. A. McCleverty, K. L. V. Mann [et al.] // *Acta Cryst.* – 1999. – V. C55. – P. 2055–2058.
30. Davies G. M. Structural and near-IR photophysical studies on ternary lanthanide complexes containing poly(pyrazolyl)borate and 1,3-diketone ligands / G. M. Davies, R. J. Aarons, G. R. Motson [et al.] // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1136–1144.
31. Ward M. D. Coordination and supramolecular chemistry of multinucleating ligands containing two or more pyrazolyl-pyridine ‘arms’ / M. D. Ward, J. A. McCleverty, J. C. Jeffery // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 222. – P. 251–272.
32. Mikhalyova E. A. Manifestation of π - π Stacking Interactions in Luminescence Properties and Energy Transfer in Aromatically-Derived Tb, Eu and Gd Tris(pyrazolyl)borate Complexes / E. A. Mikhalyova, A. V. Yakovenko, M. Zeller [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 3125–3133.
33. Sykes D. Sensitisation of Eu(III)- and Tb(III)-based luminescence by Ir(III) units in Ir/lanthanide dyads: evidence for parallel energy-transfer and electron-transfer based mechanisms / D. Sykes, A. J. Cankut, N. Mohd Ali [et al.] // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 6414–6428.
34. Sykes D. d→f Energy Transfer in a Series of Ir(III)/Eu(III) Dyads: Energy-Transfer Mechanisms and White-Light Emission. / D. Sykes, I. S. Tidmarsh, A. Barbieri [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 11323–11339.
35. Sykes D. d→f Energy Transfer in Ir(III)/Eu(III) Dyads: Use of a Naphthyl Spacer as a Spatial and Energetic “Stepping Stone” / D. Sykes, I. S. Tidmarsh, A. Barbieri [et al.] // *Inorg. Chem.* 2013 – V. 52. – P. 10500–10511.
36. Gusev A. N. Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes / A. N. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel [et al.] // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 7153–7165.
37. Gusev A. N. Ln(III) complexes of a bis(5-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl methane ligand: synthesis, structure and fluorescent properties / A. N. Gusev, M. Hasegawa, G. A. Nyschimenko, et al. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 6936–6943.
38. Александров Г. Г. Оптические и магнитные свойства комплекса диспрозия с бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном / Г. Г. Александров, А. Н. Гусев, Ж. В. Доброхотова [и др.] // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* – 2014. – Т. 57, № 6. – С. 19–22.
39. Gusev A. N. Structural and photophysical studies of europium complexes containing triazole ligands / A. N. Gusev, V. F. Shul’gin, S. B. Meshkova [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* - 2012. – V. 387. – P. 321–326.
40. Мешкова С. Б. ИК-люминесценция разнолигандных комплексов Nd(III), Yb(III), Er(III) с дибензоилметаном и 1,2,4-триазолами / С. Б. Мешкова, А. В. Кирияк, А. Н. Гусев [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2012. – Т. 79, № 5. – С. 721–726.
41. Гусев А. Н. Спейсированные производные 5-пиридил-2-ил-1,2,4-триазола как дополнительные лиганды для дибензоилметанатов европия (III) и самария (III) / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, Г. А. Нищименко [и др.] // *Украинский химический журнал.* – 2012. – Т. 78, № 5–6. – С. 73–77.
42. Гусев А. Н. Гетеролигандные комплексы дибензоилметанатов Nd(III), Yb(III) и Er(III) с бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, Г. А. Нищименко [и др.] // *Координац. химия* – 2013. – Т. 39, № 6. – С. 329–333.

43. Gusev A. N. Photo- and electroluminescent properties europium complexes using bistriazole ligands / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, G. A. Nishimenko [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2013. – V. 164. – P. 17–21.
44. Gusev A. N. Photophysical studies on ternary mixed ligand europium complexes containing pyridyltriazolylmethane and 1,3-diketonate ligands / A. N. Gusev, M. Hasegawa, V. F. Shul'gin [et al.] // *Inorg. Chim. Acta*. – 2014. – V. 414. – P. 71–77.
45. Gusev A. N. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane / A. N. Gusev, M. Hasegawa, T. Shimizu [et al.] // *Inorg. Chim. Acta*. – 2013. – V. 406. – P. 279–284.

