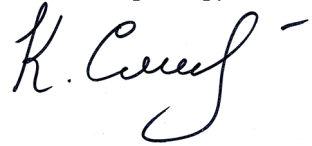


На правах рукописи



СМИРНОВА Ксения Сергеевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ(III)
(Eu, Sm, Tb, Dy И Gd) С ПРОИЗВОДНЫМИ β -ЕНАМИНДИОНА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук Лидер Елизавета Викторовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Луценко Ирина Александровна**
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник

доктор химических наук **Третьяков Евгений Викторович**
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук, г. Москва, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского
отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «13» декабря 2023 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «24» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес ученых к комплексам редкоземельных элементов (РЗЭ) неизменно возрастает, начиная с 60-х годов прошлого столетия. Данные соединения примечательны своими люминесцентными и магнитными свойствами, а также многообразием структурных возможностей. Для ионов лантанидов (Ln) характерны большие координационные числа (обычно в диапазоне от 8 до 12), что приводит к разнообразию образующихся структур. В результате комплексы лантанидов являются уникальным классом соединений в координационной химии переходных металлов. Благодаря уникальным фотофизическим свойствам (высокие квантовые выходы, длительные времена жизни возбужденных состояний и узкие полосы излучения) получение новых комплексных соединений лантанидов с улучшенными спектроскопическими характеристиками является актуальным направлением химии. Данные вещества находят широкое применение в светоизлучающих диодах в качестве компонентов эмиссионного слоя; служат агентами для биовизуализации, поскольку способны окрашивать внутриклеточные структуры; в люминесцентной дефектоскопии – в качестве индикаторных веществ, способных проникать в поверхностные дефекты для обнаружения трещин, и во многих других областях. Поскольку имеющиеся у ионов лантанидов $4f$ -орбитали практически нечувствительны к лигандному окружению, это приводит к характерному для конкретного РЗЭ виду спектров поглощения и эмиссии, состоящих из узких полос. Учитывая, что f - f -переходы являются запрещенными по правилу Лапорта, прямое возбуждение лантанидов является неэффективным. Эта проблема решается при использовании органических соединений в качестве лигандов, способных поглощать свет и передавать энергию центральному атому металла («антенный эффект»). Таким образом, подбор подходящих для указанных целей лигандов, является одним из ключевых моментов для синтеза новых комплексов РЗЭ. Наиболее распространенным классом органических лигандов, используемым для синтеза комплексов лантанидов, являются производные β -дикетоната, демонстрирующие в основном хелатный способ координации, а в ряду лантанидов наибольший интерес представляют координационные соединения европия(III), самария(III), тербия(III) и диспрозия(III), поскольку именно они демонстрируют люминесценцию в видимой области электромагнитного излучения. Разумеется, производные β -дикетоната не единственный класс лигандов, который используется для получения комплексов РЗЭ, применение также находят азотсодержащие гетероциклы наряду с фосфор- и сераорганическими соединениями, и круг возможных лигандов для получения веществ с наилучшими люминесцентными характеристиками продолжает расширяться. Одним из таких примеров «новых»

малоизученных лигандов являются соединения, содержащие в качестве функциональной группы фрагмент енаминона $R_2N-C(H)=C(H)-C(H)=O$, известно не более двадцати комплексов РЗЭ на основе производных енаминона. По данным Кембриджской базы структурных данных (КБСД) с β -энаминдионом, производные которого были выбраны в качестве лигандов в данной работе, известен только один комплекс неодима(III). В результате настоящего исследования, направленное на разработку методик синтеза координационных соединений ряда лантанидов(III) – Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III) и Gd(III) – на основе производных β -энаминдиона, а также сравнительный анализ их строения и фотолуминесцентных свойств, является актуальным и значимым для координационной химии 4f-металлов.

Степень разработанности темы исследования. Координационная химия лантанидов является широко развивающимся направлением в химии, а количество публикаций, посвященных синтезу, строению и люминесцентным свойствам комплексов РЗЭ, неизменно увеличивается с каждым годом. В частности, согласно поисковой системе Google Scholar по запросу «lanthanide complexes luminescence» только в 2022 году опубликовано больше восьми тысяч статей по этой теме, при этом в 2012 году количество публикаций достигало чуть больше трех тысяч. В данной работе в качестве органических лигандов-«антенн» выбраны соединения, содержащие неароматический фрагмент енаминона $R_2N-C(H)=C(H)-C(H)=O$, а именно производные β -энаминдиона. Эти соединения на протяжении многих лет активно используются в качестве прекурсоров в органическом синтезе, а некоторые из них проявляют не только люминесцентную, но биологическую активность широкого спектра. Несмотря на явную перспективность производных енаминона/ β -энаминдиона, количество публикаций, посвященных комплексам РЗЭ(III) с этими лигандами, остается крайне низким, что оставляет простор для исследователей. В КБСД на настоящий момент задепонировано только 18 комплексов РЗЭ с производными енаминона, а на основе β -энаминдиона – только один – комплекс неодима(III) с лигандом, полученным конденсацией трис(2-аминоэтил)амин с дегидроуксусной кислотой. Помимо крайне малой изученности описанных комплексов, в указанных работах детально описано только строение полученных соединений, а их люминесцентные свойства не рассматриваются вовсе.

Целью диссертационной работы является направленный дизайн координационных соединений на основе лантанидов(III) – европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) – с 2 [(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом и его метокси-, метил- и хлорпроизводными с последующим изучением их структурных особенностей и фотолуминесцентных свойств.

Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**:

– разработка методик синтеза и выделения из реакционной смеси в индивидуальном виде новых координационных соединений редкоземельных элементов(III) с производными β энаминдиона;

– характеристика полученных комплексов различными физико-химическими методами исследования (элементный и рентгенофазовый анализы, ИК-спектроскопия);

– подбор условий для кристаллизации полученных комплексов для дальнейшего установления строения соединений методом рентгеноструктурного анализа;

– детальное исследование фотолюминесцентных свойств органических лигандов и комплексов лантанидов(III) на их основе;

– установление влияния положения заместителей в структуре органических лигандов на строение и фотолюминесцентные свойства комплексных соединений, а также зависимости между природой лиганда и полученными параметрами люминесценции.

Научная новизна работы. Разработаны методики синтеза новых комплексных соединений лантанидов(III) с производными β -энаминдиона, а также проведена их структурная характеристика, что внесло существенный вклад в развитие координационной химии РЗЭ. Получено 34 новых соединения европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) на основе 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных, состав и строение новых комплексов установлены набором физико-химических методов. Данные соединения синтезированы впервые, методом рентгеноструктурного анализа установлены молекулярные и кристаллические структуры 25 комплексов.

