

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Лидер Елизавета Викторовна

Новосибирск – 2023

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Координационная химия лантанидов(III)	10
1.2. Координационные соединения Ln(III) с производными β-дикетоната	16
1.2.1. Строение мооядерных соединений Ln(III) с β-дикетонатами	16
1.2.2. Строение полиядерных соединений Ln(III) с β-дикетонатами	19
1.3. Координационные соединения Ln(III) с производными енаминона	22
1.4. Координационные соединения Ln(III) с производными β-енаминдиона.....	26
1.5. Люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов(III) с производными β-дикетоната и β-енаминдиона	27
1.6. Заключение к литературному обзору и постановка задачи.....	40
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1. Реактивы	42
2.2. Оборудование.....	42
2.3. Синтез соединений	44
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	61
3.1. Синтез и характеристика полученных соединений	61
3.1.1. Комплексы Ln(III) с 2-[(фениламино)метиле]н]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом.	62
3.1.2. Комплексы Ln(III) с 2-{[(4-метоксифенил)амино]метиле}н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом	66
3.1.3. Комплексы Ln(III) с 2-{[(3-метоксифенил)амино]метиле}н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом	69
3.1.4. Комплексы Ln(III) с 2-{[(2-метоксифенил)амино]метиле}н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом	72
3.1.5. Комплексы Ln(III) с 2-{[(4-метилфенил)амино]метиле}н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом	77
3.1.6. Комплексы Ln(III) с 2-{[(4-хлорфенил)амино]метиле}н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом	80
3.1.7. Комплекс тербия(III) с 2-{[(4-хлор-2-метилфенил)амино]метиле}н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом	83
3.2. Фотолюминесцентные свойства лигандов и полученных комплексов Ln(III).....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	104
БЛАГОДАРНОСТИ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ	127

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

РЗЭ – редкоземельные элементы

Ln – лантаниды

ИК – инфракрасная спектроскопия

КБСД – Кембриджский банк структурных данных

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СДО – спектры диффузного отражения

ТГА – термогравиметрический анализ

КЧ – координационное число

L¹ – 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

L² – 2-{{(4-метоксифенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

L³ – 2-{{(3-метоксифенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

L⁴ – 2-{{(2-метоксифенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

L⁵ – 2-{{(4-метилфенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

L⁶ – 2-{{(4-хлорофенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

L⁷ – 2-{{(4-хоро-2-метилфенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион

λ_{ex} – длина волны возбуждения

λ_{em} – длина волны эмиссии

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Интерес ученых к комплексам редкоземельных элементов (РЗЭ) неизменно возрастает, начиная с 60-х годов прошлого столетия [1–10]. 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 Ln 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 -енаминдионом, 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 -енаминдиона, а также сравнительный анализ их строения и фотолюминесцентных 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 -енаминдиона. Эти соединения на протяжении многих лет активно используются в качестве прекурсоров в органическом синтезе [11–20], а некоторые из них проявляют не только люминесцентную [21,22], но биологическую активность широкого спектра [23–28]. Несмотря на явную перспективность производных енаминона/ β -енаминдиона, 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 [29–38], а на основе β -енаминдиона – только один – комплекс неодима(III) с лигандом, полученным конденсацией трис(2-аминоэтил)амина с дегидроуксусной кислотой [39]. 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)метиле]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом и его метокси-, метил- и хлорпроизводными с последующим изучением их структурных особенностей и фотолюминесцентных 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 соединений европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) на основе 2-[(фениламино)метилена]-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)метилена]-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 фотолюминесцентные 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 фотолюминесцентных свойствах новых координационных соединений редкоземельных элементов на основе 2-[(фениламино)метилена]-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 фотолюминесцентных 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 -енаминдиона;
- 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 -енаминдиона, 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 сведений 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.).

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Координационная химия лантанидов(III)

Ряд из пятнадцати элементов от лантана (57) до лютеция (71) обычно называют *4f*-элементами или лантанидами (Ln), вместе со скандием и иттрием они образуют группу «редкоземельных элементов» (РЗЭ). Элементы третьей группы (Sc, Y, La и Ac) открывают ряды переходных *d*-металлов (*3d*, *4d*, *5d* и *6d*), при этом лантаниды (Ce – Lu) находятся в отдельном ряду под периодической таблицей, тем самым отражая тот факт, что название «лантанид» происходит от греческого слова *lanthanein* – «ускользать от внимания». В первую очередь РЗЭ в процессе своего открытия представляли интерес исключительно для промышленной области. В частности, в конце XIX века Карл Ауэр фон Вельсбах помимо разделения смеси празеодима и неодима из дидимия, который ошибочно считался химическим элементом, изобрел два продукта, связанных с освещением:

- калильную сетку для газового освещения, содержащую оксиды тория и церия;
- мишметалл (сплав РЗЭ) ферроцерий, используемый в качестве пирофорного компонента для зажигалок и в ряде металлургических процессов.

Помимо этого, лантаниды нашли широкое применение в оптике и катализе, одним из таких примеров является красный люминофор состава $Y_2O_3:Eu^{3+}$, который активно использовался в телевизионных экранах. С научной же точки зрения данные элементы довольно длительное время игнорировались химиками и считались малоинтересными, поскольку ранние области применения были связаны в основном с простыми неорганическими соединениями этих металлов. Только в конце XX века координационная химия РЗЭ привлекла к себе значительное внимание исследователей, а получаемые комплексные соединения стали изучаться как потенциальные вещества для катализа, медицины и материаловедения благодаря своим привлекательным магнитным и спектроскопическим свойствам.

Как известно, геометрическое окружение центрального иона в комплексном соединении помимо природы металла зависит от стерических свойств лигандов. В частности, лиганды, состоящие из одного донорного атома (например, галогенид-ионы) или небольшие по размеру ионы или молекулы, такие как H_2O , NCS^- , NO_3^- и OH^- , приводят к образованию комплексов с высокими координационными числами. Если к центральному иону координируются объемные лиганды, тогда именно отталкивание между крупными заместителями определяет координационное число. Например, объемные амиды $N(SiMe_3)_2^-$ и их производные приводят к образованию соединений с необычно низкими координационными числами.

Поскольку лантаниды являются «жесткими» кислотами Льюиса, то отдают предпочтение «жестким» донорным атомам и связываются с O- и N-донорными лигандами [40,41]. В

литературе известны комплексы лантанидов с КЧ от трех до двенадцати [42–46], однако исследование, проведенное по структурам координационных соединений, о которых сообщалось в период с 1935 по 1995 г.г. (1389 структур), показало, что координационные числа 8 и 9 встречаются чаще всего (рис. 1) [47].

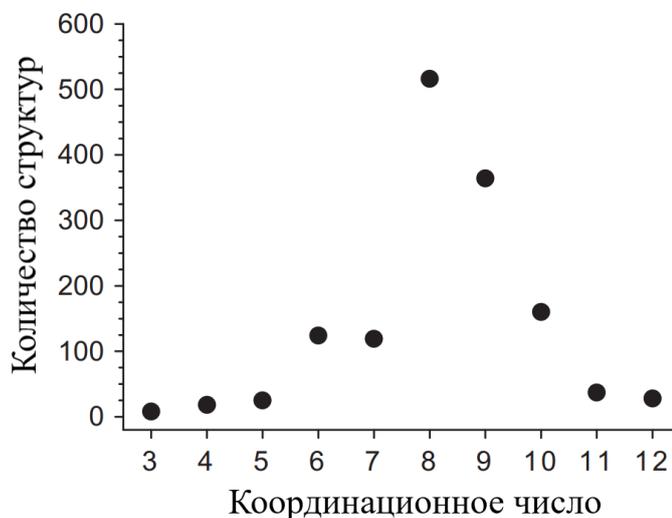


Рисунок 1. Распределение координационных чисел среди комплексов редкоземельных элементов (La-Nd, Sm-Lu, Y) по кристаллическим структурам, опубликованным в период с 1935 по 1995 г.г. [47].

До 1960-х годов мало что было известно о координационной химии лантанидов. Несмотря на то, что кристаллическая структура $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ была определена еще в 1939 году и четко указывала на девять молекул воды в координационном окружении Nd^{3+} с образованием координационного полиэдра в виде трехшпачной тригональной призмы [48], широко высказывалось мнение, что редкоземельные ионы образуют октаэдрические комплексы подобно 3d-металлам. Теория о больших координационных числах в комплексах лантанидов нашла свое подтверждение в 1965 году, когда J.L. Hoard с соавторами установили структуры комплексов лантана(III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4EDTA) состава $\text{K}[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{La}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в которых центральный атом находится в окружении девяти или десяти донорных атомов соответственно [49,50] (рис. 2).

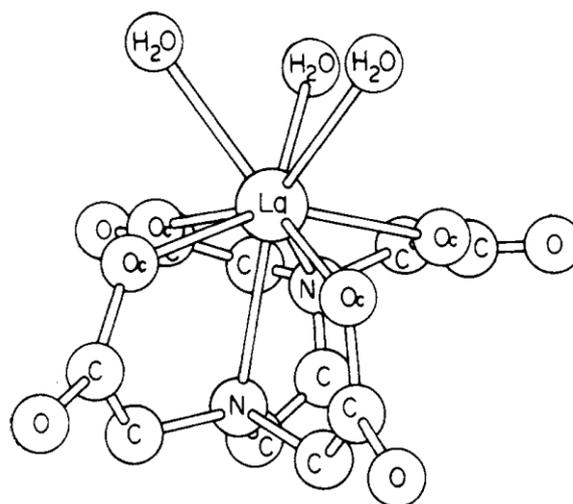


Рисунок 2. Структура анионного комплекса $[La(EDTA)(H_2O)_3]^-$ [49].

Влияние молекул воды на КЧ центрального атома также обнаружили L.L. Martin и R.A. Jacobson в 1972 году при исследовании структур празеодима и диспрозия с анионом нитрилотриуксусной кислоты (H_3NTA). В этих полимерных соединениях состава $[Pr(H_2O)_2(NTA)]_n \cdot nH_2O$ и $[Dy(H_2O)_2(NTA)]_n \cdot 2nH_2O$ анион NTA^{3-} проявляет как хелатный, так и мостиковый способ координации и является гептадентатным лигандом в случае координационного соединения празеодима(III) [51] и гексадентатным – в комплексе диспрозия(III) [52]. При этом координационные числа центральных атомов равные девяти и восьми в соединениях Pr(III) и Dy(III) достигаются за счет дополнительной координации двух молекул воды (рис. 3).

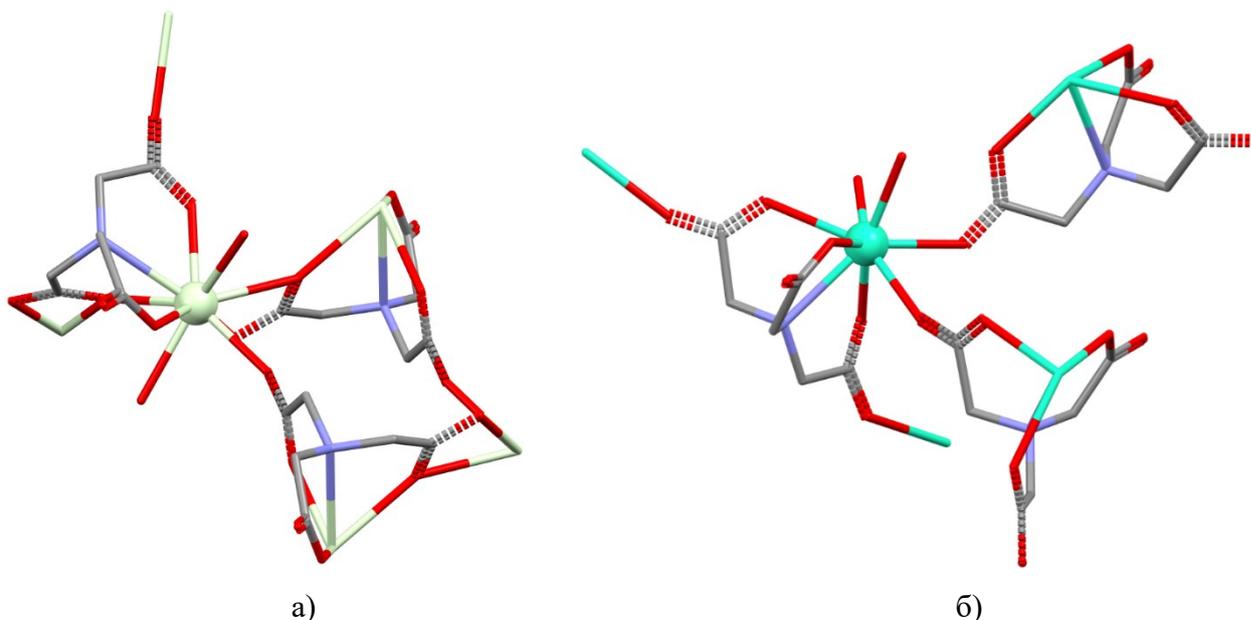


Рисунок 3. Координационное окружение иона празеодима(III) и диспрозия(III) в комплексах $[Pr(H_2O)_2(NTA)]_n$ [51] (а) и $[Dy(H_2O)_2(NTA)]_n$ [52] (б). Атомы водорода не показаны.

Влияние на координационное окружение ионов лантанидов могут оказывать также используемые при синтезе комплексов органические растворители, такие как этанол, тетрагидрофуран, диметилформамид и т.д. L.A. Aslanov с соавторами получили нитратные комплексы неодима и лютеция с диметилсульфоксидом (DMSO) состава $[\text{Nd}(\text{DMSO})_4(\text{NO}_3)_3]$ [53] и $[\text{Lu}(\text{DMSO})_3(\text{NO}_3)_3]$ [54], в которых нитрат-ионы демонстрируют бидентатно-циклический способ координации, таким образом, ион неодима в своем окружении имеет десять атомов кислорода, а лютеций – девять (рис. 4).

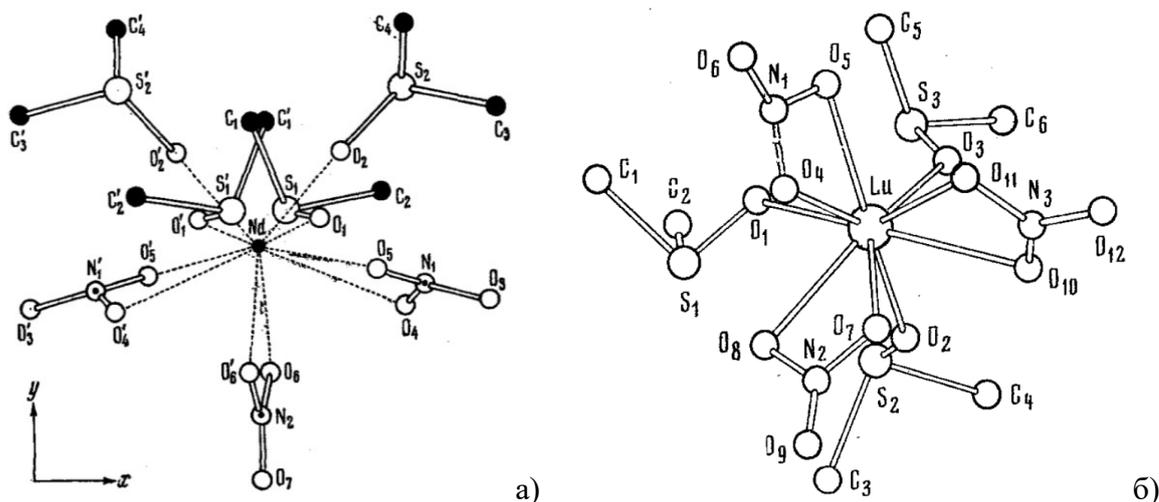


Рисунок 4. Структуры нитратных комплексов неодима (а) и лютеция (б) с DMSO [53].