LUMINESCENT LANTHANIDE COMPLEXES WITH SPACER-ARMED PYRIDYLAZOLES

Gusev A. N., Shul'gin V. F.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea
E-mail: galex0330@rambler.ru*

The advantages of metal complexes with organic ligands as candidates for electroluminescent materials stem from the possibility of attaining highly monochromatic emission, great chemical and thermal stability as far as fine-tuning emission by structure changing. There are three classes of luminophores on coordination compounds basis are well known: d^{10} -metals complexes, Ir(III), Os(II) complexes and f-metals complexes. An attractive feature of luminescent lanthanide compounds is their line-like emission, which results in a high color purity of the emitted light. The photoluminescence of inorganic Ln(III) compounds is insufficiently strong, since the absorption by the ion per se is very small. In coordination compounds excitation light is absorbed by the organic part of these complexes and is emitted as a spectral line of the Ln(III) ion. This emission scheme is called antenna effect. The luminescence properties of Ln(III) β -diketonates, carboxylates, and pyrazolonates have been best studied. Till last decades Ln(III) complexes with heterocyclic ligands were out of focus of researchers. However last papers demonstrated great potential of such ligands exceeding the capabilities of traditional β -diketonates, carboxylates, and pyrazolonates ligands.

Title review describe luminescent Ln(III) complexes with new type of heterocyclic ligands spacer-armed pyridylazoles in which two or three chelating-arms of connected by indifferent linker. There are three classes of such ligands are described: polypyridylpyrazolylhydroborates, bispyridylpyrazolylalkanes and bispyridyltriazolylalkanes. The bis or trispyridylpyrazolylhydroborates ligands can react with lanthanide(III) ions to give nine or ten-coordinate 1:1, or nine or twelve-coordinate 1:2 homoleptic complexes depending on the presence or absence of other ligands. The ternary complexes of lanthanide(III) ions with mixed-ligand donor sets consisting of a pyrazolylborate ligand and a β -diketonate ligand are also described. The some facts the highly encapsulating nature of ligands results in solvent molecules being excluded from the coordination sphere, and strong π -stacking interactions are involved in increasing the efficiency of energy transfer mean that the complexes display promising photophysical properties.

The ligands containing two pyrazolylpyridine units attract great attention as a convenient system for bimetallic Ir(III)/Ln(III) complexes producing. The interest to these complexes is driven by possible applications in two areas. First, if the extent of d-f energy transfer can be controlled in these dyads, white-light emission can be generated from a single molecule using a balance of blue/green and red luminescence. Second, the widespread use of Eu(III) emission in biological assays and for imaging purposes requires that its emission be sensitized at wavelengths that are nondestructive to biological samples. The use of these iridium(III) chromophores as energy donors allows relatively low-energy excitation in the visible region of the spectrum to be used.

Bispyridyltriazolylalkanes are promising ligands not only for creating photoluminophors, but also to creating of electroluminescent materials due to excellent electron-transporting properties. The homoleptic and heteroleptic (with β -diketonate ligands) complexes were studied. Complexes demonstrate good luminescent properties both in solution and solid state. The strong encapsulation effect of ligand and good energy-transfer from ligand to Ln(III) ion are determine high quantum yield. High thermal stability and luminescence efficiency europium complexes, these compounds can be recommended as emitting materials for OLED. Moreover, the presence in the complex piridiltriazole's fragment leads to create a cell without the electron-transport layer. These cells exhibit electroluminescent brightness up to 500 Cd/m².

Keywords: photoluminescence, lanthanides, heterocycles.

References

- 1 Katkova M.A., Vitukhnovskii A.G., Bochkarev M.N., Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes, *Rus. Chem. Rev.*, **74**, 1089 (2005).
- 2 Kuz'mina N.P., Eliseeva S. V., Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complexes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **51**, 73 (2006).
- 3 Brooks J.S., Organic crystals: properties, devices, functionalization and bridges to bio-molecules, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2667 (2010).
- 4 L. Ding and Y. Fang., Chemically assembled monolayers of fluorophores as chemical sensing materials. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4258 (2010).
- 5 Evans R.C. Douglas P., Winscom C. J., Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2093 (2006).
- 6 Tanaka H., Tokito S., Taga Y., Novel metal-chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices. *J. Mater. Chem.* **8**, 1999 (1998)
- 7 Kalinowskia J., Fattori V., Cocchi M. [et al.] Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters, *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2401 (2011)
- 8 Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors, *Coord. Chem. Rev.* **215**, 79 (2001)
- 9 Lo K. K.-W., Choi A. W.-T. and Law W. H.-T. Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes, *Dalton Trans.* **41**, 6021 (2012)
- 10 T. Hu, L. He, L. Duan and Y. Qiu, Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) complexes, *J. Mater. Chem.* **22**, 4206 (2012).
- 11 Weissman S. I., Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* **10** 214 (1942).
- 12 Latva M., Takalo H., Mikkala V. M. [et al.] Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Luminescence*, **75** 149 (1997).