Для шести серий комплексов с различными производными β -энаминдиона методики синтеза подбирались индивидуально для каждого случая, при этом варьировались мольное соотношение реагентов, растворители, температура, время реакции и другие параметры. После проведенных многочисленных синтезов удалось подобрать единые условия для получения координационных соединений РЗЭ. Экспериментально продемонстрировано формирование моноядерных комплексов лантанидов(III) на основе лигандов, не содержащих заместителей в бензольном кольце (2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион, L^1), наряду с соединениями, у которых заместитель присутствует в *орто*-положении бензольного кольца (L^4 и L^7). В случае производных, содержащих заместители в *пара*- (L^2 , L^5 и L^6) или *мета*-положении (L^3) бензольного кольца, образуются полимерные комплексные соединения.

Показано, что β -энаминдионы демонстрируют в основном ярко выраженную флуоресценцию, при этом цвет излучения для всей серии лигандов меняется от синего до бирюзового. При комплексообразовании

перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) наблюдается для всех комплексов европия(III) и большинства соединений самария(III). Установлена зависимость эффективности сенсibilизации от наличия и положения заместителя в бензольном кольце. Все данные по люминесценции соединений такого класса получены впервые, поскольку согласно литературным данным фотоллюминесцентные свойства β -енаминдионов и комплексов лантанидов(III) на их основе ранее не изучались.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате представленного исследования собрана фундаментальная информация о способах получения, кристаллических структурах и фотоллюминесцентных свойствах новых координационных соединений редкоземельных элементов на основе 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных. Полученные в ходе работы структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных и доступны для научного общества. Синтезированные комплексы лантанидов(III) вносят значительный вклад в координационную химию РЗЭ с производными β -енаминдиона, поскольку до начала исследования данное направление было представлено единичными примерами. В практическом плане подобные соединения могут использоваться в люминесцентной дефектоскопии или в качестве агентов для биовизуализации.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа проведена в области синтетической химии координационных соединений. Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза новых координационных соединений редкоземельных элементов(III) на основе производных β -енаминдиона, получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, детальную характеристику полученных комплексов и изучение их фотоллюминесцентных свойств. Установление состава и строения соединений лантанидов(III) проводилось набором физико-химических методов: элементный (CHN), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопия, термический анализ, спектроскопия диффузного отражения. Расшифровка и уточнение структур новых комплексов проводились в графическом интерфейсе OLEX2 с использованием пакета программ SHELXTL. Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) проводились на вычислительном кластере Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН с использованием программы Amsterdam Density Functional (ADF2020). Часть исследований проводились в сотрудничестве с Новосибирским национальным исследовательским государственным университетом (ЯМР-спектроскопия для подтверждения чистоты синтезированных лигандов) и Институтом химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (регистрация спектров возбуждения

люминесценции и эмиссии для органических лигандов и комплексов, а также кинетических кривых лигандов). Для установления значений энергий триплетных уровней органических лигандов, а также для корректной интерпретации данных ИК-спектроскопии проводились квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза новых координационных соединений редкоземельных элементов(III) с производными β -энаминдиона;
- данные о составе и строении полученных поликристаллических веществ, установленные с помощью элементного и рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроскопии;
- информация о молекулярных и кристаллических структурах 25 новых комплексов;
- результаты детального исследования фотолюминесцентных свойств органических лигандов и синтезированных комплексных соединений.

Личный вклад автора. Автором лично был проделан весь объем работ по получению координационных соединений лантанидов(III) с производными β -энаминдиона, а также подбору условий для роста монокристаллов, расшифровке полученных первичных данных рентгеноструктурного анализа для установления структур большинства комплексов. Лично автором проведены квантово-химические расчеты и пробоподготовка для всех физико-химических методов анализа. Исследование фотолюминесцентных свойств органических лигандов и полученных комплексов вместе с интерпретацией результатов выполнены совместно с к.х.н. И.П. Поздняковым (ИХКГ СО РАН). Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании экспериментов, обработке данных, полученных с помощью физико-химических методов исследования, формулировке выводов. Подготовка статей и тезисов докладов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Результаты исследования по теме диссертации были представлены автором лично на 9 международных и российских конференциях: Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель» (2020, г. Новосибирск), XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии (2021, г. Туапсе), Всероссийская конференция с международным участием «VII Российский день редких земель» (2022, г. Казань), XVII и XIX Международные конференции «Спектроскопия координационных соединений» (2020, 2022, г. Туапсе), XII и XIV Международные научно-практические конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2021 и 2023, г. Томск), VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (2022,

г. Новосибирск), XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (2023, г. Нижний Новгород).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в виде 3 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также тезисов 9 докладов на российских и зарубежных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования. Полученные экспериментальные данные установлены набором различных физико-химических методов анализа. Согласованность и воспроизводимость этих данных свидетельствует о достоверности результатов исследования. Публикации в рецензируемых международных журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях также подтверждают достоверность представленных данных.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 153 страницах, содержит 67 рисунков, 15 схем и 11 таблиц. Работа содержит введение, обзор литературы (гл. 1), экспериментальную часть (гл. 2), результаты и их обсуждение (гл. 3), заключение, основные результаты и выводы, список цитируемой литературы (228 наименований) и приложение на 27 страницах, в котором представлена дополнительная информация по диссертационной работе.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Данное исследование проводилось по плану НИР и в рамках проектов РНФ № 20-73-10207 (руководитель Е.В. Лидер), РНФ № 23-23-10028 (руководитель К.С. Смирнова). Также работа была поддержана стипендией Правительства Российской Федерации (2022 г.)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** изложены актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулирована цель и определены задачи диссертационной работы, представлены научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы в области синтеза, строения и фотолюминесцентных свойств координационных соединений редкоземельных элементов на основе кислородсодержащих лигандов. Данная глава разделена на несколько основных частей, первая из которых посвящена синтезу и структурным особенностям комплексов лантанидов(III) с производными β -дикетоната. Далее представлена информация о известных на данный момент комплексных соединениях РЗЭ с производными енаминона и β -енаминдиона. В заключительной части первой главы рассматривается предполагаемый механизм люминесценции комплексов лантанидов(III), а также представлены результаты по исследованию фотолюминесцентных свойств для некоторых соединений.