Большие КЧ приводят к разнообразию координационных полиэдров ионов лантанидов (рис. 5). Среди простых комплексов наилучшими примерами различных полиэдров с КЧ = 7 являются соединения с тиоционат-ионом $(\text{NMe}_4)_4[\text{Ln}(\text{NCS})_7]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), в которых анион демонстрирует монодентатный способ координации атомом азота с геометрией типа пентагональная бипирамида [55]. Для комплексов $\text{Ba}[\text{LnCl}_7]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu} - \text{Lu}$) установлено одношапочное тригонально призматическое окружение вокруг центрального атома [56], а мостиковая координация диметилфосфата (DMP^-) в комплексе $[\text{Nd}(\mu\text{-DMP})_3]_n$ приводит к образованию одношапочного октаэдра [57]. Для соединений с КЧ = 8 преобладают две геометрии – додекаэдр или квадратная антипризма. Например, G.E. Freeman и K.N. Raymond в 1985 году описали структуру комплекса гадолиния с катехолатом (cat^{2-}) $[\text{Gd}(\text{cat})_4]^{5-}$, в котором координационным полиэдром центрального атома является додекаэдр [58]. Координационное окружение в виде квадратной антипризмы наблюдается в комплексе неодима $(\text{NEt}_4)[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_4]$ [59]. A.A. Pinkerton с соавторами получили целый ряд комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ с хелатирующими дитиофосфинатами R_2PS_2^- и дитиофосфатными $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ лигандами [60–62]. Показано, что для соединений с фосфатными лигандами ($\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{OPr}^i$), в которых координационное число центрального атома равно 8, реализуется додекаэдрическое координационное окружение, тогда как с фосфинатными лигандами ($\text{R} = \text{Me}$) наблюдается

квадратная антипризма. Примерами координационных полиэдров Ln^{3+} в виде трехшапочной тригональной призмы (КЧ = 9) являются аквакомплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [63–66].

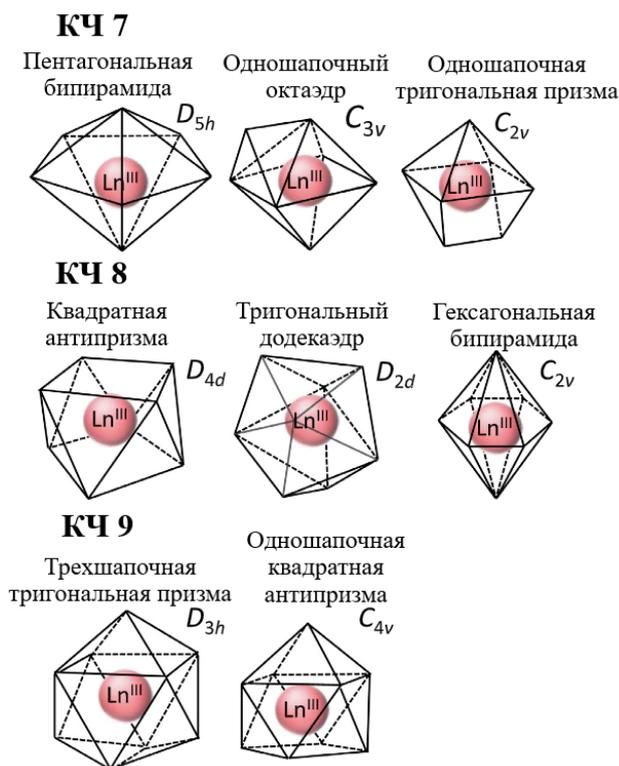


Рисунок 5. Наиболее распространенные координационные полиэдры в комплексах Ln^{3+} [67].

Координационные числа больше девяти трудно получить с монодентатными лигандами вследствие стерических затруднений, которые можно свести к минимуму заменой на необъемные бидентатные лиганды, такие как нитрат-анион, 2,2'-бипиридин [68–71], 1,10-фенантролин [72,73] или терпиридин [74–79]. Такие лиганды занимают относительно небольшой объем в координационной сфере, способствуя увеличению КЧ. Полидентатные краун-эфир также могут координироваться с высокими координационными числами [80–85]. В частности, в окружении лантанида в ряду комплексов $[\text{Ln}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$) находятся десять атомов, причем три нитрат-аниона координируются хелатно, а все описанные структуры изоморфны [68–71]. При этом координационный полиэдр описывался как двухшапочный додекаэдр или сфенокорона. В отличие от нитрат-аниона, который координируется в основном бидентатно-циклически, ацетат-анион демонстрирует как хелатный, так и мостиковый способ координации. В результате помимо соединений с большими КЧ можно получать структуры различной размерности: от полимерных цепочек до трехмерных каркасов [86–90]. Максимальное КЧ, установленное для комплексов лантанидов, равно 12, а геометрия полиэдра приближена к икосаэдру. Примером такого соединения является мооядерный комплекс нитрата празеодима с 18-краун-6 [91], в котором краун-эфир

демонстрирует гексадентатный способ координации, дополняют координационную сферу до 12 три бидентатные нитрато-группы (рис. 6а). Взаимодействие нитрата празеодима с 2,6-бис-(1,2,4-триазин-3-ил)-пиринином (L) приводит к образованию комплекса $[\text{PrL}_2(\text{NO}_3)_3]$ с КЧ = 12 (рис. 6б), где производное пиридина является тридентатным лигандом [92]. В похожих системах M.G.B. Drew с соавторами получили молекулярные соединения состава $[\text{LnL}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ ($x = 1 - 3$, $y = 0 - 3$; Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ho, Er и Yb) [93,94], а также катионно-анионные комплексы $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_2][\text{LnL}(\text{NO}_3)_4]$ (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy и Ho) [95], в которых координационная сфера центрального иона металла находится в окружении десяти атомов азота и кислорода лигандов.

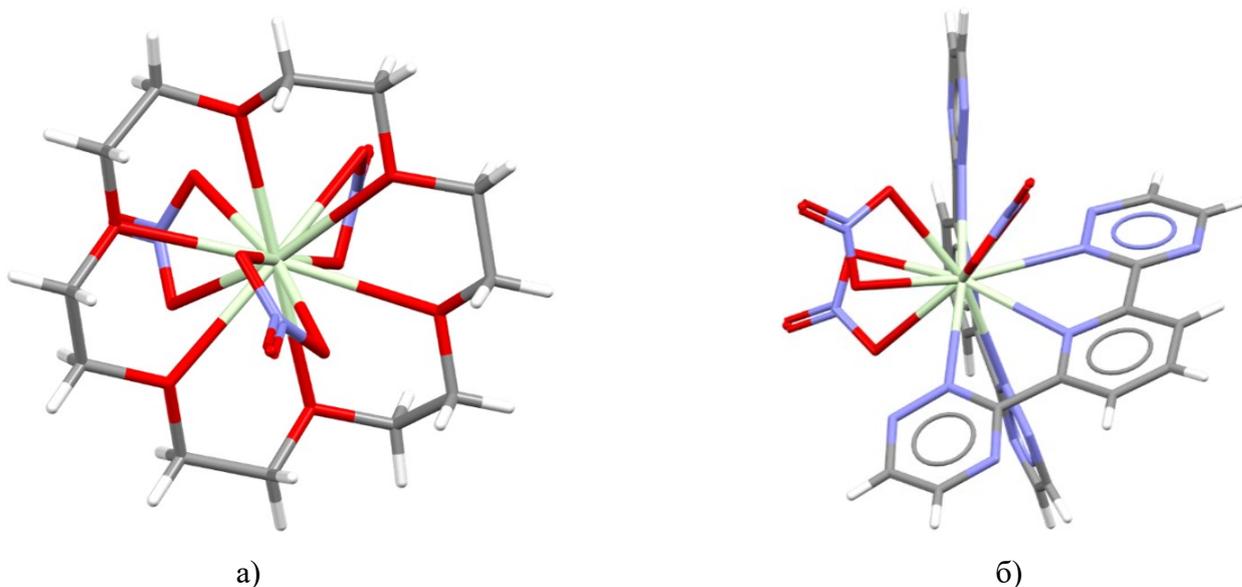


Рисунок 6. Структура комплексов празеодима с 18-краун-6 [91] (а) и производным пиридина [92] (б).

Отдельный интерес исследователей связан с достижением низких координационных чисел в комплексах лантанидов (меньше 6). Примером таких соединений стала серия комплексов с общей формулой $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu и Lu) (рис. 7), где координационное число центрального иона металла равно 3 [96–99]. Было показано, что эти соединения могут образовывать аддукты с Ph_3PO состава $[\{\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3\}(\text{Ph}_3\text{PO})]$ с координационным числом 4 [100], а также с циклогексилизоцианидом состава $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{CyNC})_2]$ (Ln = Y, La – Nd, Sm, Eu, Tb – Ho, Tm, Yb; Cy – циклогексил) с координационным числом 5 [101]. Другим подходом к низким координационным числам является использование объемных арилов в качестве лигандов, причем первым структурно охарактеризованным соединением лантанидов с КЧ = 4 является комплекс $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Lu}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ [102].

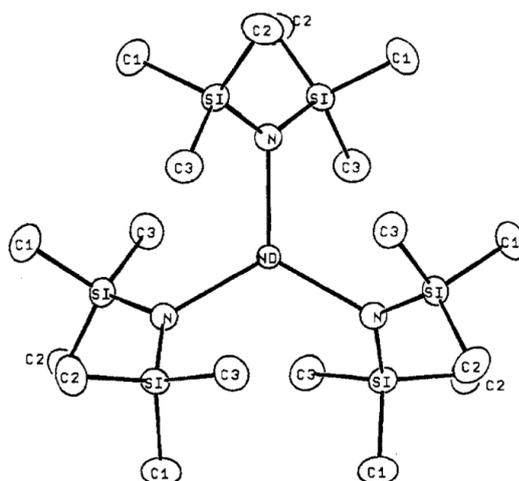


Рисунок 7. Структура комплекса $[\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ [99].

Таким образом, огромный прогресс в координационной химии редкоземельных элементов в значительной степени связан с усовершенствованием методов рентгеноструктурного анализа (РСА). На сегодняшний день в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) насчитывается более сорока пяти тысяч структур координационных соединений лантанидов, что, несомненно, указывает на актуальность исследований по установлению строения этих комплексов.

1.2. Координационные соединения $\text{Ln}(\text{III})$ с производными β -дикетоната

Производные β -дикетоната широко используются в качестве лигандов для получения координационных соединений лантанидов(III), в литературе можно найти большое количество обзоров, где детально обсуждаются не только структурные особенности получаемых комплексов, но также их различные свойства [7,103–108].

1.2.1. Строение мооядерных соединений $\text{Ln}(\text{III})$ с β -дикетонатами

Исследования структуры и физико-химических свойств комплексов лантанидов(III) с производными β -дикетоната проводились еще во второй половине XX века. G.W. Pore с соавторами в 1961 году описали получение и физические свойства моно- и тригидратов ацетилацетонатов редкоземельных металлов [109]. Методы синтеза, предполагаемое строение и спектры люминесценции разнолигандных комплексов Ln^{3+} представлены в обзоре 1964 года. На рис. 8 представлены предполагаемое строение соединений европия с хелатным ацетилацетонатом. Как уже отмечалось выше, ионы лантанидов обладают высокой оксофильностью, поэтому благодаря наличию у β -дикетонатов двух донорных атомов кислорода данные органические лиганды способны достаточно легко координироваться к центральному атому [110].

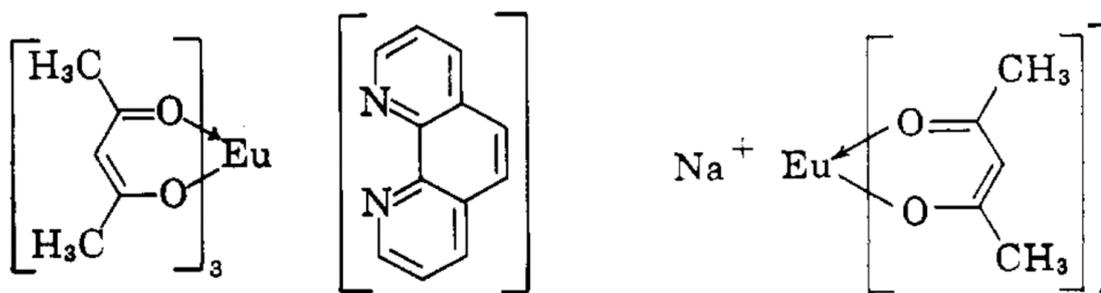


Рисунок 8. Предполагаемое строение соединений европия с ацетилацетонатом [110].

В 1972 году J.P.R. de Villiers и J.C.A. Voeuys описали комплекс трис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-2,5-дионато)эробия (рис. 9а) и продемонстрировали бидентатно-циклическую координацию органического лиганда, как и предполагалось в предыдущей работе по комплексам европия с ацетилацетонатом [111]. В рассматриваемом комплексе в окружении иона эробия находятся три молекулы лиганда, при этом координационный полиэдр имеет геометрию тригональной призмы (КЧ 6). Координационные числа 8 или 9 широко распространены [112–115] и могут достигаться даже с объемными лигандами путем координации дополнительных молекул растворителя. Например, в изоструктурных моноядерных соединениях с общей формулой $[Ln(paaH)_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$ и $[Ln(paaH)_2(NO_3)_2(MeOH)]NO_3$ ($Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$; paaH – N-(2-пиридил)-кетоацетамид) с КЧ 8 и 9, соответственно, хелатно координированы только две молекулы органического лиганда, так как присоединение большего количества молекул лиганда стерически затруднено [116]. Координационную сферу ионов лантанидов дополняют молекулы воды, метанола или нитрат-аниона (рис. 9б).

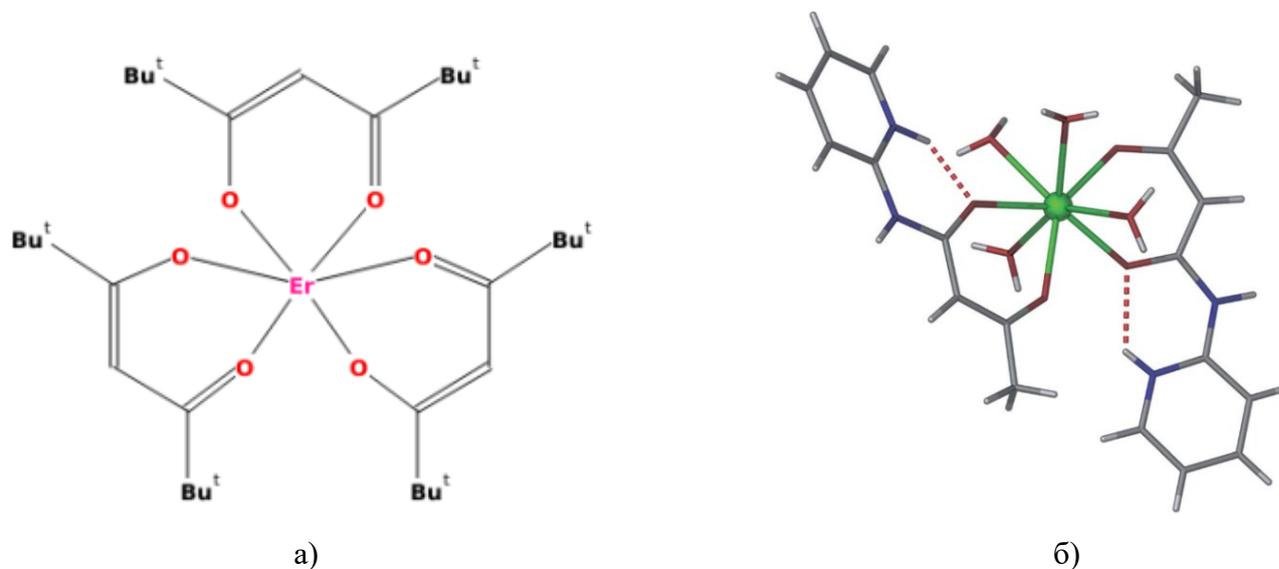


Рисунок 9. Строение комплекса трис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-2,5-дионато)эробия [111] (а) и катиона $[Ln(paaH)_2(H_2O)_4]^{3+}$ [116] (б).