- 13 Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189 (2010).
- 14 De Bettencourt-Dias A., Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes, *Dalton Trans.*, 2229 (2007).
- 15 Gonçalves de Silva F. R., Longo R., Malta O. L. [et al.] Theoretical modelling of the low quantum yield observed in an Eu(III) triple helical complex with a tridentate aromatic ligand, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5400 (2000).
- 16 Zaim A., Nozary H., Guenee L. [et al.], N-Heterocyclic Tridentate Aromatic Ligands Bound to [Ln(hexafluoroacetylacetonate)₃] Units: Thermodynamic, Structural, and Luminescent Properties, *Chem. Eur. J.* **18**, 7155 (2012).
- 17 Shavaleev N.M., Gumy F., Scopelliti R. [et al.] Highly Luminescent Homoleptic Europium Chelates, *Inorg. Chem.* **48**, 5611 (2009).
- 18 Tridentate Benzimidazole-Pyridine-Tetrazolates as Sensitizers of Europium Luminescence. / Shavaleev N.M., Eliseeva S.V., Scopelliti R. [et al.], *Inorg. Chem.* **53**, 5171 (2014).
- 19 Kumar K.S., Schäfer B., Lebedkin S. [et al.], Highly luminescent charge-neutral europium(III) and terbium(III) complexes with tridentate nitrogen ligands, *Dalton Trans.* **44**, 15611 (2015).
- 20 Andreiadis E.S., Imbert D., Pecaut J. [et al.], Self-assembly of highly luminescent lanthanide complexes promoted by new pyridine-tetrazolate, *Dalton Trans.* **41**, 1268 (2012).
- 21 Pietro S. Di, Imbert D. and Mazzanti M. An efficient triazole-pyridine-bistetrazolate platform for highly luminescent lanthanide complexes, *Chem. Commun.* **50**, 10323 (2014).
- 22 Giraud M., Andreiadis E. S., Fisyuk A. S. [et al.], Efficient Sensitization of Lanthanide Luminescence by Tetrazole-Based Polydentate Ligands, *Inorg. Chem.* **47**, 3952 (2008).
- 23 Andreiadis, E.A. Luminescent lanthanide architectures for applications in optoelectronics: PhD thesis / Eugen S. Andreiadis. – Grenoble, 2009. – 357 p.
- 24 Yang C., Fu L.-M., Wang Y., [et al.], A Highly Luminescent Europium Complex Showing Visible-Light-Sensitized Red Emission: Direct Observation of the Singlet Pathway, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5010 (2004).
- 25 Bardwell D.A., Jeffery J. C., Jones P. L. [et al.], Lanthanide complexes of the tetradentate N-donor ligand dihydrobis[3-(2-pyridyl)pyrazolyl]borate and the terdentate N-donor ligand 2,6-bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridine: syntheses, crystal structures and solution structures based on luminescence lifetime studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2079 (1997).
- 26 Jones P. L., Amoroso A. J., Jeffery J. C. [et al.], Lanthanide Complexes of the Hexadentate N-Donor Podand Tris[3-(2-pyridyl)pyrazolyl]hydroborate: Solid-State and Solution Properties, *Inorg. Chem.*, **36**, 10 (1997).
- 27 Davies G. M., Adams H., Pope S. J. A. [et al.], Photophysical properties of Pr(III) and Er(III) complexes of poly(pyrazolyl)borates *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**, 829 (2005).
- 28 A. Beeby, B. P. Burton-Pye, S. Faulkner [et al.], Synthesis and near-IR luminescence properties of neodymium(III) and ytterbium(III) complexes with poly(pyrazolyl)borate ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1923 (2002).
- 29 Ward M.D., McCleverty J. A., Mann K. L. V. [et al.] Ternary lanthanide complexes of hydrotris[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]borate (Tp^{py}) and anionic O,O-bidentate chelates: [Tb(Tp^{py})(dbm)₂] and [Eu(Tp^{py})(trop)(NO₃)] (Hdbm is dibenzoylmethane and Htrop is tropolone), *Acta Cryst.* **C55**, 2055 (1999).
- 30 G.M. Davies, R. J. Aarons, G. R. Motson [et al.], Structural and near-IR photophysical studies on ternary lanthanide complexes containing poly(pyrazolyl)borate and 1,3-diketonate ligands, *Dalton Trans.* 1136 (2004).
- 31 Ward M.D., McCleverty J.A., Jeffery J.C. Coordination and supramolecular chemistry of multinucleating ligands containing two or more pyrazolyl-pyridine 'arms', *Coord. Chem. Rev.* **222**, 251 (2001).
- 32 Mikhalyova E.A., Yakovenko A.V., Zeller M. [et al.], Manifestation of π - π Stacking Interactions in Luminescence Properties and Energy Transfer in Aromatically-Derived Tb, Eu and Gd Tris(pyrazolyl)borate Complexes, *Inorg. Chem.* **54**, 3125 (2015).