Во **второй главе** приведен перечень использованных в работе реактивов и оборудования, а также методики синтеза координационных соединений РЗЭ и данные по характеристике полученных соединений, установленные с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и разделена на два раздела. Первая часть содержит описание методик синтеза, данные по характеристике соединений различными физико-химическими методами анализа и установление молекулярных и кристаллических структур для координационных соединений лантанидов(III) на основе 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L^1) и его: *пара*-метокси- (L^2), *мета*-метокси- (L^3), *орто*-метокси- (L^4), *пара*-метил- (L^5), *пара*-хлор- (L^6) и *орто*-метил-*пара*-хлорзамещенных (L^7) производных. Список всех полученных комплексов представлен в таблице 1. Во второй части главы представлены результаты исследования фотолюминесцентных свойств органических лигандов и полученных комплексов. Регистрация спектров диффузного отражения, возбуждения люминесценции и эмиссии, а также квантовых выходов и времен жизни возбужденных состояний проводилась для поликристаллических образцов.

В **приложении** представлены детали рентгеноструктурного эксперимента, первичные экспериментальные данные физико-химических методов анализа, а также информация о фотолюминесцентных свойствах органических лигандов и полученных координационных соединений лантанидов(III).

Таблица 1. Список полученных соединений и методов их характеристики.

Соединение	Выход, %	Методы характеристики
[Eu(L ¹) ₂ (NO ₃) ₃] (1)	65	СНН, ИК, РФА, СДО
[Eu(L ¹) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (1a)	60	СНН, РСА, РФА
[Sm(L ¹) ₂ (NO ₃) ₃] (2)	74	СНН, ИК, РФА
[Tb(L ¹) ₂ (NO ₃) ₃] (3)	65	СНН, ИК, РФА
[Tb(L ¹) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (3a)	63	СНН, РСА, РФА
[Dy(L ¹) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (4)	66	СНН, ИК, РСА, РФА
[Gd(L ¹) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (5)	40 / 86	СНН, ИК, РСА, РФА
[Eu(L ²) ₂ (NO ₃) ₃] _n (6)	70	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Sm(L ²) ₂ (NO ₃) ₃] _n (7)	72	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Tb(L ²) ₂ (NO ₃) ₃] _n (8)	82	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Dy(L ²) ₂ (NO ₃) ₃] _n (9)	86	СНН, ИК, РФА, РСА
[Gd(L ²) ₂ (NO ₃) ₃] _n (10)	95	СНН, ИК, РФА
[Eu(L ³) ₂ (NO ₃) ₃] _n (11)	68 / 86	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Sm(L ³) ₂ (NO ₃) ₃] _n (12)	59	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Tb(L ³) ₂ (NO ₃) ₃] _n (13)	77	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Dy(L ³) ₂ (NO ₃) ₃] _n (14)	64	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
[Gd(L ³) ₂ (NO ₃) ₃] _n (15)	73	СНН, ИК, РФА, РСА, ТГА
[Eu(L ⁴) ₃ (NO ₃) ₃] (16)	95	СНН, ИК, РФА
[Sm(L ⁴) ₃ (NO ₃) ₃] (17)	74	СНН, ИК, РФА, РСА
[Sm(L ⁴) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (17a)	74	СНН, ИК, РФА, РСА
[Tb(L ⁴) ₃ (NO ₃) ₃] (18)	84	СНН, ИК, РФА, СДО
[Dy(L ⁴) ₃ (NO ₃) ₃] (19)	51	СНН, ИК, РФА
[Gd(L ⁴) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (20)	56 / 87	СНН, ИК, РФА, РСА
[Eu(L ⁵) ₂ (NO ₃) ₃] _n (21)	48	СНН, ИК, РФА, РСА
[Sm(L ⁵) ₂ (NO ₃) ₃] _n (22)	55	СНН, ИК, РФА, РСА
[Tb(L ⁵) ₂ (NO ₃) ₃] _n (23)	43 / 70	СНН, ИК, РФА, РСА
[Dy(L ⁵) ₂ (NO ₃) ₃] _n (24)	54	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО
[Gd(L ⁵) ₂ (NO ₃) ₃] _n (25)	58	СНН, ИК, РФА, РСА
[Eu(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (26)	87	СНН, ИК, РФА
[Sm(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (27)	77	СНН, ИК, РФА
[Tb(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (28)	69	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО
[Dy(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (29)	62	СНН, ИК, РФА
[Gd(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (30)	77	СНН, ИК, РФА
[Tb(L ⁷) ₃ (NO ₃) ₃] (31)	–	РСА

В качестве органических лигандов использовали 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион и его метокси-, метил- и хлорзамещенные производные, предоставленные научной группой д.х.н. В.В. Доценко (КубГУ). Синтез органических соединений основан на взаимодействии димедона, триэтилортоформиата и анилина (анизидина, 4-хлоранилина или пара-толуидина) путем сплавления реагентов. Перекристаллизация проводили в смеси этилацетат : петролейный эфир, выход продуктов составляет 70-90% (схема 1).

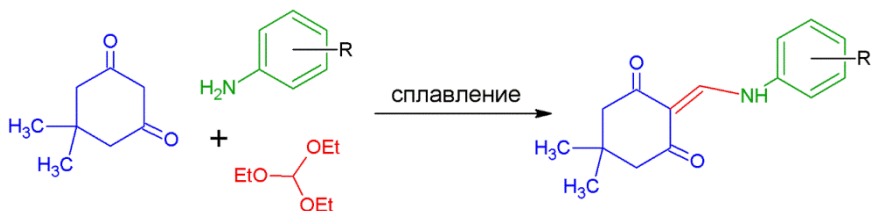


Схема 1. Синтез 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метил-, метокси- и хлорзамещенных производных.

Поликристаллические фазы комплексов **1-3** состава $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$) получены в виде белых осадков путем смешивания растворенных в ацетонитриле нитратов лантанидов(III) и лиганда L^1 при мольном соотношении металл : лиганд = 1 : 2 с последующим удалением избытка растворителя при нагревании. Образование комплекса диспрозия(III) происходило при охлаждении до $\sim 4^\circ\text{C}$ раствора, полученного после упаривания избытка растворителя из реакционной смеси, с последующей кристаллизацией, что приводило к формированию монокристаллов комплекса $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (**4**). Медленная кристаллизация из реакционной смеси при температуре $\sim 4^\circ\text{C}$ приводит к образованию монокристаллов $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$), пригодных для рентгеноструктурного анализа. Замена используемого растворителя ацетонитрила на хлористый метилен для растворения лиганда и изопропиловый спирт для растворения нитрата гадолиния(III) приводит к образованию бесцветных монокристаллов идентичного состава.

Комплексы **1a**, **3a**, **4** и **5** являются моноядерными и кристаллизуются в центросимметричной пространственной группе *P-1* (триклинная сингония). К центральному атому металла координируются хелатным способом три нитрат-иона, монодентатно – два лиганда L^1 и одна молекула воды, что приводит к координационному числу равному девяти (рис. 1а). Хелатная координация нитрат-ионов наблюдается во всех представленных в данной работе соединениях. Согласно «Shape Measure» анализу (программа SHAPE 2.1) координационный полиэдр $\text{Ln}(\text{III})$ в этих комплексах можно описать формой «маффин» с параметром $S(\text{Cs}) \sim 2,04$ или квадратной антипризмой со сферической шапкой с $S(\text{C}4v) \sim 2,14$.