Наличие молекул растворителя в координационной сфере иона металла может влиять на физические свойства. Так, например, молекулы воды способны тушить люминесценцию соединения. Для предотвращения данного влияния при синтезе комплексов можно использовать дополнительно разные органические лиганды, тем самым получая разнолигандные соединения Ln(III). В работе [117] тетрадентатный терпиридин-карбоксилатный лиганд в сочетании с двумя молекулами трифторацетилацетоната использовались для получения комплексов тербия. По данным РСА в окружении центрального атома находятся восемь донорных атомов: три атома азота и пять атомов кислорода (рис. 10а). Аналогичный подход применялся в работах [118–127], в которых описаны моноядерные соединения лантанидов с КЧ 8, образованное за счет хелатной координации трех молекул β-дикетонатов и одной/двух молекул азот- или фосфорсодержащих лигандов.

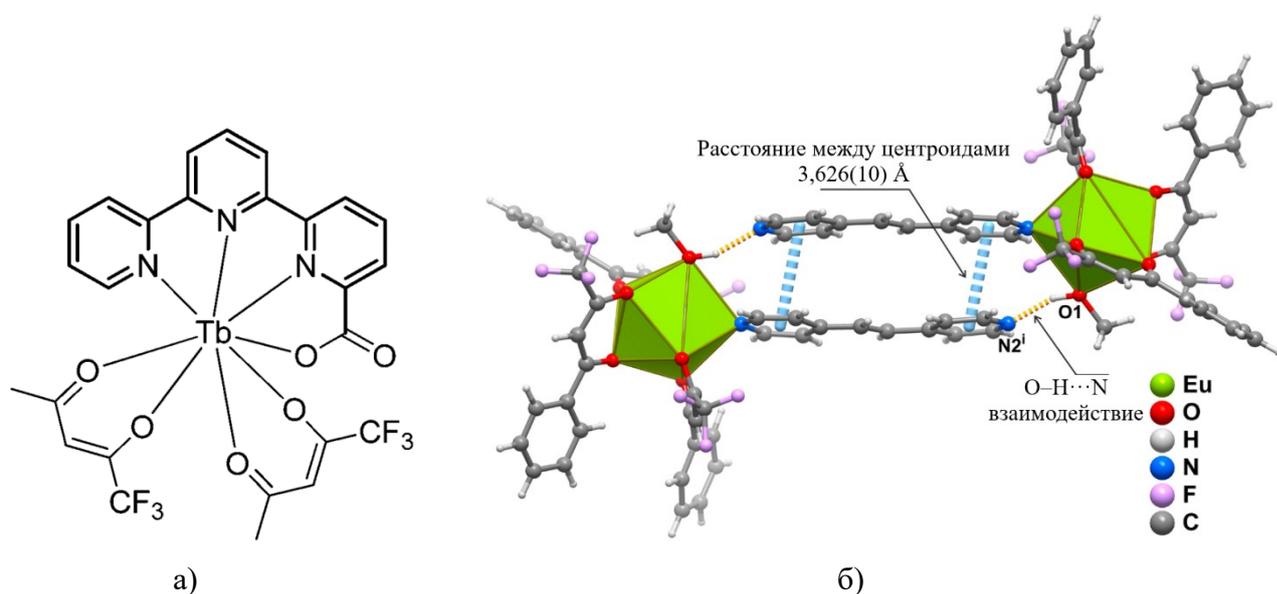


Рисунок 10. Комплексное соединение тербия с терпиридин-карбоксилатным лигандом [117] (а) и супрамолекулярный димер в кристаллической структуре комплекса европия с 1,2-бис(4-пиридил)этиленом [128] (б).

Однако даже наличие в системе $[\text{Ln}(\beta\text{-дикетонат})_3\text{L}_x]$ дополнительного лиганда L не всегда приводит к полному заполнению координационного окружения Ln-ионов. Такая ситуация наблюдается в работе R.L. Longo с соавторами, которые получили β-дикетонатный комплекс европия с фотоактивным азотсодержащим гетероциклическим лигандом – 1,2-бис(4-пиридил)этиленом [128]. РСА показал бидентатно-циклическую координацию β-дикетоната, 4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандиона, наряду с монодентатной координацией дополнительного лиганда атомом азота и одной молекулы метанола. Общее координационное окружение $\{\text{EuNO}_7\}$ можно представить как сильно искаженную квадратную антипризму. Для данной системы координированная молекула метанола вместе с азотсодержащим линкером

играют важную роль в кристаллической упаковке комплекса европия. Как показано на рисунке 10б, образование водородной связи между ОН-группой метанола и азотом некоординированного пиридина соседней молекулы комплекса, а также $\pi \cdots \pi$ -взаимодействие между соседними пиридинами приводит к образованию супрамолекулярного димера.

Иногда при синтезе координационных соединений, помимо основного продукта, кристаллизуются в небольшом количестве побочные продукты реакции, у которых можно обнаружить интересные структурные особенности. В 2004 г. S. Faulkner с соавторами получили соединения редкоземельных металлов с дибензоилметан анионами (dbm) и борсодержащими лигандами с общей формулой $[\text{LnL}(\text{dbm})_2]$ [129]. При кристаллизации комплекса неодаима $[\text{Nd}(\text{L}^1)(\text{dbm})_2]$, где L^1 – трис[3-(2-пиридил)пиразол-1-ил]гидроборат, образовались несколько кристаллов побочного продукта – катионно-анионного комплекса $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2][\text{Nd}(\text{dbm})_4]$ (рис. 11а). Ион неодаима в катионной части комплекса имеет почти икосаэдрическую геометрию (КЧ 12), возникающую в результате хелатной координации пиридил-пиразольных фрагментов от двух гексадентатных лигандов L^1 . Структура аниона $[\text{Nd}(\text{dbm})_4]$ необычна тем, что координационный полиэдр имеет квадратную призматическую геометрию с почти идеальным кубическим расположением восьми донорных атомов кислорода вокруг Nd (рис. 11б).

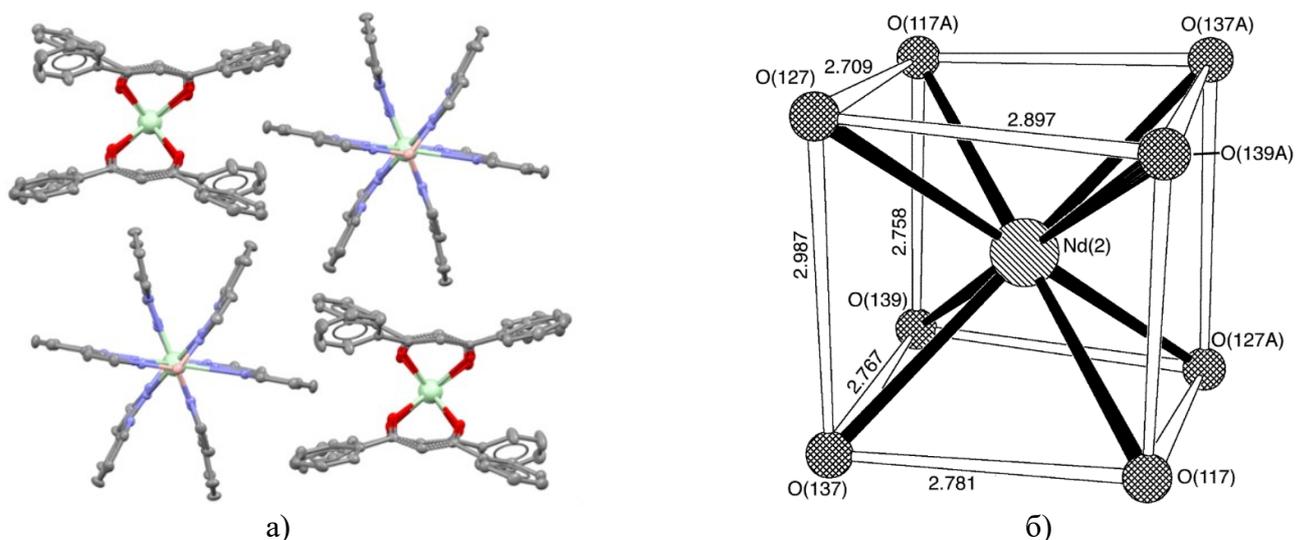


Рисунок 11. Кристаллическая упаковка в комплексе $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2][\text{Nd}(\text{dbm})_4]$ (а) и координационный полиэдр в виде квадратной призмы (б) [129]. Атомы водорода не показаны.

1.2.2. Строение полиядерных соединений Ln(III) с β -дикетонатами

Присутствие в системе нескольких донорных атомов от β -дикетоната и дополнительного лиганда приводит к образованию полиядерных соединений. К примеру, в 2013 г. получены биядерные соединения европия и самария с общей формулой $[\text{Ln}_2(\text{ВТР})_3\text{L}_2]$, где ВТР – 1,3-бис(4,4,4-трифтор-1,3-диоксобутил)фенил, а L – азотсодержащие гетероциклы (2,2'-бипиридин или 1,10-фенантролин) [130]. Геометрия иона лантанида в комплексе можно быть описана как

искаженная квадратная антипризма – в окружении центрального атома находятся шесть атомов кислорода от трех молекул ВТР и два атома азота гетероцикла. Ввиду того, что ВТР содержит две β-дикетонатные группы, наблюдается бидентатно-мостиковая координация с образованием димерного соединения (рис. 12а). Производные β-дикетоната выполняют также мостиковую функцию в работах [131–133], что приводит к формированию биядерных соединений. Обратная ситуация наблюдается в работе [134], где в качестве мостикового лиганда выступает 2,2'-бипиримидин (bpm). Координационное окружение центрального атома в комплексах состава $[Ln_2(tmhd)_6(bpm)]$, где tmhd – 2,2',6,6'-тетраметил-2,4-гептандион, состоит из шести атомов кислорода трех молекул β-дикетоната и двух атомов азота bpm (рис. 12б). Азотсодержащие гетероциклы также выступают в качестве мостиковых лигандов, образуя биядерные соединения, в работах [135–139].

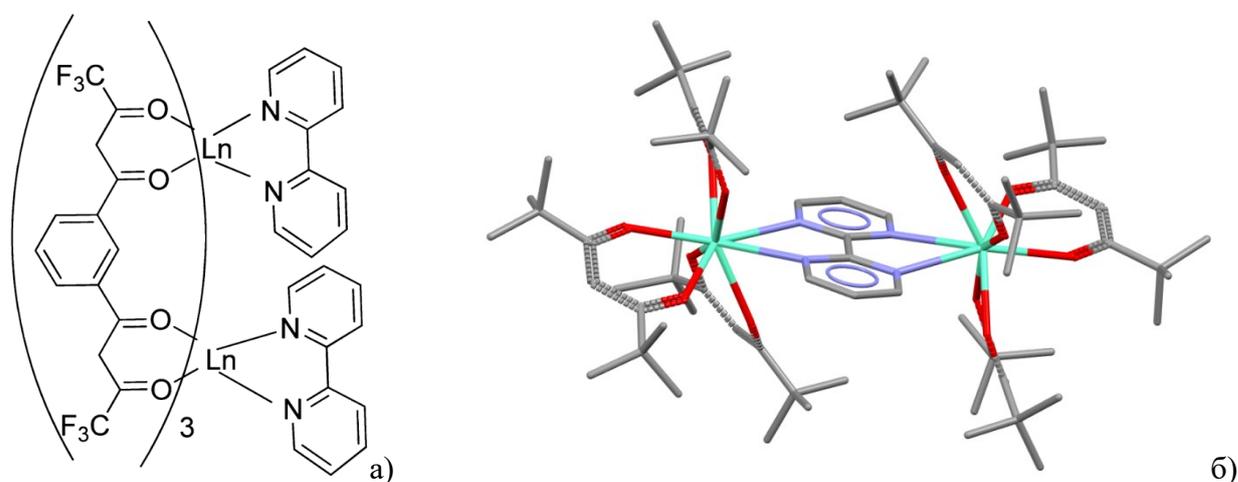


Рисунок 12. Строение комплексов $[Ln_2(VTP)_3(bpy)_2]$ [130] (а) и $[Ln_2(tmhd)_6(bpm)]$ [134] (б).

Мостиковую функцию производное β-дикетоната также демонстрирует в работе [140]. Однако между двумя ионами редкоземельного металла расположены катионы калия, тем самым образуя соединение в виде сэндвича (рис. 13а). К каждому лантанид-иону координируются восемь атомов кислорода от четырех молекул 1,3-дифенил-1,3-пропандионата (dbm). Эти атомы находятся в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Два dbm-аниона соединяют каждый лантанид с ионом калия через атомы кислорода, тем самым обеспечивая электронейтральность комплекса. В свою очередь в окружении иона калия находятся четыре атома кислорода от четырех молекул dbm и кислород молекулы 1,4-диоксана, образуя квадратную пирамиду. Интересным примером полиядерных соединений является серия изоморфных нооядерных комплексов с бензоилацетоном [141]. Этот лиганд проявляет как хелатный, так и мостиковый способ координации. Металлический остов нооядерного аниона можно рассматривать как две квадратные пирамиды, повернутые друг к другу под углом 45° и связанные через общий апикальный ион металла, при этом вся конструкция напоминает

песочные часы (рис. 13б). В окружении девяти металлов находятся шестнадцать молекул бензоилацетона.

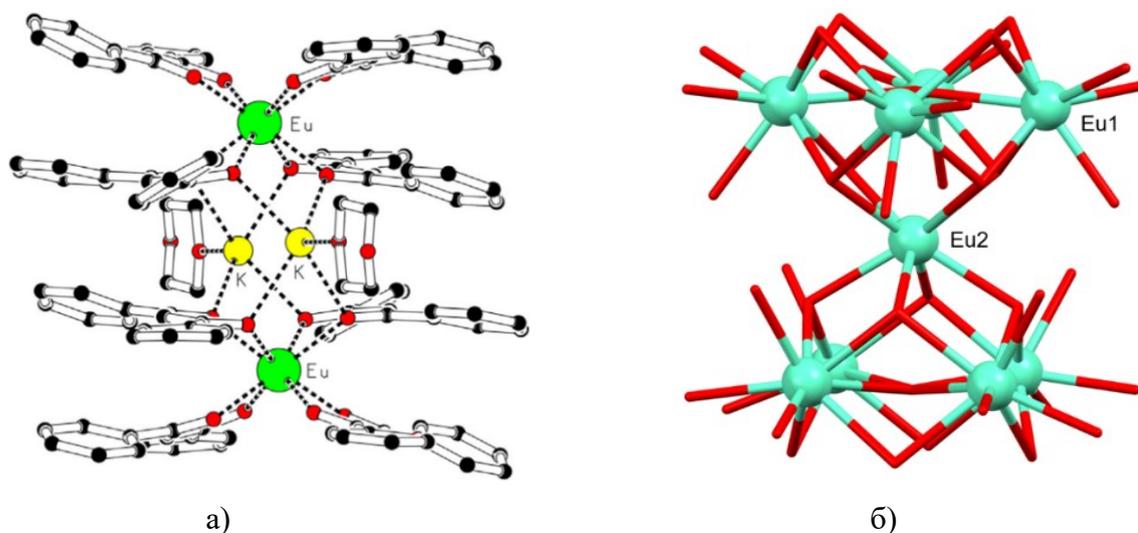


Рисунок 13. Структура биядерного соединения европия (атомы водорода не показаны) [140] (а) и металлический остов нонаядерного комплекса европия [141] (б).

В литературе можно также встретить примеры полимерных соединений Ln^{3+} с производными β -дикетоната. В 2007 г. А. Fratini и Sh. Swavey получили разнолигандный комплекс европия с гексафторацетилацетонатом (hfa) и бипиримидином (bpm) состава $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpm})]$ [142]. РСА показал, что данное соединение является полимерной цепочкой (рис. 14), где в окружении центрального иона металла находятся шесть атомов кислорода и четыре атома азота, при этом мостиковую функцию выполняет азотсодержащий гетероцикл. Формирование полимерных цепочек также наблюдается в работах [143–145].