- 33 D. Sykes, A.J. Cankut, N. Mohd Ali [et al.], Sensitisation of Eu(III)- and Tb(III)-based luminescence by Ir(III) units in Ir/lanthanide dyads: evidence for parallel energy-transfer and electron-transfer based mechanisms, *Dalton Trans.* **43**, 6414 (2014).
- 34 Sykes D., Tidmarsh I.S., Barbieri A. [et al.], d→f Energy Transfer in a Series of Ir(III)/Eu(III) Dyads: Energy-Transfer Mechanisms and White-Light Emission. *Inorg. Chem.*, **50**, 11323 (2011).
- 35 Sykes D., Tidmarsh I. S., Barbieri A. [et al.], d→f Energy Transfer in Ir(III)/Eu(III) Dyads: Use of a Naphthyl Spacer as a Spatial and Energetic “Stepping Stone”, *Inorg. Chem.*, **52**, 10500 (2013).
- 36 Gusev A.N., Nemeč I., Herchel R. [et al.], Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes, *Dalton Trans.* **43**, 7153 (2014).
- 37 Gusev A.N., Hasegawa M., Nyschimenko G.A., [et al.], Ln(III) complexes of a bis(5-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl methane ligand: synthesis, structure and fluorescent properties, *Dalton Trans.* **42**, 6936 (2013).
- 38 Gusev A.N., Shul'gin V.F., Dobrokhotova Zh.V., [et al.], Optical and magnetic properties of dysprosium complex with bis(pyridine-2-yl-1,2,4-triazole-3-yl)methane / *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya “Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya”* **57**, 19 (2014).
- 39 Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. [et al.], Structural and photophysical studies of europium complexes containing triazole ligands, *Inorg. Chim. Acta.* **387**, 321 (2012).
- 40 Meshkova S. B., Kiriyač A. V., Gusev A. N. [et al.], IR luminescence of mixed-ligand complexes of Nd(III), Yb(III), and Er(III) with dibenzoylmethane and 1,2,4-triazoles, *Journal of Applied Spectroscopy* **79**, 708 (2012).
- 41 Gusev A.N., Shulgin V.F., Nishchimenko G.A., [et al.], Spacer-armed derivatives of 5-pyridine-2-yl-1,2,4-triazole as additional ligands for Eu(III) and Sm(III) dibenzoylmethanates, *Ukrainian Chemistry Journal.*, **78**, 73 (2012).
- 42 Gusev A.N., Shulgin V.F., Nishchimenko G.A., [et al.], Heteroligand complexes of Nd(III), Yb(III), and Er(III) dibenzoyl methanates with bis(5-pyridine-2-yl-1,2,4-triazol-3-yl)methane, *Russian J. of Coord chemistry.* **39**, 432 (2013).
- 43 Gusev A.N., Shulgin V.F., Nishchimenko G.A., [et al.], Photo- and electroluminescent properties europium complexes using bistriazole ligands, *Synthetic Metals.* **164**, 17 (2013).
- 44 Gusev A.N., Hasegawa M., Shul'gin V.F. [et al.], Photophysical studies on ternary mixed ligand europium complexes containing pyridyltriazolylmethane and 1,3-diketonate ligands, *Inorg. Chim. Acta.* **414**, 71 (2014).
- 45 Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T. [et al.], Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetonate and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane, *Inorg. Chim. Acta.* **406**, 279 (2013).

Поступила в редакцию 19.11.2015 г