Перекристаллизация комплекса **2** из этанола привела к образованию бесцветных монокристаллов соединения $[\text{Sm}(\text{L}^1)_2(\text{EtOH})(\text{NO}_3)_3]_n$ (**2a**) с пространственной группой $C2/c$ (моноклинная сингония). Лиганд демонстрирует два способа координации: монодентатный и бидентатно-мостиковый, что приводит к получению зигзагообразной полимерной цепочки (рис. 1б), координационный полиэдр, состоящий из десяти атомов кислорода, близок к сфенокороне с параметром $S(C2v) = 2,91$.

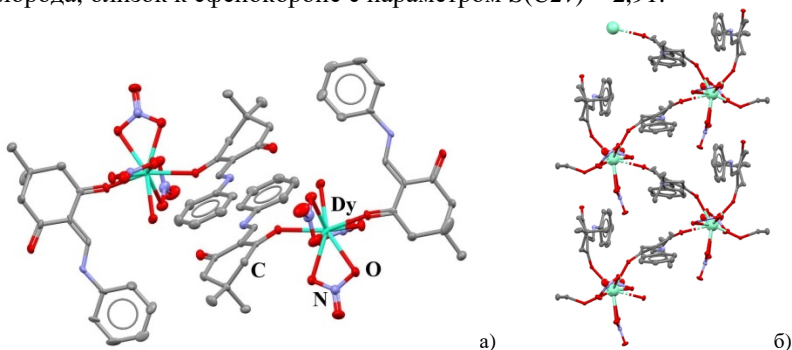


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (а) и $[\text{Sm}(\text{L}^1)_2(\text{EtOH})(\text{NO}_3)_3]_n$ (б). Атомы водорода не показаны.

Соединения **6-9** с общей формулой $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$) выделены в виде монокристаллов светло-желтого цвета из этанольных растворов, полученных при смешивании нитратов лантанидов(III) и L^2 (*nara*-метоксизамещенное производное) при мольном соотношении металл : лиганд = 1 : 2 или 1 : 1 с последующим упариванием избытка растворителя. Координационные соединения с L^2 также можно получить при смешивании растворов лиганда и нитрата лантанида(III), растворенных в хлористом метиле и изопропиловом спирте соответственно, что было продемонстрировано на комплексе гадолиния(III) **10**, полученного в этих условиях в виде поликристаллического осадка желтого цвета. Соединения **6-9** кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$ (моноклинная сингония). Координационное окружение лантанид-иона состоит из десяти атомов кислорода, координационный полиэдр $\text{Ln}(\text{III})$ близок к двухшапочной квадратной антипризме с параметром $S(D4d) \sim 2,77$. В отличие от комплекса **2a**, имеющего аналогичную пространственную группу, в данном координационном узле через центральный атом и одну нитрато-группу (через связь $\text{N}=\text{O}$) проходит ось второго порядка, параллельная кристаллографической оси b (рис. 2а). L^2 проявляет только бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к образованию полимерной слоистой структуры, располагающейся параллельно кристаллографической плоскости ab (рис. 2б).

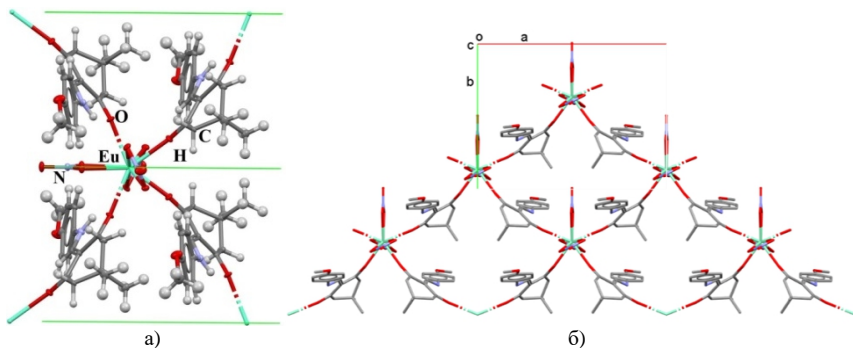


Рис. 2. Координационный узел комплекса $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (а) и полимерная слоистая структура (б), атомы водорода не показаны.

Комплексы лантанидов(III) **11-15** на основе L^3 (*мета*-метоксизамещенный лиганд) выделены в виде монокристаллов. Для получения комплексов навески лиганда и нитратов лантанидов(III) растворяли в этиловом спирте при мольном соотношении 1 : 1, избыток растворителя упаривали, а полученный раствор оставляли для кристаллизации. Соединения **11-15** с общей формулой $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Gd}$) кристаллизуются в пространственной группе *Pbcn* (ромбическая сингония). Как и в случае комплексов с L^2 , координационная сфера центрального атома содержит десять атомов кислорода (рис. 3а), координационный полиэдр иона лантанида(III) близок к сфенокороне с параметром $S(\text{C}2v) \sim 1,83$. Через центральный атом и одну нитратную группу (связь $\text{N}=\text{O}$) проходит ось второго порядка, которая параллельна кристаллографической оси *b* так же, как и в комплексах **6-9**. Органический лиганд демонстрирует бидентатно-мостиковый способ координации, что способствует формированию полимерной слоистой структуры (рис. 3б).

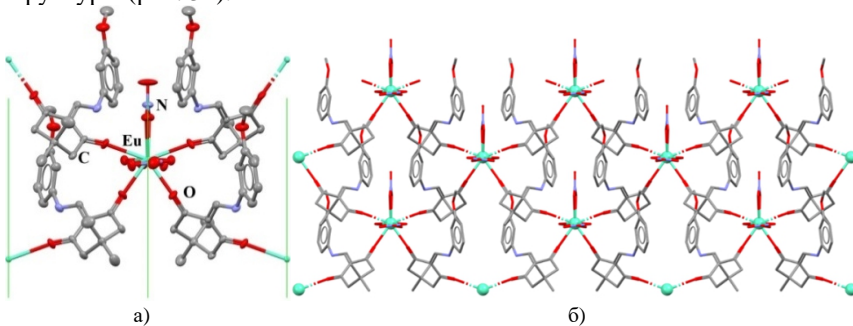


Рис. 3. Координационное окружение центрального атома в комплексе $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (а) и полимерная слоистая структура (б). Атомы водорода не показаны.