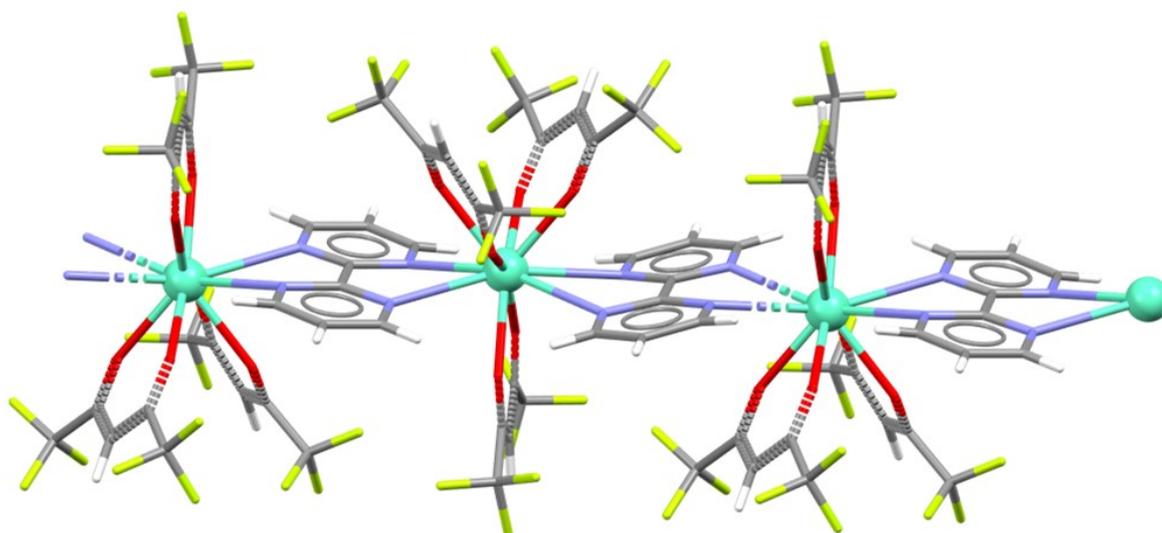


Рисунок 14. Фрагмент полимерной цепи в $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpm})]_n$ [142].

1.3. Координационные соединения Ln(III) с производными енаминона

Енаминоны представляют собой органические соединения с неароматическим звеном $R_2N-C(H)=C(H)-C(H)=O$. Карбонильный и енаминовый $R_2N-C(H)=CH_2$ фрагменты образуют сопряженную систему, допускающую образование внутримолекулярной водородной связи. Как известно, карбонильная группа перетягивает на себя электронную плотность, а аминогруппа отдает ее, таким образом, енаминон содержит два электрофильных и три нуклеофильных фрагмента. По этой причине енаминоны являются универсальными прекурсорами для органического синтеза. В литературе имеется ряд обзоров, посвященных получению гетероциклов на основе енаминонов [11–20]. Производные енаминона привлекательны не только как промежуточный продукт в органическом синтезе, но также своими свойствами, такими как биологическая активность [23–28] и флуоресценция [21,146]. Помимо этого, интенсивно исследуются и координационные способности енаминонов. В ряде работ описаны синтез и строение комплексов переходных d-металлов с енаминонами, где показана в основном хелатная координация атомами азота и кислорода фрагмента $N-C(H)=C(H)-C(H)=O$ [147–154].

На текущий момент известно не так много примеров координационных соединений Ln(III) с производными енаминона. Одним из самых простых можно считать комплекс иттербия с ацетилацетонатом и 4-амино-3-пентен-2-оном (рис. 15а). В окружении центрального иона металла находятся семь атомов кислорода, шесть из которых относятся к β -дикетонату. Производное енаминона в данном соединении координируется монодентатно, а координационный полиэдр вокруг иттербия можно описать как одношапочная тригональная призма [29]. Хелатная координация фрагмента енаминона наблюдается в комплексе церия с 2,2-диметил-5-N-(2-метоксиэтилимино)-3-гексаноном (рис. 15б). Это моноядерное соединение состава $[CeL_3]$, где ион церия находится в окружении восьми гетероатомов, где два аниона выступают в роли тридентатных лигандов, а третий является бидентатным и имеет некоординированный эфирный заместитель [30]. При этом атомы вокруг церия образуют двухшапочную тригонально призматическую геометрию.

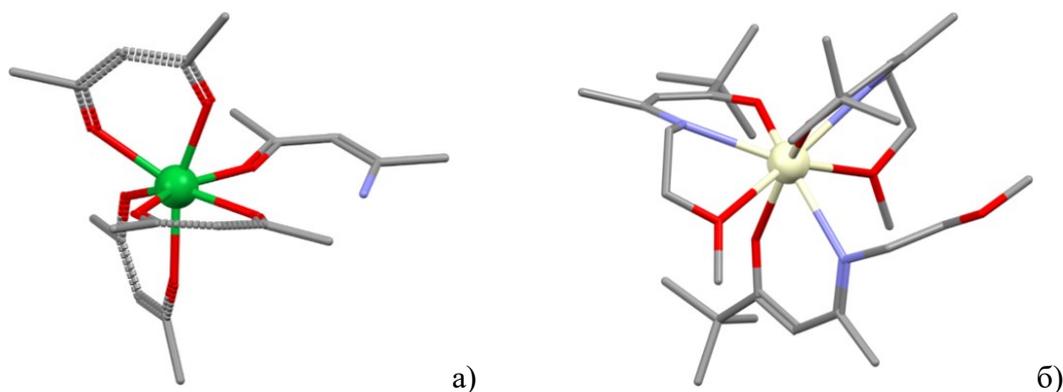


Рисунок 15. Моноядерные комплексы иттербия [29] (а) и церия [30] (б). Атомы водорода не показаны.

Чаще всего при синтезе координационных соединений лантанидов в качестве исходных реагентов используют нитраты или трифлаты РЗЭ. Анионы этих солей проявляют бидентатно-циклическую координацию, тем самым заполняя большую часть координационного окружения центрального атома [31–33]. D. Hu, например, описал синтез и строение комплексов гадолиния и празеодима с 3-(диметиламино)-1-(2-пиридил)пропен-1-оном, полученных при взаимодействии этанольных растворов лиганда и нитратов Ln(III) [31,32]. В результате хелатной координации трех нитрато-групп и двух молекул лиганда КЧ ионов металлов равно десяти (координационный полиэдр – двухшапочная квадратная антипризма). При этом органический лиганд координируется атомом азота пиридинового цикла и атомом кислорода енаминового фрагмента (рис. 16). Используя перхлораты лантанидов(III) вместо нитратов с указанным выше лигандом, H. Dong с соавторами получили моноядерные катионные комплексы $[Tb(L)_4](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $[Eu(L)_2(H_2O)_5](ClO_4)_3$, где перхлораты выступают в качестве внешнесферного противоиона [34]. Органический лиганд координируется так же, как и в случае комплексов нитратов гадолиния и празеодима. Координационное число иона тербия и европия равно восьми и девяти соответственно.

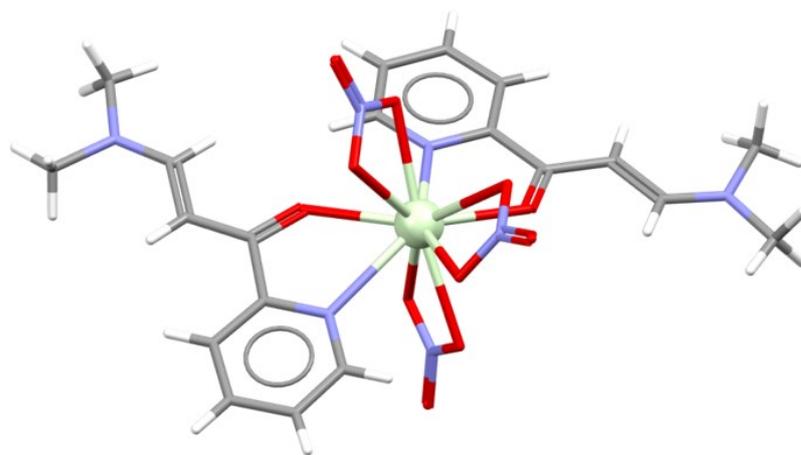


Рисунок 16. Строение комплекса нитрата празеодима с 3-(диметиламино)-1-(2-пиридил)пропен-1-оном [32].

Наличие нескольких донорных атомов в органических лигандах, приводящее к бидентатно-мостиковой координации, способствует образованию как минимум биядерных, а чаще полиядерных соединений. Так, например, в работах [35,36] изучалась реакционная способность комплекса лютеция (рис. 17) по замещению тетрагидрофурана и триметилсилильной группы на другие органические молекулы, такие как пивалонитрил, 2,6-диизопропиланилин, N,N'-диизопропилкарбодиимид и др. В качестве енаминона было выбрано производное 2,6-диамино-2,5-гептадиен-4-она, которое демонстрирует бидентатно-циклическую координацию атомами азота и кислорода енаминового фрагмента. Кроме того,

атом кислорода выступает в качестве мостикового, тем самым объединяя два иона лютетия в биядерное соединение (рис. 17).

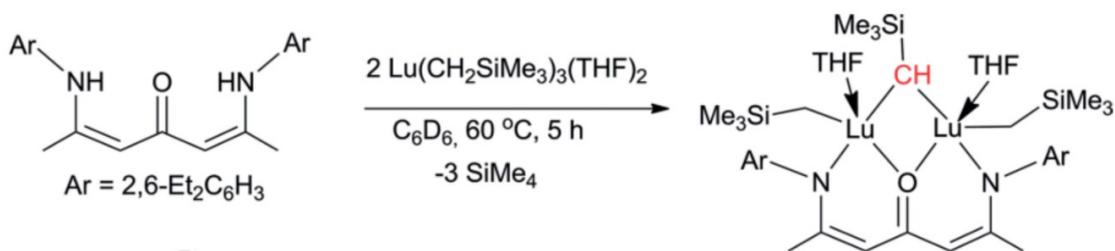


Рисунок 17. Схема синтеза и структурная формула биядерного комплекса лютетия с производным 2,6-диамино-2,5-гептадиен-4-она [36].

Биядерное соединение также было получено при взаимодействии трис(бис[триметилсилил]амида)неодима с бис-5,5'-(1,3-пропандиилдиимино)-2,2-диметил-4-гексен-3-оном (рис. 18а). Это органическое соединение с двумя енаминовыми фрагментами полностью замещает бис(триметилсилил)амидные группы. Интересно, что каждая из трех молекул енаминона проявляет разные способы координации к ионам неодима: первая выступает в качестве тетрадентатного лиганда, все имеющиеся в составе донорные атомы азота и кислорода координируются к одному иону Nd2 (рис. 18б). Вторая молекула является мостиком между двумя центральными атомами – одна енаминовая группа хелатно координируется к Nd1, а вторая – к Nd2, при этом атом кислорода O6 также координируется и к Nd1. Третья молекула, как и первая, является тетрадентатным лигандом для Nd1, однако атом кислорода O2 дополнительно координируется ко второму атому неодима. Оба атома неодима имеют координационное число равное семи, а полиэдры вокруг центральных атомов можно описать как одношапочные тригональные призмы [37]. Стоит отметить, что комплекс самария, полученный при тех же условиях, является мооядерным, в окружении иона металла находится одна молекула енаминона, координированная тетрадентатно, и один анион бис(триметилсилил)амида (рис. 18в). Таким образом, координационный полиэдр является искаженной квадратной пирамидой (КЧ 5).

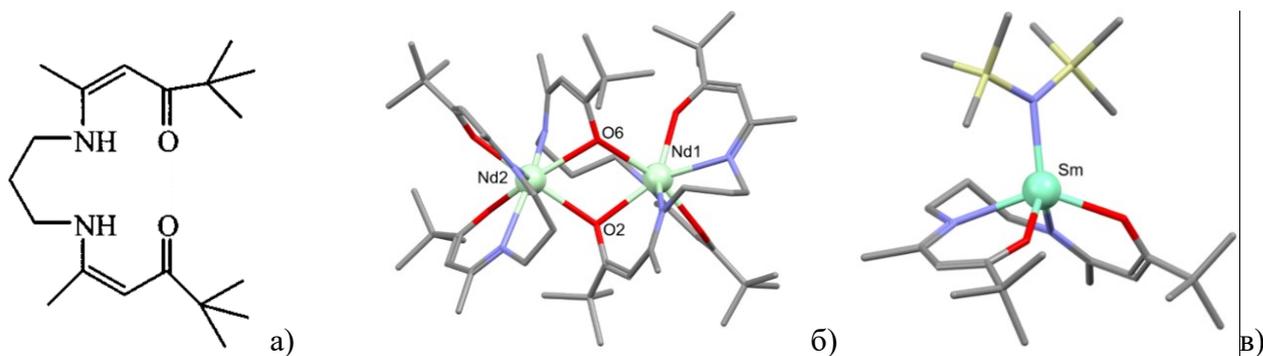


Рисунок 18. Формула бис-5,5'-(1,3-пропандиилдиимино)-2,2-диметил-4-гексен-3-она (а), комплекс неодима (б) и самария на его основе (в) [37]. Атомы водорода не показаны.

Примером полиядерной структуры может служить комплекс лантана с 4,4'-(циклогексан-1,2-диенамино)биспент-3-ен-2-оном [155]. В молекуле лиганда присутствуют два енаминовых фрагмента, но в координации участвуют только атомы кислорода, которые координируются к двум соседним ионам лантана, связывая их в зигзагообразную полимерную цепочку (рис. 19). Координационная сфера каждого иона металла состоит из десяти атомов кислорода: трех атомов кислорода от трех молекул лиганда, шести – от трех нитрат-анионов и еще одного атома кислорода, принадлежащего координированной молекуле воды.

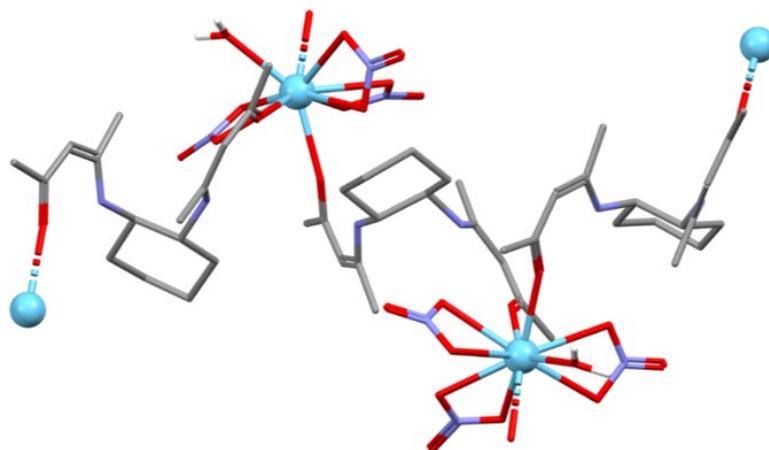


Рисунок 19. Структура комплекса лантана с 4,4'-(циклогексан-1,2-диенамино)биспент-3-ен-2-оном [155]. Атомы водорода не показаны.