Координационные соединения с L^4 (*орто*-метоксипроизводное) **16-19** с общей формулой $[Ln(L^4)_3(NO_3)_3]$ получены в виде светло-желтых осадков при добавлении навески L^4 к нитрату лантанида(III), растворенного в изопропиловом спирте, при мольном соотношении 1 : 1. При проведении синтеза комплекса гадолиния(III) в тех же условиях образуется соединение $[Gd(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (**20**), при этом растворение лиганда в хлористом метиле и добавление этого раствора к нитрату гадолиния(III) в изопропиловом спирте также приводит к образованию комплекса **20**. При смешивании растворов лиганда и нитрата самария(III) в этих же условиях наблюдается образование монокристаллов комплекса самария $[Sm(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (**17a**).

Комплекс $[Sm(L^4)_3(NO_3)_3]$ (**17**) кристаллизуется в пространственной группе *P-3* (тригональная сингония) и является моноядерным. Через центральный атом проходит ось третьего порядка, а координационная сфера состоит из девяти атомов кислорода: три атома кислорода от трех молекул лиганда, проявляющих монодентатный способ координации, и шесть атомов кислорода – от трех хелатных нитрато-групп (рис. 4а). Между фенильными группами соседних молекул комплекса наблюдается π - π взаимодействие с расстоянием 3,81 Å, в результате чего формируется слоистая структура, располагающаяся параллельно кристаллографической плоскости *ab* (рис. 4б).

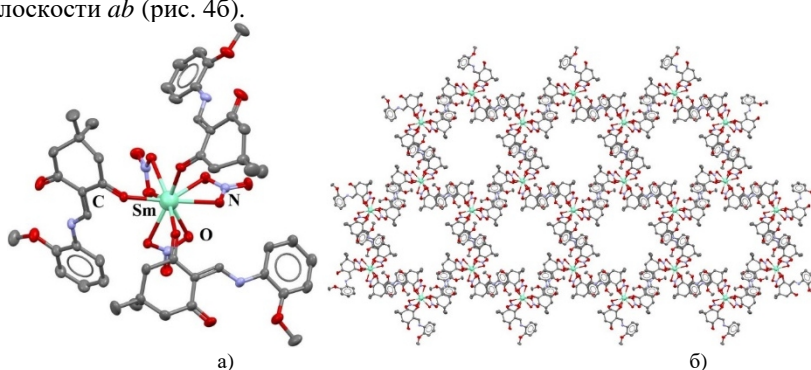


Рис. 4. Структура комплекса $[Sm(L^4)_3(NO_3)_3]$ (а) и упаковка молекул комплекса **17** в результате π - π стэкинга. Атомы водорода не показаны.

Координационные соединения $[Ln(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ являются моноядерными и кристаллизуется в пространственной группе *Pbca* с ромбической сингонией. Координационное число центрального иона также равно девяти, однако в отличие от комплекса **17**, третья молекула лиганда замещена на молекулу воды (рис. 5а). Лиганд координируется монодентатно. Между координированными молекулами воды и атомами кислорода циклогександионов соседних молекул комплекса наблюдается образование межмолекулярных водородных связей с расстояниями между

атомами кислорода $O \cdots O$ 2,67 и 2,72 Å (рис. 5б), что приводит к формированию слоистой структуры.

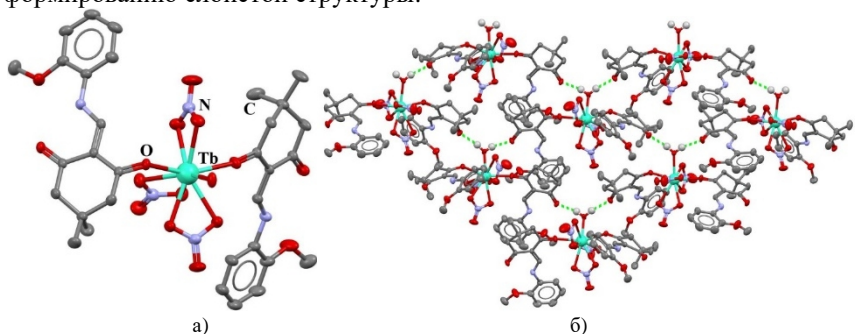


Рис. 5. Структура соединений $[Ln(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (а) и упаковка молекул комплексов в слоистую структуру (б). На рисунке представлены атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей.

Из маточного раствора после отделения основной фазы комплекса гадолиния(III) **20** наблюдалось образование небольшого количества монокристаллов соединения $[Gd(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3] \cdot 2i\text{-PrOH}$. (**20a**). В отличие от представленных выше соединений во внешней сфере соединения **20a** присутствуют две молекулы изопропилового спирта, которые принимают участие в образовании межмолекулярных водородных связей, что приводит к формированию цепочки (рис. 6).

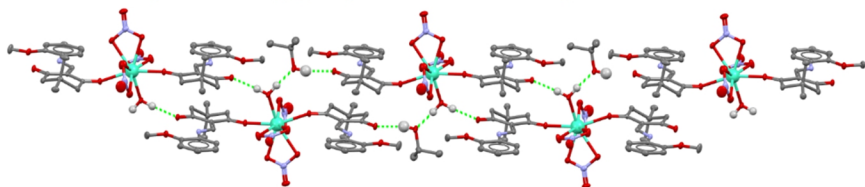


Рис. 6. Упаковка молекул комплекса $[Gd(L^4)(H_2O)(NO_3)_3] \cdot 2i\text{-PrOH}$.

Как и в случае комплексов лантанидов на основе L^2 и L^3 образование координационных соединений РЗЭ с L^5 (*пара*-метилзамещенное производное) наблюдалось при смешивании растворенных в этиловом спирте лиганда и нитрата лантанида(III) с последующей медленной кристаллизацией из полученного раствора. Молярное соотношение металл : лиганд составляло 2 : 1, комплексы **21-23** и **25** выделены в виде светло-желтых монокристаллов. Помимо этого, представленные координационные соединения РЗЭ могут быть выделены при смешивании растворенного в изопропиловом спирте нитрата лантанида(III) и лиганда, растворенного в хлористом метиле, что продемонстрировано на примере комплекса диспрозия **24**.

В отличие от ранее представленных лигандов с метокси- и метильной группой в *para*-положении бензольного кольца (L^2 и L^5 соответственно), синтез координационных соединений лантанидов(III) на основе L^6 (*para*-хлорзамещенный лиганд) проводился при добавлении навески лиганда к раствору нитрата лантанида(III) в изопропиловом спирте при соотношении 1 : 1. Соединения **26-28** выделены в виде белых осадков по данной методике. Добавление к нитрату лантанида(III) лиганда, растворенного в хлористом метиле, приводило к

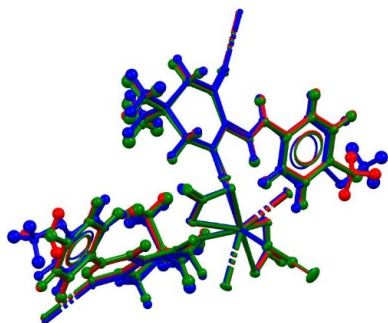


Рис. 7. Наложение структур полиядерных комплексов $[TbL_2(NO_3)_3]_n$ **8**, **23** и **28**.