В работе [38] описывается синтез координационных соединений лантанид-ионов с гибким лигандом H_2L , полученным в результате реакции конденсации между 1,10-(2,6-пиридил)бис-1,3-бутандиона и 2-аминофенолом. Интересно, что в комплексообразовании принимает участие как полностью депротонированная форма лиганда L^{2-} , так и форма HL^- (рис. 20а). Чередование двух форм лиганда с мостиковой координацией приводит к образованию восьмиядерных катионных комплексов состава $[Ln_8(HL)_4L_4(OH)_6(H_2O)_2(асас)_2](ClO_4)_4 \cdot 2CH_3OH \cdot 12H_2O$, где $Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy$ и Ho (рис. 20б). Лиганд H_2L содержит два енаминовых фрагмента, которые координируются к одному лантанид-иону только атомом кислорода (рис. 20а), при этом форма HL^- выступает в качестве мостика для двух соседних ионов металла, а форма L^{2-} связывает между собой четыре иона металла. Два аниона ацетилацетоната (асас) хелатно координируются к ионам Gd_4 и Gd_5 . Шесть ионов металла связаны между собой кислородами гидроксо-групп или молекул воды (рис. 20б), а оставшиеся два иона гадолиния (Gd_1 и Gd_8) расположены выше и ниже полиэдра и связаны с другими ионами с помощью лигандов L^{2-} . Координационная сфера ионов Gd_2, Gd_3, Gd_6 и Gd_7 состоит из девяти атомов (восемь атомов кислорода и один атом азота), в окружении остальных ионов находятся восемь атомов, при этом вокруг Gd_4 и Gd_5 находятся только атомы кислорода, а вокруг Gd_1 и Gd_8 – шесть атомов кислорода и два

атома азота. В итоге полиэдр, состоящий из шести атомов гадолиния и восьми атомов кислорода можно описать как искаженный двухшапочный двойной кубан с общей гранью.

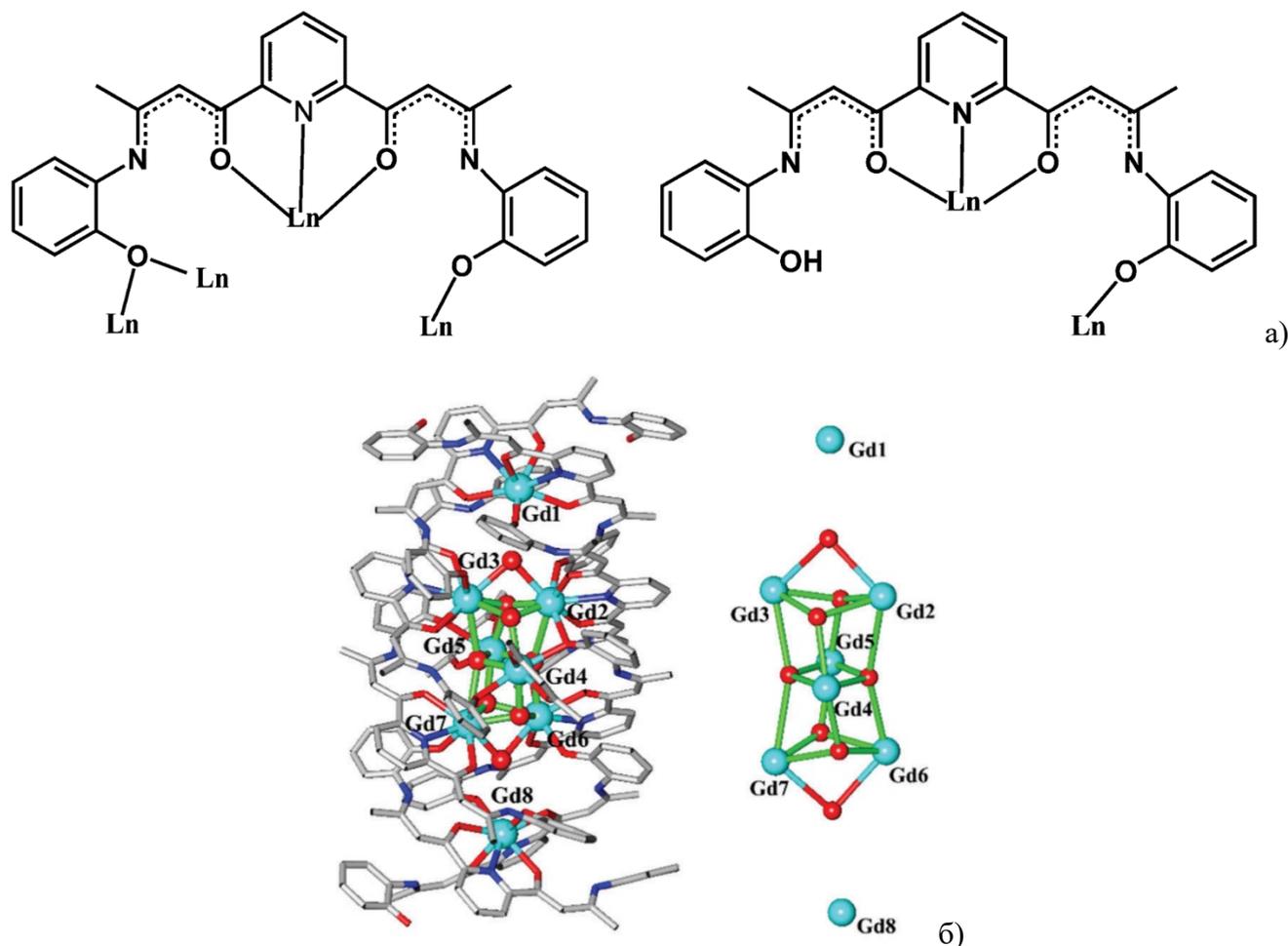


Рисунок 20. Способы координации анионов L^{2-} (слева) и HL^{-} (справа) (а); строение восьмиядерного комплекса гадолиния (б) [38]. Атомы водорода не показаны.

1.4. Координационные соединения $Ln(III)$ с производными β -енаминдиона

Среди большого количества структур комплексов $Ln(III)$, задепонированных в КБСД, можно найти только один пример координационного соединения с лигандом, содержащим β -енаминдионовый фрагмент. Это комплекс неодима, полученный в 1995 году, где в качестве лиганда использовалось органическое соединение H_3dha_3tren (рис. 21а), полученное в результате реакции конденсации трис(2-аминоэтил)амин (tren) с дегидроацетовой кислотой (dha) [39]. На рис. 21б показана структура полимерного комплекса $[Nd(H_3dha_3tren)(NO_3)_3]_n$, где в качестве звена выступают два атома неодима, связанные между собой четырьмя мостиковыми нитрато-группами. Расстояние Nd-Nd составляет 4,06 Å, в окружении центральных ионов находятся девять атомов кислорода, образуя одношапочную квадратную антипризму. Мостиковую функцию между биядерными центрами выполняет лиганд H_3dha_3tren , при этом координация осуществляется атомами кислорода пиран-2,4-дионовых фрагментов. В результате

образуется трехмерная полимерная структура. Атом азота β -енаминдионного фрагмента остается протонированным и не участвует в координации.

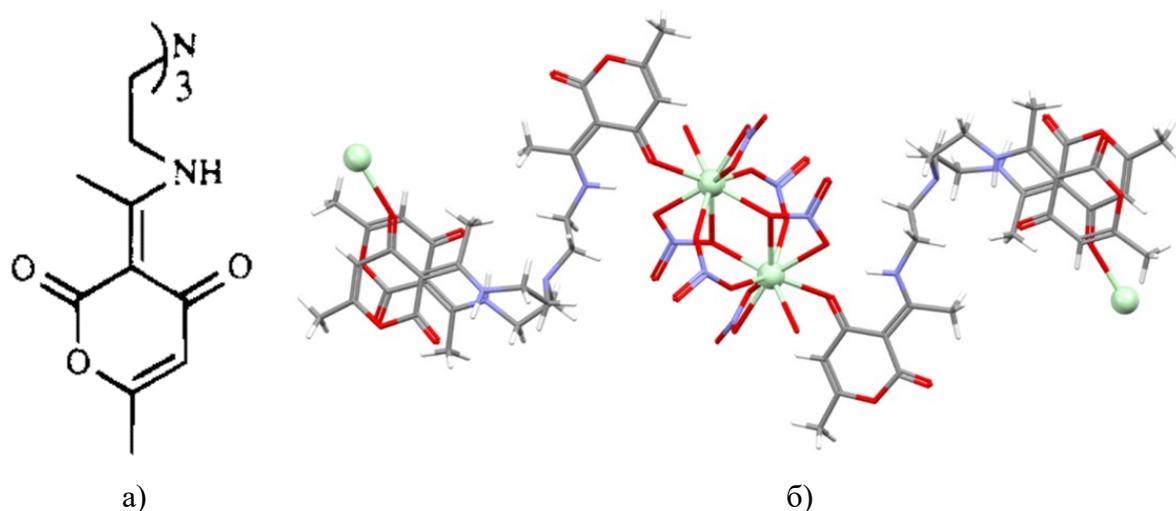


Рисунок 21. Органический лиганд H_3dha_3tren (а) и комплекс неодима на его основе (б) [39].

1.5. Люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов(III) с производными β -дикетоната и β -енаминдиона

Северное сияние, свечение некоторых насекомых и минералов известны с очень давних времен и являются природными явлениями люминесценции, которую ученые систематически начали изучать только с конца XIX века. Процесс люминесценции можно описать, как нетепловое излучение вещества, при котором система теряет энергию, вследствие чего необходимо подводить ее извне для компенсации потерь. В основном люминесценцию классифицируют по типу внешнего источника энергии:

- биолюминесценция – способность живых организмов светиться;
- электролюминесценция возникает при пропускании электрического тока через определенные типы люминофоров;
- триболлюминесценция возникает при механическом воздействии на люминофоры (растирание, раздавливание, раскалывание и т.д.);
- термоллюминесценция возникает в процессе нагревания или охлаждения вещества;
- фотоллюминесценция – процесс, при котором система получает энергию, поглощая инфракрасный, видимый или ультрафиолетовый свет.

Последний тип люминесценции наиболее часто изучается для новых органических лигандов и координационных соединений на их основе.

При поглощении энергии молекула из основного состояния (S_0) переходит в возбужденное (S_1 , S_2 и т.д.). При столкновении возбужденной молекулы с молекулами среды

происходит потеря колебательной энергии, в результате чего наблюдается быстрая безызлучательная релаксация на нижний колебательный уровень состояния S_1 (внутренняя конверсия) или переход из синглетного состояния S_1 в триплетное T_1 (интеркомбинационная конверсия). Возвращение в основное состояние S_0 может осуществляться как безызлучательно, так и с испусканием фотона люминесценции. Если переход происходит между уровнями с одинаковой мультиплетностью ($S_1 \rightarrow S_0$), то возникает флуоресценция, а между уровнями различной мультиплетности ($T_1 \rightarrow S_0$) – фосфоресценция. Для первого типа люминесценции характерны короткие времена жизни возбужденных состояний (наносекунды), для второго – от микросекунд до секунд. Таким образом, при фотолюминесценции поглощаемая световая энергия преобразуется в энергию люминесцентного излучения, при этом наблюдается испускание квантов света с длиной волны большей длины волны поглощенного света [156]. Описанные переходы между электронными состояниями наглядно представляют в виде диаграммы Яблонского (рис. 22), а для полной характеристики люминесцентных свойств нового соединения необходимы данные по спектрам поглощения, возбуждения и эмиссии (излучения), а также квантовым выходам и временам жизни возбужденных состояний. Квантовый выход определяется как отношение количества испускаемых фотонов к поглощенным, а время жизни возбужденных состояний (время жизни люминесценции) описывает время, при котором интенсивность эмиссии уменьшается в e раз.

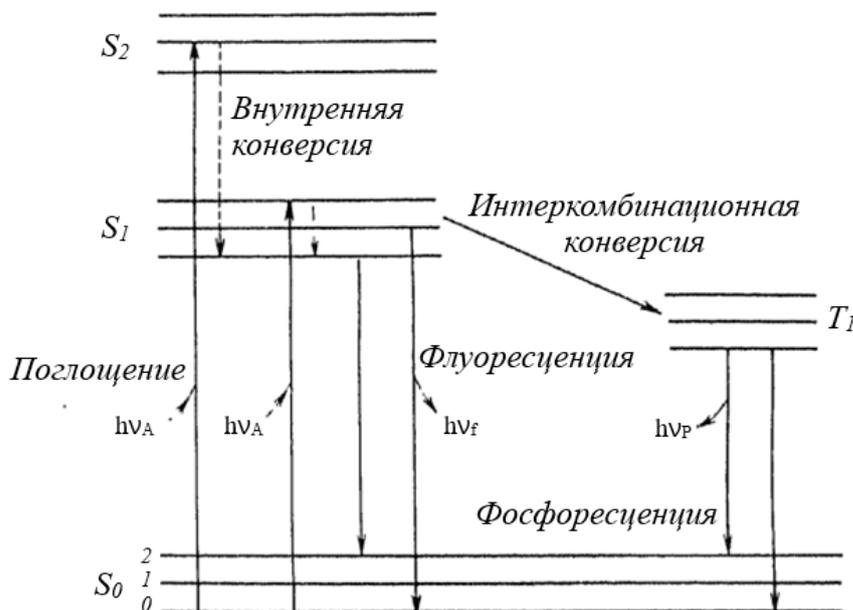


Рисунок 22. Диаграмма Яблонского – электронные состояния и переходы между ними, типичные для органических молекул [156].

Представленный на рисунке 22 механизм фотолюминесценции характерен для большинства органических молекул – люминофоров, излучение которых чаще всего

наблюдается в сине-зеленой области видимого спектра, а также в ультрафиолете. При исследовании люминесцентных свойств разнолигандных комплексов с общей формулой $[Ln_2(BTP)_3L_2]$, где BTP – 1,3-бис(4,4,4-трифтор-1,3-диоксобутил)фенил, L – 1,10-фенантролин или 2,2'-бипирилин, было установлено, что для β -дикетонатного лиганда эмиссия проявляется в синей области в виде уширенной полосы (рис. 23) [130].

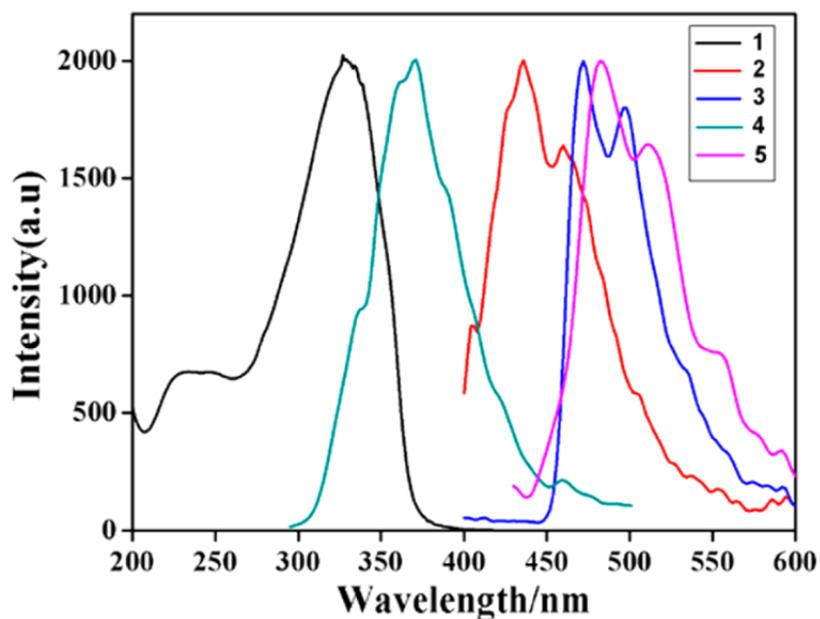


Рисунок 23. Спектры поглощения (1) и эмиссии (2) 1,3-бис(4,4,4-трифтор-1,3-диоксобутил)фенила (BTP), фосфоресценции $[Gd_2(BTP)_3(H_2O)_4]$ (3), эмиссии бипиридина (4) и фосфоресценции $[Gd(bpy)_2(NO_3)_3]$ (5), представленные в работе [130].