образованию поликристаллических соединений диспрозия(III) **29** и гадолиния(III) **30** идентичного состава. По данным рентгеноструктурного анализа соединения с *para*-замещенными производными β -энамидиона являются полимерными и кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. В данных структурах у всех ионов лантанидов(III) координационные полиэдры относятся к двухшапочной квадратной антипризме. Лиганды координируются бидентатно-мостиковым способом, а изоструктурность этих соединений отчетливо видна при наложении структур полученных комплексов тербия (рис. 7).

В случае с *орто*-метил-*para*-хлорзамещенным производным (L^7) удалось получить небольшое количество желтых монокристаллов комплекса тербия(III) **31**. Монокристаллы выделены из раствора смеси растворителей – изопропиловый спирт и ацетонитрил. Комплекс тербия(III) $[Tb(L^7)_3(NO_3)_3]$ является моноядерным, кристаллизуется в пространственной группе $P-3$ и изоструктурен соединению $[Sm(L^4)_3(NO_3)_3]$ (рис. 4а).

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа показали, что моноядерные комплексы образуются с производными β -энамидиона без заместителей (L^1) или с заместителями в *орто*-положении бензольного кольца (L^4 и L^7). Напротив, полимерные слоистые структуры наблюдаются для координационных соединений на основе лигандов с заместителями в *para*- (L^2 , L^5 и L^6) или *мета*-положениях (L^3) бензольного кольца.

Исследование фотолюминесцентных свойств

Для поликристаллических образцов лигандов и комплексов детально исследовались фотолюминесцентные свойства. Большинство органических соединений проявляют интенсивную флуоресценцию с наносекундными временами жизни возбужденных состояний. Спектры эмиссии лигандов представлены в виде уширенных полос, при этом варьирование заместителя в бензольном кольце

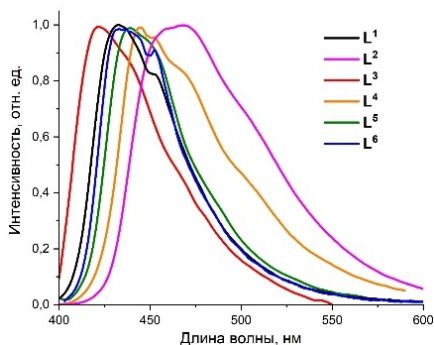


Рис. 8. Спектры эмиссии лигандов.

незамещенного производного β -енаминдиона приводит к сдвигу максимума полосы излучения, что в итоге влияет на цвет люминесценции, который для этих соединений варьируется от синего до бирюзового (рис. 8). Тип заместителя и его положение в бензольном кольце обуславливает изменение параметров фотолюминесценции (табл. 2). В случае *орто*- и *пара*-замещенных производных происходит значительное увеличение квантового выхода и времени жизни возбужденных состояний. Для лиганда с метокси-группой в *мета*-положении бензольного кольца наблюдается излучение низкой интенсивности и уменьшение значения квантового выхода. В результате увеличение квантового выхода наблюдается в ряду:

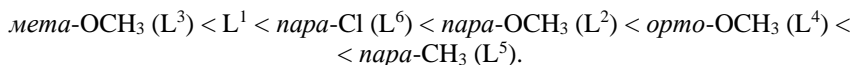


Таблица 2. Положение максимума эмиссии лигандов, квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний.

Параметр	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶
λ_{max} , нм	433	~ 465	423	447	439	437
τ , нс	0,4; 1	3	0,04	0,3; 1,2	1,1; 3,2	0,6; 1,7
ϕ , %	12	41	<1	49	74	22

Люминесценция координационных соединений РЗЭ происходит по «антенному» механизму, при котором лиганд поглощает свет и передает энергию катиону лантанида, что в результате приводит к интенсивному излучению характерного цвета. При этом в спектрах излучения проявляются узкие полосы, соответствующие электронным переходам конкретного иона металла. Для полученных в данной работе соединений при комплексообразовании характерные узкие полосы соответствующего иона лантанида(III) в спектрах эмиссии проявляются для всех комплексов

европия(III) и большинства соединений самария(III). Перенос энергии на ион тербия(III) наблюдается для соединений с незамещенным и *para*-хлорзамещенным лигандом (рис. 9). В спектрах эмиссии комплексов самария(III) и тербия(III) помимо узких полос определенных электронных переходов присутствуют также интенсивные полосы флуоресценции лиганда. Значения квантовых выходов и времен жизни возбужденных состояний представлены в таблице 3.

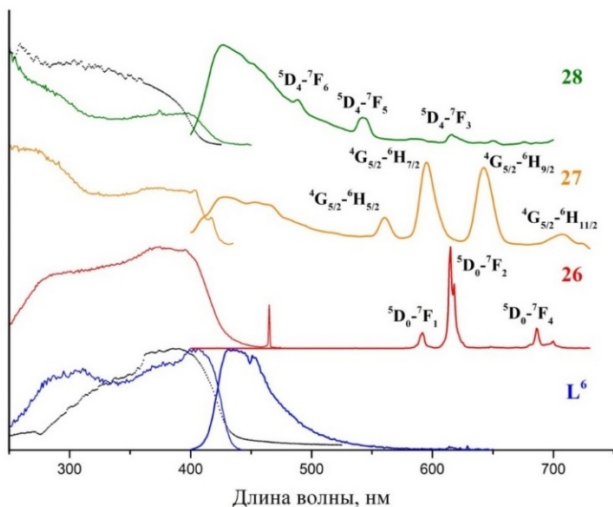


Рис. 9. Спектры диффузного отражения, возбуждения люминесценции ($\lambda_{ex} = 370$ нм) и эмиссии для лиганда L^6 ($\lambda_{em} = 460$ нм) и комплексов европия(III) **26** ($\lambda_{em} = 613$ нм), самария(III) **27** ($\lambda_{em} = 594$ нм) и тербия(III) **28** ($\lambda_{em} = 545$ нм).

Таблица 3. Экспериментально полученные значения квантового выхода (ϕ) и времен жизни возбужденных состояний (τ) для комплексов.

Параметр	1 (L^1)	2 (L^1)	3a (L^1)	6 (L^2)	11 (L^3)
τ , мс	1,47	0,044	0,37	0,13	1,54
ϕ , %	15	< 1	< 1	< 1	4,5
Параметр	16 (L^4)	21 (L^5)	23 (L^5)	26 (L^6)	27 (L^6)
τ , мс	0,23	1,20	0,52	1,17	0,034
ϕ , %	< 1	7,6	< 1	21,9	< 1

Одним из ключевых моментов «антенного» механизма является перенос энергии с триплетного уровня лиганда на излучательный уровень иона лантанида(III). Значения энергии триплетного уровня могут меняться при комплексообразовании, поэтому определение положения триплетного уровня проводится для координационных соединений гадолиния(III). Выбор иона металла обусловлен тем, что излучательный уровень иона

Gd(III) находится достаточно высоко по энергии ($> 30\,000\text{ см}^{-1}$), вследствие чего переноса энергии с лиганда на ион гадолиния не происходит. В таком случае энергию триплетных уровней координированных лигандов устанавливают по спектрам фосфоресценции комплексов Gd(III), которые регистрируют при 77 К. Значение энергии триплетного уровня определяется по наиболее коротковолновой полосе в спектре фосфоресценции. Разложение спектра на гауссовы составляющие позволяет установить значение максимума этой полосы (табл. 4). Наибольшее значение энергии триплетного уровня наблюдается в комплексе **5** на основе лиганда L¹, что прослеживается и для рассчитанных значений, полученных с помощью квантово-химических расчетов (ADF программа, функционал плотности BLYP, базисный набор TZ2P). При значениях триплетного уровня выше $\sim 20\,200\text{ см}^{-1}$, может происходить перенос энергии с триплетного уровня лиганда на излучательный уровень иона тербия(III), что наблюдается для комплексов на основе незамещенного и *para*-хлорзамещенного производного β -енаминдиона.

Таблица 4. Рассчитанные значения энергии триплетного (T₁) уровня лигандов и значения максимума коротковолновой полосы в спектре фосфоресценции комплексов Gd(III).

Лиганд	T ₁ , см ⁻¹ (рассчит.)	Комплекс Gd(III)	T ₁ , см ⁻¹	ΔE , эВ
L ¹	21 030	5 (L ¹)	20 410	2,53
L ²	17 930	10 (L ²)	–	–
L ³	18 600	15 (L ³)	20 160	2,50
L ⁴	18 470	20 (L ⁴)	19 120	2,37
L ⁵	18 425	25 (L ⁵)	19 380	2,40
L ⁶	18 230	30 (L ⁶)	20 325	2,52

Низкие значения квантовых выходов полученных комплексов свидетельствует о низкой эффективности сенсбилизации (η) лигандом люминесценции ионов лантанидов. Параметр η показывает процент поглощенных фотонов, которые приводят к передаче энергии на ион РЗЭ: $\varphi_L^{Ln} = \eta \times \varphi_{Ln}^{Ln}$, где φ_L^{Ln} является общим квантовым выходом, а φ_{Ln}^{Ln} – внутренний квантовый выход. Последний параметр может быть рассчитан, исходя из значений измеренного времени жизни возбужденного состояния ($\tau_{\text{набл}}$) и излучательного времени жизни ($\tau_{\text{изл}}$): $\varphi_{Ln}^{Ln} = \tau_{\text{набл}}/\tau_{\text{изл}}$. Расчет $\tau_{\text{изл}}$ достаточно сложен, за исключением особого случая с ионом Eu³⁺, поскольку в спектре эмиссии этого элемента присутствует переход магнитного диполя ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, интенсивность которого практически не зависит от координационного окружения. В результате расчет $\tau_{\text{изл}}$ сводится к простой формуле: $\frac{1}{\tau_{\text{изл}}} = A_{\text{МД},0} \times n^3 \times \frac{I_{\text{общ}}}{I_{\text{МД}}}$, где параметр $A_{\text{МД},0}$ отражает вероятность спонтанного излучения для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ перехода в вакууме и

соответствует $14,65 \text{ с}^{-1}$ [1–4], n – показатель преломления среды (растворителя), $I_{\text{общ}}$ и $I_{\text{МД}}$ являются интегральными значениями всего спектра излучения и полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехода. Эффективность сенсibilизации оценивается достаточно часто для координационных соединений европия(III), поскольку этот параметр показывает целесообразность использования того или иного органического лиганда в качестве «антенны».

Рассчитанные значения параметров, необходимых для оценки η , представлены в таблице 5. Значения излучательных времен жизни находятся в миллисекундном диапазоне для всех рассматриваемых комплексов, при этом внутренний квантовый выход порядка 50% наблюдается для соединений **1**, **11**, **21** и **26**. Наилучшая сенсibilизация происходит в случае соединений на основе лиганда L^6 (*para*-хлорзамещенное производное) и незамещенного лиганда L^1 .

Таблица 5. Значения излучательного времени жизни, внутреннего квантового выхода и эффективности сенсibilизации для полученных комплексов европия(III).

Комплекс	$\tau_{\text{изл}}$, мс	$\tau_{\text{набл}}$, мс	φ_{Ln}^{Ln} , %	φ_L^{Ln} , %	η , %
1 (L^1)	2,7	1,47	53	15	28,0
6 (L^2)	1,9	0,13	6,8	0,34	5,0
11 (L^3)	3,1	1,54	49	4,5	9,2
16 (L^4)	1,0	0,23	23	1,0	4,4
21 (L^5)	2,4	1,20	51	7,6	14,9
26 (L^6)	2,3	1,17	50	21,9	43,5

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантанидов(III) на основе 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных (34 соединения). Все полученные комплексы стабильны на воздухе, состав и строение установлены набором физико-химических методов анализа.

2. Методом рентгеноструктурного анализа определены молекулярные и кристаллические структуры 25 соединений. Показано, что лиганд без заместителей в бензольном кольце проявляет как монодентатный, так и бидентатно-мостиковый способы координации, вследствие чего образуются моноядерные комплексы с координационным числом равным девяти или полимерные соединения с координационным числом десять. Наличие заместителя в *орто*-положении бензольного кольца приводит к образованию моноядерных соединений с координационным числом девять.

3. Заместители в *para*- или *meta*-положениях бензольного кольца лиганда приводят к формированию полимерных слоистых структур

с координационным числом иона лантанида(III) равным десяти за счет бидентатно-мостиковой координации атомами кислорода циклогександиона. Координационные полиэдры относятся к двухшапочной квадратной антипризме в случае комплексов с *para*-замещенными производными или к сфенкороне – в случае *meta*-замещенного производного β -енаминдиона.

4. Большинство органических лигандов проявляют интенсивную флуоресценцию с наносекундными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами, наибольший квантовый выход достигается для *para*-метилзамещенного производного – 74 %. Продемонстрировано изменение цвета излучения этих соединений от синего до бирюзового в зависимости от положения и типа заместителя в бензольном кольце.