Введение различных заместителей в состав органических лигандов может привести к существенным изменениям люминесцентных параметров. В работе [21] при введении брома в *пара*-положение бензольного кольца енаминонового производного наблюдается изменение цвета излучения, а также увеличение квантового выхода (рис. 24а). Аналогичная зависимость при введении брома наблюдалась и в работе [146]. Более ярко выраженное изменение цвета эмиссии наблюдалось в работе [157], посвященной синтезу борорганических соединений на основе енаминонового производного (рис. 24б). В результате варьирования заместителей от простых (метокси-, циано-, гидроксид-) до более объемных (циклогексан, фенил-, нафталин) цвет люминесценции менялся от синего к оранжевому (рис. 24б). Квантовый выход при этом менялся в пределах 10–90%. Влияние заместителей на люминесцентные свойства борорганических производных енаминона также исследовались в работах [158–160].

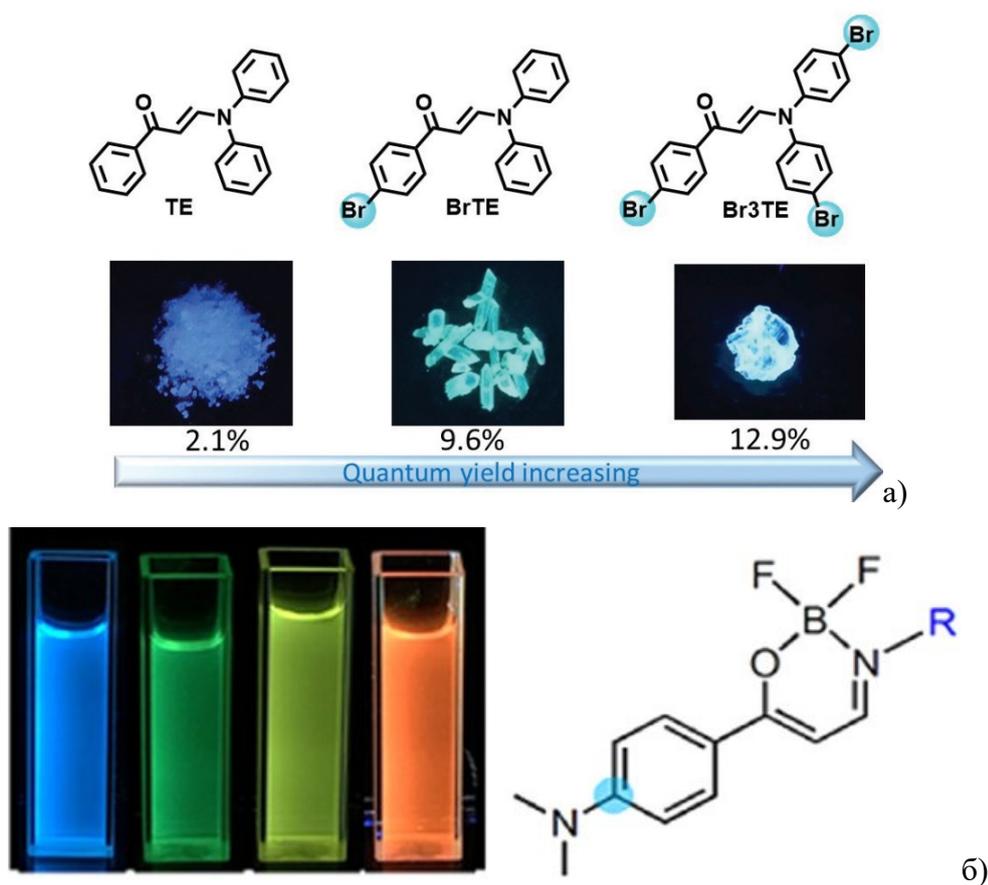
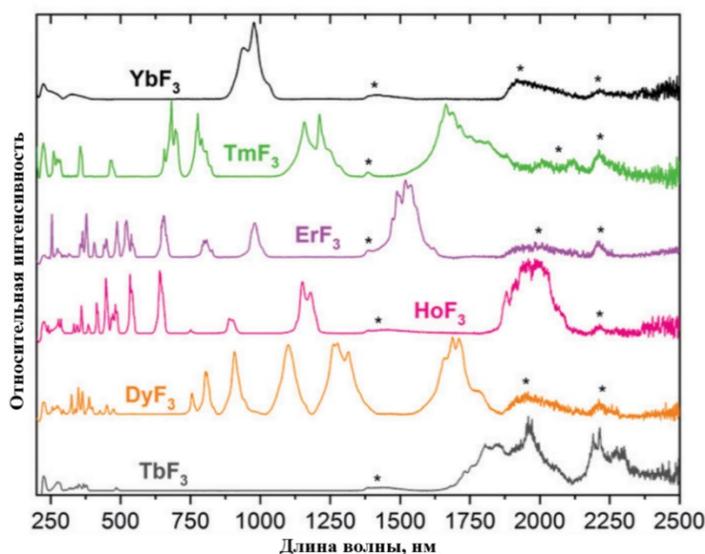
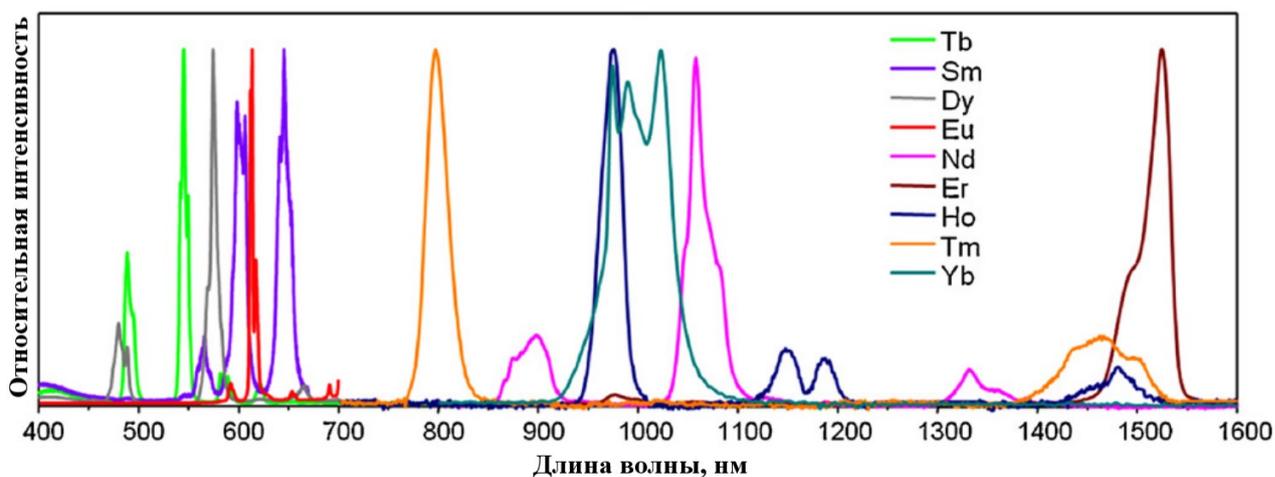


Рисунок 24. Изменение цвета излучения и квантового выхода при введении брома в состав производного енаминона [21] (а); структурная формула борорганического соединения с различными заместителями R и изменение цвета эмиссии в зависимости от R [157] (б).

Электронная оболочка ионов редкоземельных элементов содержит $4f$ -орбитали, которые экранированы внешними $5s$ - и $5p$ -орбиталями. Экранирование значительно влияет на спектроскопические характеристики ионов лантанидов, при этом перекрывание орбиталей РЗЭ и лигандов минимально. Изменения в координационном окружении центрального атома практически не воздействуют на f -электроны, а расщепление в кристаллическом поле лигандов минимально (порядка 100 см^{-1}) в отличие от переходных d -металлов. В результате спектры поглощения и испускания Ln^{3+} состоят из узких полос, а координация лигандов может влиять только на тонкую структуру, не меняя при этом положение самой полосы. Люминесценция лантанид-ионов может наблюдаться в ближней ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра электромагнитного излучения, при этом для каждого иона характерен свой спектр поглощения (рис. 25а) и излучения (рис. 25б).



а)



б)

Рисунок 25. Характерные спектры поглощения (знаком «*» отмечены полосы, соответствующие поглощению воды и кварца) (а) [161] и эмиссии (б) [162] для соединений лантанидов(III).

Большинство лантанид-ионов поглощают электромагнитное излучение в видимой области спектра, при этом происходит переход из основного электронного состояния в возбужденное. Каждой электронной конфигурации соответствует определенный энергетический уровень, который принято обозначать в виде термина $^{2S+1}L_J$, где L является квантовым числом орбитального углового момента, $(2S + 1)$ указывает мультиплетность термина (S – квантовое число полного спина электронов), а J является квантовым числом полного углового момента. Многочисленные электронные переходы между энергетическими уровнями формируют спектры поглощения и излучения. На рисунке 26 приведены характерные для ионов лантанидов(III) энергетические уровни.

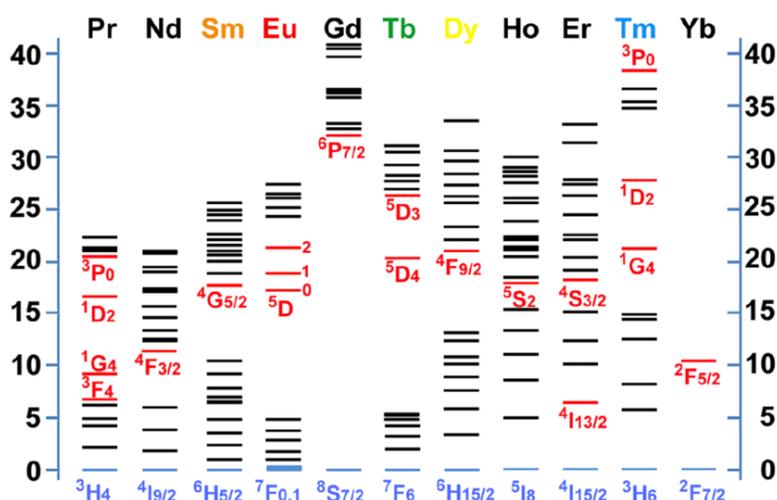


Рисунок 26. Энергетическая диаграмма ионов лантанидов (значения уровней энергии * 1000 cm^{-1}) [163]. Красными линиями обозначены типичные уровни энергии, приводящие к люминесценции, синими линиями – основные электронные состояния.

Электронные переходы могут быть вызваны дипольной или квадрупольной составляющей электрического или магнитного излучения. Для centrosymmetric соединений (имеющих центр инверсии) действуют определенные правила отбора для электронных переходов, а именно запрещены переходы с одинаковой четностью (правило Лапорта). Это правило распространяется на переходы электронного диполя (ЭД), таким образом, $f-f$ переходы запрещены. Под влиянием поля лигандов в нецентросимметричных системах происходит смешение электронных состояний противоположной четности ($4f$ и $5d$, а также орбиталей лигандов), что приводит к частичному снятию запрета на $f-f$ переходы. Такие переходы называются вынужденными ЭД переходами [164]. Некоторые вынужденные ЭД переходы чувствительны к изменениям в координационном окружении Ln^{3+} . Такие переходы называются гиперчувствительными и обычно более интенсивны для ионов лантанидов, находящихся в окружении различных лигандов, чем для ионов в окружении только молекул воды [165]. Краткая информация об основных переходах для ионов европия(III) и тербия (III) представлена в таблице 1. Так, например, Nieuwpoort и Blasse в 1966 году заметили, что переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ для Eu^{3+} появляется всякий раз, когда у координационного узла наблюдается группа симметрии C_{nv} , C_n или C_s [166]. Данный факт хорошо иллюстрируется получением дипиколинатных (DPA) соединений европия(III), в которых переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ проявляется только для промежуточных низкосимметричных комплексов $[\text{Eu}(\text{DPA})]^+$ и $[\text{Eu}(\text{DPA})_2]^-$ и не проявляется в высокосимметричных $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ и $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ с группой симметрии D_{3h} [167], [168]. В большинстве случаев переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ очень слаб даже для комплексов европия(III) с симметрией C_{nv} , C_n или C_s . Тем не менее этот переход высоко интенсивен для β -дикетонатного комплекса $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (dbm – дибензоилметанат-анион), где центральный атом находится

в позиции с симметрией C_3 [169]. Магнитные дипольные (МД) переходы являются разрешенными, однако обычно они малоинтенсивные и не проявляются в спектрах. В случае лантанидов МД переходы имеют интенсивность того же порядка, что и вынужденные ЭД переходы, и отчетливо видны в спектрах люминесценции. Квадрупольные переходы, как и МД, являются разрешенными по четности, но их интенсивность намного меньше, поэтому они практически не идентифицируются в спектрах [170].

Таблица 1. Основные типы электронных переходов для ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} [171,172].

J	Область, нм	Относительная интенсивность	Комментарий
Особенности переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ иона Eu^{3+}			
0(эд)	570–585	от очень слабой до сильной	наблюдается для симметрии C_n , C_{nv} и C_s .
1(мд)	585–600	сильная	в большей степени интенсивность не зависит от окружения
2(эд)	610–630	от слабой до очень сильной	гиперчувствительный; отсутствует если ион находится в центре инверсии
3(эд)	640–660	слабая	запрещенный
4(эд)	680–710	от умеренной до сильной	интенсивность зависит от окружения
5(эд)	740–770	очень слабая	запрещенный
6(эд)	810–840	от очень слабой до умеренной	редко наблюдается
Особенности переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ иона Tb^{3+}			
6	480–505	от умеренной до сильной	зависит от окружения
5	535–555	сильная	хорошо детектируется
4	580–600	от умеренной до сильной	зависит от окружения
3	615–625	умеренная	
2	640–655	слабая	зависит от окружения

Как уже отмечалось ранее, координационные соединения лантанидов(III) известны своими люминесцентными свойствами. При этом Ln-ионы можно разделить на три группы:

1. $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$, $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ и $\text{Dy}^{3+}(4f^9)$;
2. $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$, $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$, $\text{Ho}^{3+}(4f^{10})$, $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$, $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$ и $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$;
3. $\text{La}^{3+}(4f^0)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ и $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$.

Для ионов первой группы эмиссия проявляется в видимой области электромагнитного излучения и возникает из-за перехода $4f$ -электронов из низших возбужденных состояний в основные. Вероятность этих переходов относительно высокая, что обуславливает интенсивную люминесценцию координационных соединений этих металлов. Время жизни возбужденных состояний измеряется микро- или миллисекундами. Энергетические уровни ионов второй группы расположены очень близко друг к другу, поэтому излучение в основном проявляется в инфракрасной области, а интенсивность на несколько порядков ниже, чем у ионов первой группы. Что касается ионов последней группы, то они имеют так называемые устойчивые электронные конфигурации: на их $4f$ -орбиталях электроны либо отсутствуют (La^{3+}), либо орбитали полностью (Lu^{3+})/ровно наполовину (Gd^{3+}) заполнены. В связи с этим $f-f$ переходы

невозможны ввиду отсутствия электронов на $4f$ -орбитали или полностью заполненной электронной оболочки. Исключением являются комплексы гадолиния, которые излучают в ультрафиолетовой области. Однако иногда излучение для этих соединений наблюдается, когда подходящие лиганды координируются к центральным атомам, а эмиссия обусловлена люминесценцией лиганда. Как уже отмечалось ранее, $f-f$ переходы относятся к запрещенным, что приводит к низким молярным коэффициентам поглощения и указывает на неэффективность прямого возбуждения ионов лантанидов. В результате исследователи начали применять альтернативный путь, при котором необходимо использовать другое соединение, которое будет эффективно поглощать свет и далее передавать энергию катиону лантанида, что в результате приведет к интенсивному излучению характерного цвета. Данный процесс называется «антенным» эффектом (рис. 27), который описали G.A. Crosby, R.E. Whan и J.J. Freeman в 1962 году [173]. В качестве таких соединений-«антенн» используются органические лиганды, которые обладают высокими коэффициентами поглощения УФ-излучения, сильными координационными способностями и высокой эффективностью передачи энергии.

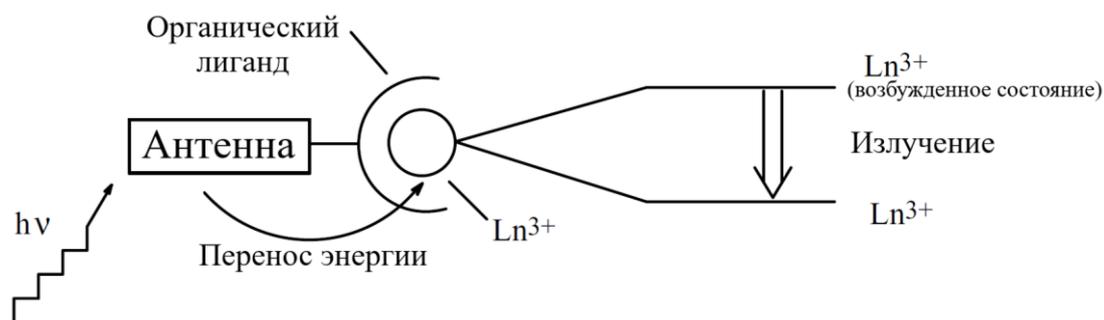


Рисунок 27. Механизм действия «антенного» эффекта в координационных соединениях лантанидов.

Подбор органического лиганда, который будет выступать в качестве «антенны», является одним из ключевых моментов работы по синтезу координационных соединений РЗЭ с ярко выраженными люминесцентными свойствами. Например, в работе [174] в качестве лиганда использовался 1,1,1-трифтор-2,4-пентадион для получения серии комплексов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} , и в результате эти соединения проявляли люминесценцию не только в видимой области спектра (рис. 28), но и в ближней ИК-области.

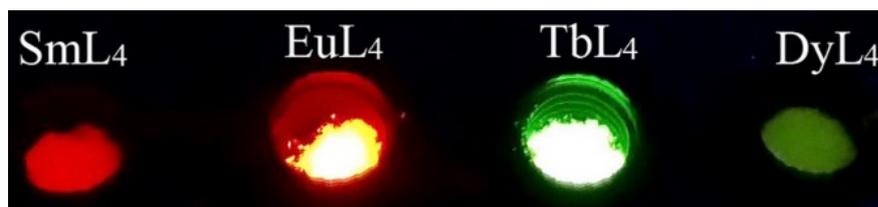


Рисунок 28. Люминесценция координационных соединений $\text{Ln}(\text{III})$ с 1,1,1-трифтор-2,4-пентадионом в видимой области спектра [174].

Однако не всегда удается подобрать «антенну», одинаково эффективную сразу для всех лантанид-ионов. Помимо изучения структурных особенностей димерных комплексов европия(III) и тербия(III) с 1,3-дифенил-1,3-пропандионатом (dbm), описанных ранее в п. 1.2.2, в работе [140] также исследовались фотолюминесцентные свойства соединений, которые проявились лишь в случае комплекса Eu^{3+} . Отсутствие эмиссии у комплекса Tb^{3+} с этим лигандом объясняется тем, что излучательный уровень иона тербия(III) $^5\text{D}_4$ имеет приблизительно такую же энергию, что и триплетный уровень dbm (рис. 29). Таким образом, «антенный» эффект не проявляется.

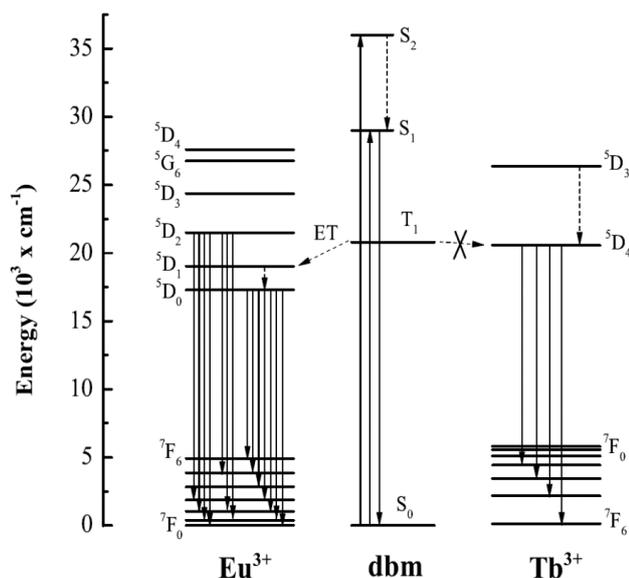


Рисунок 29. Механизм переноса энергии для комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с 1,3-дифенил-1,3-пропандионатом (dbm) [140].

Как уже отмечалось ранее, для комплексных соединений РЗЭ характерны большие координационные числа, поэтому использование объемных полидентатных лигандов приводит к дополнительной координации сольватных молекул при наличии стерических возможностей вокруг центрального атома. Это может привести к снижению интенсивности или полному тушению люминесценции из-за безызлучательной дезактивации возбужденного состояния путем передачи энергии молекулам растворителя. Устранить данную проблему можно путем введения дополнительных лигандов. Такой подход применила группа под руководством M.L.P. Reddy при синтезе комплекса европия(III) с 1-(4-(дифенилфосфино)фенил)-4,4,5,5,5-пентафторпентан-1,3-дионом (DPPFH). Изначально при взаимодействии нитрата европия(III) с DPPFH получался комплекс $[\text{Eu}(\text{DPPF})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, который не обладал ярко выраженными люминесцентными свойствами. Добавление в систему 4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен оксида (DDXPO) с образованием соединения $[\text{Eu}(\text{DPPF})_3(\text{DDXPO})]$ приводило к увеличению интенсивности излучения (примерно в 2,5 раза по отношению к исходному

комплексу) и квантового выхода [175]. В работе [176] при синтезе координационного соединения Eu(III) с 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионом (tmhd) образовывался комплекс $[\text{Eu}(\text{tmhd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, после чего координированные молекулы воды замещались на пиридин-N-оксид (PNO) или трифенилфосфин оксид (TPPO). В ходе работы установлено, что усиление фотолюминесценции в этой серии β -дикетонатных комплексов с различными вспомогательными лигандами происходит в ряду $\text{H}_2\text{O} < \text{TPPO} < \text{PNO}$ (рис. 30).

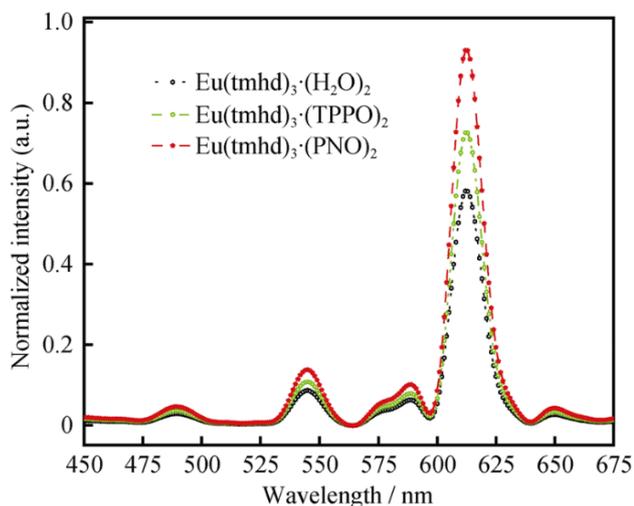


Рисунок 30. Спектры фотолюминесценции комплексов Eu(III) с 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионом (tmhd) в ТГФ [176].

Влияние на проявляемые люминесцентные свойства вспомогательных лигандов также показано в работе [177], где серия полимерных комплексов европия(III) и тербия(III) с гексафторацетилацетонатом (hfa) состава $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]_n$ получена при смешивании эквимольных количеств комплексов $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и лиганда Q, где Q = 1,4-диацетилбензол (acbz), 1,4-диацетоксибензол (acetbz) или 1,4-диметилтерефталат (dmtph). В результате лиганды Q оказывают воздействие не только на тонкую структуру полос в спектрах эмиссии, но и на квантовый выход полученных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} : увеличение этого параметра происходит в ряду $\text{H}_2\text{O} < \text{acbz} < \text{acetbz} < \text{dmtph}$. Кроме того, влияние вспомогательных лигандов на интенсивность излучения и параметры люминесценции представлены в работах [130,178–186]. При варьировании заместителей в лиганде люминесцентные характеристики также могут сильно меняться. Например, используя в качестве «антенны» пиразолзамещенные β -дикетонаты для синтеза разнолигандных комплексов европия(III) с фенантролином, группа российских исследователей показала, что длительные времена жизни возбужденных состояний (754 мкс, что примерно в три раза больше, чем для остальных комплексов) и квантовый выход (42% достигается для комплекса на основе 1-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-диона [187,188]. На фотолюминесценцию комплексов Ln(III) может воздействовать не только строение лиганда, но и геометрия образующегося координационного полиэдра [189] или

агрегатное состояние исследуемого вещества [123,135,190]. В работе [189] для синтеза комплексов Eu^{3+} использовались моно- β -дикетон ((*p*-метоксибензоил)трифторацетон) и бис- β -дикетон (1,2-бис-(4,4'-бис(4,4,4-трифторо-1,3-диоксобутил))феноксиэтан). Комплекс на основе моно- β -дикетона оказался мооядерным, а координационное окружение из восьми атомов кислорода образует тригональный додекаэдр вокруг центрального атома. В свою очередь соединение с бис- β -дикетоном оказалось биядерным, а координационный полиэдр соответствует квадратной антипризме (рис. 31). При исследовании фотофизических свойств установлен более высокий квантовый выход излучения для моно- β -дикетонатного комплекса по сравнению с бис- β -дикетонатным. Увеличение этого параметра в моно- β -дикетонатном комплексе авторы работы связывают с более низкой симметрией иона $\text{Eu}(\text{III})$, а также с более низкой константой скорости безызлучательного перехода. Что касается агрегатного состояния исследуемого соединения, то полученные β -дикетонатные комплексы европия(III) [123,135,190], самария(III) [135], иттербия(III) [123,135] и неодима(III) [123] демонстрируют более интенсивную эмиссию в поликристаллическом состоянии по сравнению с растворенными в ацетонитриле [123], метаноле [135] или ТГФ [190].

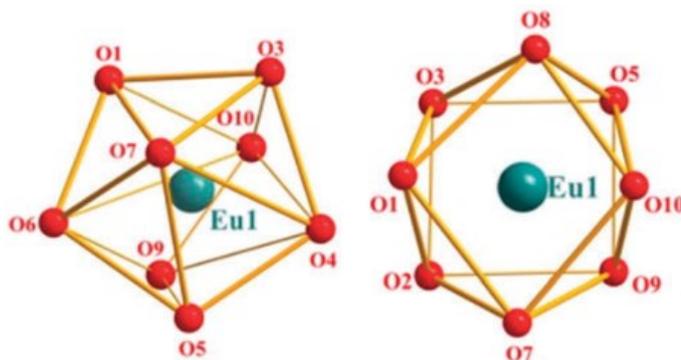


Рисунок 31. Координационные полиэдры для $\text{Eu}(\text{III})$ в виде треугольного додекаэдра (слева) и квадратной антипризмы (справа) [189].

Очевидно, что изменения интенсивности полос эмиссии влияют на итоговый цвет излучения. Однако восприятие цвета одним человеком может сильно отличаться от восприятия другого, что требует введения стандартной измерительной системы, которая бы численно описывала все тонкости человеческого восприятия цвета. Международная комиссия по освещению (CIE, *фр. Commission internationale de l'éclairage*) разрабатывает стандарты в области цвета, излучения и цветовых пространств. Человеческий глаз восприимчив к красному (R), зеленому (G) и синему (B) цвету, а любой цвет можно описать комбинацией основных (R, G, B) и представить их в виде цветового пространства. Например, цветовое пространство CIE XYZ 1931 (год разработки) представляет все воспринимаемые цвета в плоскости xy . Границей этой диаграммы является монохроматический видимый спектр (от 380 до 700 нм), а

также пурпурная ось, идущая от красного цвета к синему через фиолетовый (рис. 32а). Диаграмма CIE является универсальным методом изучения всех возможных цветов по спектрам фотолюминесценции и изменениям интенсивности полос излучения путем определения соответствующих координат цветности. Тем не менее, основным недостатком диаграммы цветности CIE 1931 является неоднородность цветовых различий между областями: изменения цветности в зеленой части воспринимается не так, как в красной или синей. Зеленый цвет занимает большую площадь диаграммы, тогда как красные и синие области намного меньше. Поэтому усовершенствованные цветовые пространства, как правило, минимизируют эту цветовую разницу и выглядят более однородными. Типичным примером является цветовое пространство CIE LAB, представленное в 1976 г. (рис. 32б). Цветность выражается в координатах a^* и b^* , а яркость (ось оттенков серого) как L^* . В трехмерной модели хроматическая ось a^* проходит от зеленого ($-a^*$) до красного ($+a^*$) цвета, а ось b^* располагается от синего ($-b^*$) до желтого ($+b^*$). Изменение яркости (L^*) находится в диапазоне от 0 (чисто черный цвет) до 100 (рассеянный белый). Точка пересечения осей a^* и b^* при $L^*=50$ является нейтральным серым цветом [10,191–193]. Цветовые пространства незаменимы для характеристики люминесцентных соединений, поскольку они позволяют показать даже небольшие изменения излучения. Например, для серий β -дикетонатных комплексов европия(III) [194], самария(III) [180,181,195] и тербия(III) [182] показано изменение цвета эмиссии при варьировании лигандов или заместителей (рис. 32в).

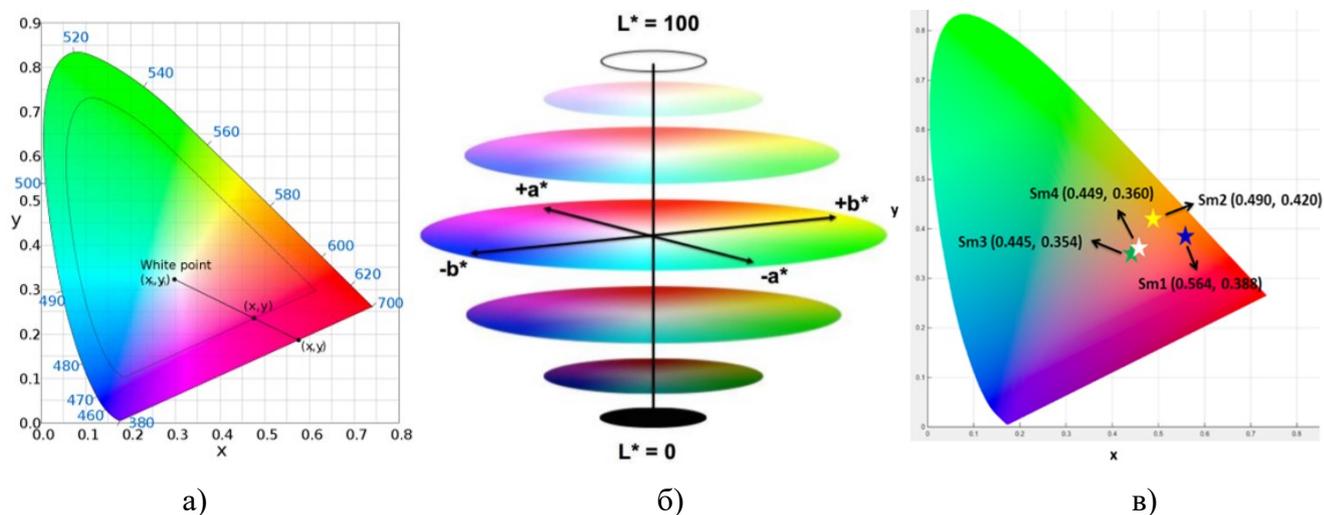


Рисунок 32. Цветовые пространства CIE XYZ (а) и CIE LAB (б), а также изменение цвета излучения в β -дикетонатных комплексах Sm(III) (в) [181].