5. В спектрах эмиссии всех комплексов европия(III) наблюдаются узкие интенсивные полосы, соответствующие переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2$ и 4), с наибольшим квантовым выходом 22 % для соединения на основе *para*-хлорпроизводного и максимальным временем жизни возбужденного состояния для комплекса с *meta*-метоксипроизводным (1,54 мс). В ряду комплексов самария(III) фотолюминесцентные свойства проявляют только соединения на основе L^1, L^3-L^6 . Излучение, соответствующее переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2-6$), наблюдается для комплексов тербия(III) с незамещенным, *para*-метил- и *para*-хлорзамещенными лигандами.

6. Для соединения гадолиния(III) на основе незамещенного лиганда установлено максимальное значение энергии триплетного уровня ($20\ 410\ \text{см}^{-1}$), что приводит к эмиссии комплекса тербия(III) с этим лигандом вследствие переноса энергии по «антенному» механизму. Максимальная эффективность сенсбилизации $\sim 44\ %$ среди всех изученных серий комплексов показана для комплексных соединений на основе *para*-хлорзамещенного производного β -енаминдиона.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Sukhikh T.S., Pozdnyakov I.P., Dotsenko V.V., Lider E.V. Luminescent properties of Ln(III) complexes with 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione as an antenna // *Inorganica Chimica Acta* – 2021 – V.525. – 120490.
2. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Eltsov I.V., Dotsenko V.V., Lider E.V. 2D polymeric lanthanide(III) compounds based on novel bright green emitting enaminone ligand // *Inorganica Chimica Acta* – 2022 – V.542. – 121107.
3. Smirnova K.S., Ivanova, Eltsov I.V., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Dotsenko V.V., Lider E.V. Polymeric REE coordination compounds based on novel enaminone derivative // *Polyhedron* – 2022 – V.227. – 116122.

4. Смирнова К.С., Лидер Е.В., Сухих Т.С., Поздняков И.П., Доценко В.В. Комплексы лантанидов с производным β -енаминдиона: структурные особенности и люминесцентные свойства // Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель», 2020 – Новосибирск, с. 66.
5. Смирнова К.С., Сухих Т.С., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Строение и люминесцентные свойства координационных соединений редкоземельных металлов с производным β -енаминдиона // XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 2020 – Краснодар, с.108-109.
6. Smirnova K.S. Structural features and luminescent properties of lanthanide complexes with enaminedione derivatives // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, 2021 – Томск, с. 228-229.
7. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Структурные особенности и люминесцентные свойства комплексов лантанидов(III) с производными β -енаминдиона // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии, 2021 – Ольгинка Краснодарский край, с.206.
8. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P., Dotsenko V.V., Lider E.V. Lanthanide(III) complexes with β -enamindione derivatives: structure and photoluminescent properties // Всероссийская конференция с международным участием «VII Российский день редких земель», 2022 – Казань, с. 52-53.
9. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Строение и фотолуминесцентные свойства комплексов лантанидов(III) с производными енаминона // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 2022 – Туапсе, с.73.
10. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В. Координационные соединения лантанидов(III) с производными енаминона: синтез, строение и фотолуминесцентные свойства // VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, 2022 – Академгородок, Новосибирск, с. 99.
11. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Координационные соединения лантанидов(III) с производными β -енаминдиона: синтез, строение и фотолуминесцентные свойства // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием), 2023 – Нижний Новгород, с. 390.
12. Smirnova K.S., Ivanova E.A. Photoluminescent lanthanide(III) complexes with β -enamindione derivatives // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков

Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, 2023 – Томск, т. 2, с. 310-311.

Благодарности. Автор искренне благодарит научного руководителя к.х.н. Елизавету Викторовну Лидер за всестороннюю помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы, за ценные советы и замечания, за предоставление свободы в воплощении идей.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за помощь в проведении экспериментов по характеристике и изучению свойств полученных соединений: к.х.н. И.В. Королькову, А.О. Матвеевой и М.О. Матвеевой за проведение рентгенофазового анализа, к.х.н. А.П. Зубаревой и Н.Н. Комардиной за проведение элементного анализа, А.А. Шаповаловой за съемку ИК-спектров, к.х.н. Т.С. Сухих, к.ф.-м.н. А.С. Сухих, к.х.н. В.Ю. Комарову, к.х.н. В.Н. Юдину и к.х.н. Д.Г. Самсоненко за проведение рентгеноструктурного анализа, И.В. Юшиной за съемку спектров диффузного отражения, к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой и к.ф.-м.н. А.А. Рядуну за регистрацию квантовых выходов и длительных времен жизни возбужденных состояний, к.ф.-м.н. А.С. Березину за регистрацию спектров фосфоресценции, к.х.н. П.Е. Плюсинину за проведение термогравиметрического анализа. Автор признателен к.х.н. И.П. Позднякову (ИХКГ СО РАН) за неоценимую помощь в проведении исследований фотолуминесцентных свойств полученных соединений и интерпритации результатов, к.х.н. И.В. Ельцову (НГУ) за съемку ЯМР-спектров и д.х.н. В.В. Доценко (КубГУ) за предоставленные органические лиганды.

Автор выражает признательность коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров и всем соавторам, в особенности Елизавете Андреевне Санженяковой (Ивановой), Юлии Андреевне Голубевой, Екатерине Андреевне Ермаковой и Любове Сергеевне Ключовой за теплую атмосферу и неиссякаемый позитив в рабочих буднях, постоянную поддержку и помощь в обсуждении результатов исследования.

Особую благодарность Автор выражает маме Марине Геннадьевне Лавровской (Смирновой) и папе Вадиму Петровичу Лавровскому за безграничную поддержку и заботу, бабушке Геннадии Ивановичу Смирнову и бабушке Раисе Ивановне Смирновой за воспитание и счастливое детство.

Список цитируемой литературы

1. Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4. № 9. P. 1542–1548.
2. Andres J., Chauvin A.-S. Lanthanides: Luminescence // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 2012. P. 1–23.
3. Klink S.I., Hebbink G.A., Grave L., Oud Alink P.G.B., Van Veggel F.C.J.M., Werts M.H.V. Synergistic complexation of Eu^{3+} by a polydentate ligand and a bidentate antenna to obtain ternary complexes with high luminescence quantum yields // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106. № 15. P. 3681–3689.
4. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. 2010. Vol. 7. P. 1–45.

СМИРНОВА Ксения Сергеевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ(III)
(Eu, Sm, Tb, Dy И Gd) С ПРОИЗВОДНЫМИ β -ЕНАМИНДИОНА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 04.10.2023.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 160

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090