Поскольку механизм люминесценции осуществляется по «антенному» типу, то в случае координационных соединений РЗЭ квантовый выход (КВ) люминесценции представляет собой отношение числа фотонов, испускаемых лантанидом, к числу фотонов, поглощенных лигандом

и называется общим КВ (φ_L^{Ln}). Однако существует также понятие внутреннего КВ (φ_{Ln}^{Ln}), которое определяется как количество фотонов, испускаемых Ln(III) к количеству фотонов, непосредственно поглощаемых лантанид-ионом (через очень слабую $f-f$ полосу поглощения). Внутренний КВ учитывает потерю энергии в результате присутствия лиганда (обратный перенос энергии от лантанида(III) на триплетный уровень лиганда) или явления тушения. Внутренний КВ связан с общим КВ через эффективность сенсбилизации (η), которая отражает процент от числа поглощенных фотонов, приводящих к передаче энергии на лантанид-ион: $\varphi_L^{Ln} = \eta \times \varphi_{Ln}^{Ln}$. Общий КВ является измеряемой величиной, однако отдельное определение φ_{Ln}^{Ln} и η не так однозначно. Внутренний КВ может быть рассчитан, исходя из значений измеренного времени жизни возбужденного состояния ($\tau_{\text{набл}}$) и излучательного времени жизни ($\tau_{\text{изл}}$): $\varphi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{\text{набл}}}{\tau_{\text{изл}}}$. Расчет $\tau_{\text{изл}}$ достаточно сложен, за исключением особого случая с ионом Eu^{3+} , для которого некоторые приближения приводят к достаточно простой расчетной формуле. Это связано с наличием МД перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, интенсивность которого практически не зависит от координационного окружения. Тогда для расчета $\tau_{\text{изл}}$ нужен только спектр эмиссии соединения, а именно интегральные значения всего спектра излучения ($I_{\text{общ}}$) и полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехода ($I_{\text{МД}}$):

$$\frac{1}{\tau_{\text{изл}}} = A_{\text{МД},0} \times n^3 \times \frac{I_{\text{общ}}}{I_{\text{МД}}},$$

где $A_{\text{МД},0}$ отражает вероятность спонтанного излучения для ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехода в вакууме, а n – показатель преломления среды (растворителя). Из литературных данных и теоретических расчетов известно, что $A_{\text{МД},0}$ соответствует $14,65 \text{ с}^{-1}$ [168,196–199]. Таким образом, при исследовании фотолюминесцентных свойств координационных соединений европия(III) достаточно часто оценивается эффективность сенсбилизации, поскольку этот параметр показывает целесообразность использования того или иного органического лиганда в качестве «антенны». В частности, для серии разнолигандных комплексов Eu^{3+} на основе производного β -дикетоната и фенатролина помимо увеличения значений φ_L^{Ln} и $\tau_{\text{набл}}$ происходит также увеличение в 4,5 раза эффективности сенсбилизации в случае 1-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-диона. При этом замена трифторметила на еще один пиразол не приводит к более эффективному переносу энергии [187]. Влияние заместителя на значение η показано, например, в работах [200] (замена фенильной группы на толильную) и [201] (добавление карбазольной/метилкарбазольной группы к 1,3-дифенил-1,3-пропандиону). При этом наличие растворителя в координационной сфере иона Eu(III) значительно уменьшает параметр η , что наглядно отражено в работах [184,202–205].

Помимо описанного выше подхода для оценивания эффективности сенсбилизации в литературе также встречается другой подход к расчету параметра η [206–208]:

$$\eta = \frac{A_{\text{изл}}}{A_{\text{изл}} + A_{\text{неизл}}},$$

где параметры $A_{\text{изл}}$ и $A_{\text{неизл}}$ соответствуют излучательной и неизлучательной скорости затухания соответственно. При этом общую скорость затухания можно выразить через экспериментально полученное значение $\tau_{\text{набл}}$: $A_{\text{общ}} = \frac{1}{\tau_{\text{набл}}} = A_{\text{изл}} + A_{\text{неизл}}$. Излучательная скорость затухания определяется как сумма дискретных скоростей переходов A_{0j} для всех переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, характерных для иона Eu^{3+} . Константа скорости для каждого излучательного перехода рассчитывается по уравнению:

$$A_{0j} = A_{01} \times \left(\frac{I_{0j}}{I_{01}}\right) \times \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0j}}\right),$$

I_{0j} и I_{01} являются интегрированными интенсивностями полос излучения, а значения ν_{01} и ν_{0j} соответствуют энергии переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-3}$. Скорость МД перехода A_{01} , практически не зависящего от координационного окружения, примерна равна 50 с^{-1} [206,207,209]. Данный подход использовался в работе [176], посвященной комплексам европия(III) на основе 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандиона: при замене координированных молекул воды на пиридин-N-оксид или трифенилфосфин оксид наблюдается увеличение параметра η . Тушение люминесценции и снижение эффективности сенсбилизации за счет присутствия в составе координационного соединения молекул воды отражено также в работе [210]: параметр η равен 15% для комплекса $[\text{Eu}(\text{tfaa})_3\text{H}_2\text{O}]$, а в случае $[\text{Eu}(\text{tfaa})_3(\text{bipy})]$ – 65% (tfaa – 1,1,1-трифтор-2,4-пентадион). Также влияние природы второго лиганда в разнолигандных β -дикетонатных комплексах Eu^{3+} на сенсбилизацию показано в работах [211,212].

1.6. Заключение к литературному обзору и постановка задачи

Анализ литературы показал, что координационная химия лантанидов, получившая свое начало в 60-х годах прошлого века, остается широко развивающимся направлением в химии. Количество публикаций, посвященных синтезу, строению и люминесцентным свойствам комплексов РЗЭ, увеличивается с каждым годом. В частности, согласно поисковой системе Google Scholar по запросу «lanthanide complexes luminescence» только в 2022 году опубликовано больше 8 тысяч статей (рис. 33). Значительная часть публикаций, посвященных комплексам Ln(III) на основе β -дикетонатных производных, которые являются одним из распространенных классов органических лигандов для получения соединений лантанидов, описывает структурные особенности и фотофизические свойства этих соединений.

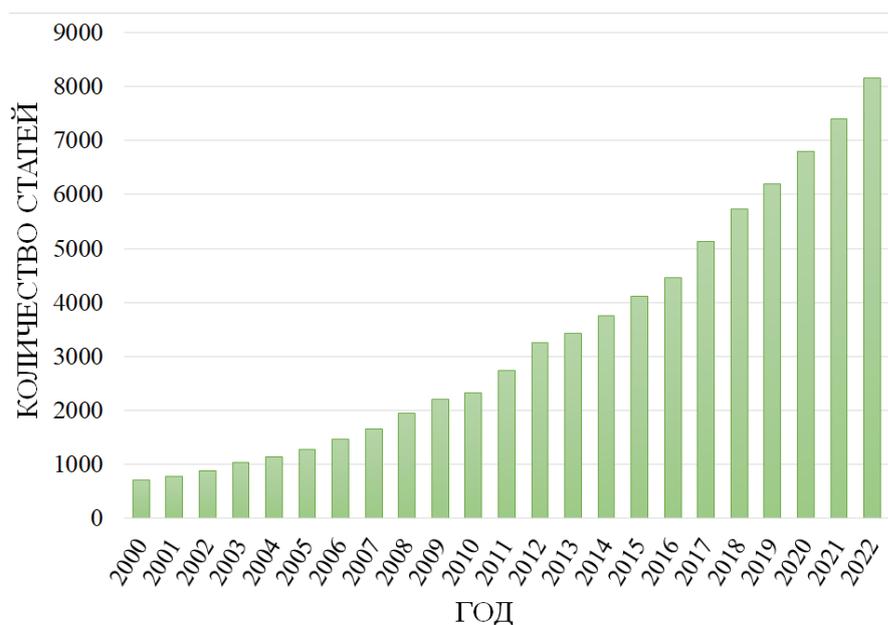


Рисунок 33. Количество статей по поисковому запросу «lanthanide complexes luminescence» с 2000 по 2022 год согласно Google Scholar.

Однако в литературе имеются только единичные примеры статей, описывающих комплексы РЗЭ(III) с производными енаминона/ β -енаминдиона, которые тем временем активно используются в качестве прекурсоров в органической химии. В этих работах детально описано только строение полученных соединений Ln(III), а их люминесцентные свойства не представлены вовсе. Таким образом, данное исследование, направленное на разработку методик синтеза координационных соединений лантанидов(III) (Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III) и Gd(III)) с производными β -енаминдиона, а также сравнительный анализ их фотолюминесцентных свойств, является актуальным для координационной химии лантанидов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы

Для синтеза координационных соединений лантанидов(III) использовали коммерчески доступные реактивы без дополнительной очистки: пентагидрат нитрата тербия(III) $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9%; Sigma-Aldrich), пентагидрат нитрата диспрозия(III) $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9%; Sigma-Aldrich), оксиды европия(III), самария(III) и гадолиния(III) квалификации «хч»; этанол-ректификат, ацетонитрил 0 «осч», пропанол-2 «хч», хлористый метилен «хч». В качестве лигандов использовались производные β -енаминдиона: 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион и его метокси-, метил- и хлорпроизводные. Данные соединения были предоставлены научной группой д.х.н. Доценко Виктора Викторовича из Кубанского государственного университета (г. Краснодар). Структурные формулы органических лигандов представлены на схеме 1.

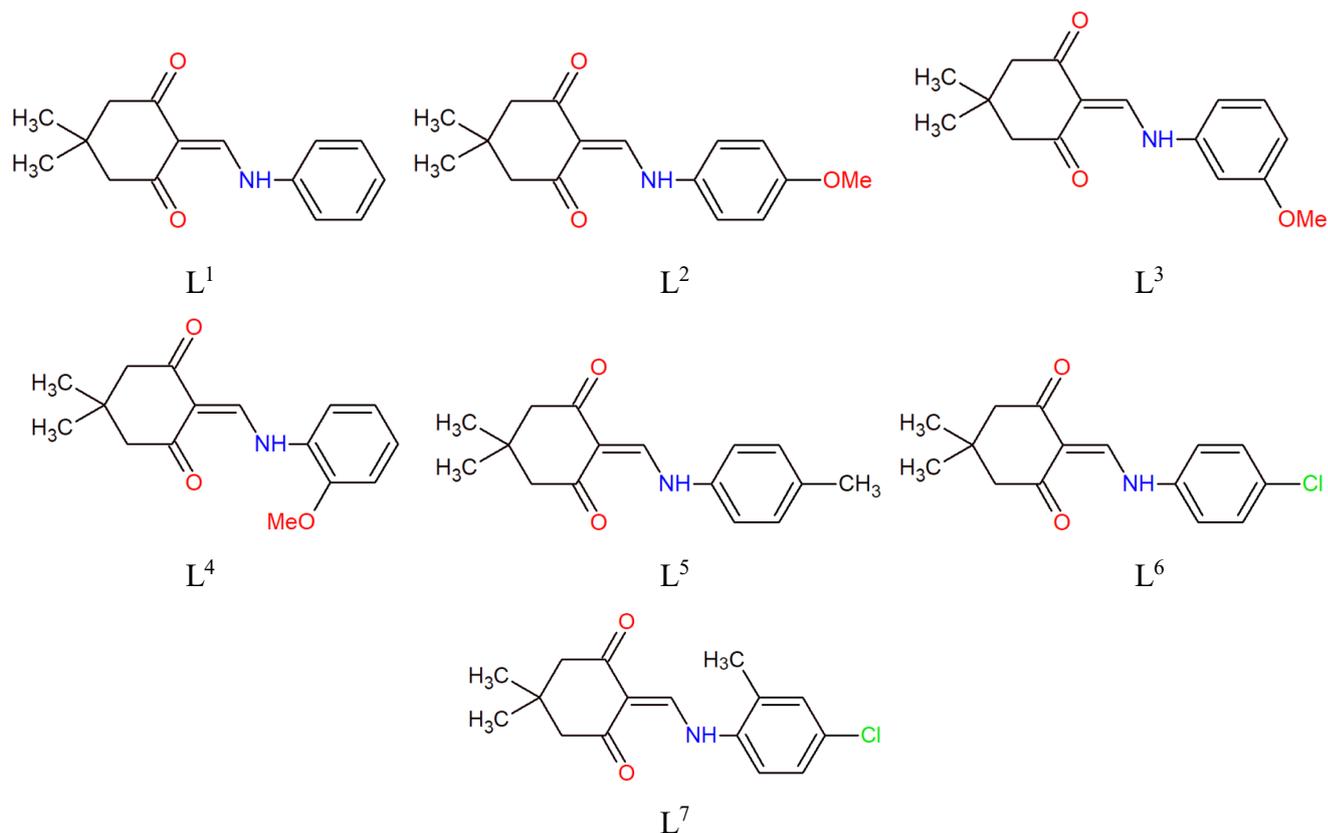


Схема 1. Структурные формулы 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L¹) и его *para*- (L²), *meta*- (L³) и *ortho*-метокси- (L⁴), *para*-метил- (L⁵), *para*-хлор- (L⁶) и 2-метил-4-хлор- (L⁷) производных.

2.2. Оборудование

Элементный анализ (С, Н, N) проводили в аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева на CHNS-анализаторе vario MICRO cube. ИК-

спектры регистрировались на спектрометре Scimitar FTS 2000 в диапазоне 4000–400 см⁻¹ для поликристаллических образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом и фторированном маслах. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при комнатной температуре на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 или Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54056$ Å, Ni фильтр, диапазон измерений 2θ от 5 до 40°, накопление 1 с). Поликристаллические образцы перетирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после полного высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Термогравиметрический анализ для комплексов лантанидов(III) **6-8** и **11-15** выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 в атмосфере гелия в алюминиевых тиглях (загрузка 7–13 мг, скорость нагрева 10 К·мин⁻¹).

Подтверждение чистоты синтезированных лигандов проводилось с помощью ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР получены для растворов лигандов L¹-L⁷ (28 мг), растворенных в 0,6 мл CDCl₃, при комнатной температуре на FT-спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочими частотами 499,93, 125,71 и 50,66 МГц для ядер ¹H, ¹³C и ¹⁵N соответственно.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов большинства соединений проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Venture, а для соединений L³, L⁶, **3a**, **5**, **15**, **17**, **25** и **31** – Agilent Xcalibur. Оба дифрактометра оснащены графитовым монохроматором с MoK α -излучением ($\lambda = 0,71073$ Å). Поправки на поглощение проводились в программе SADABS [213] в случае Bruker D8 Venture, а при использовании Agilent Xcalibur – в CrysAlisPro [214]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программного обеспечения SHELXTL [215,216] и графического интерфейса OLEX2 [217]. Параметры атомного теплового смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены с помощью модели наездника. Кристаллографические данные и детали уточнения полученных структур приведены в таблице П1.

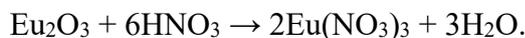
Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) проводились на вычислительном кластере Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН с использованием программы Amsterdam Density Functional (ADF2020) [218]. В расчетах использовалось обобщенно-градиентное приближение (GGA), функционал плотности BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [219,220] в комбинации с атомным базисным набором TZ2P [221]. Детальная интерпретация ИК-спектров лигандов и полученных координационных соединений проводилась с помощью DFT-расчетов, а также получена информация о ВЗМО и НВМО (высшая занятая и низшая вакантная молекулярные орбитали соответственно) и энергиях синглетного и триплетного уровней лигандов.

Спектры диффузного отражения полученных поликристаллических соединений регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (диапазон измерений от 240 до 800 нм, ширина щели 5 нм). Точность калибровки оси длин волн равна $\pm 0,3$ нм для ультрафиолетового и видимого диапазонов, погрешности измерения, связанные с рассеянным светом, составляли 0,01 %. В качестве эталона применялся сульфид бария. Спектры диффузного отражения использовались для расчета оптического поглощения в относительных единицах с использованием классической функции Кубелки-Мунка.

Исследование фотолюминесцентных свойств поликристаллических лигандов и координационных соединений проводили на спектрофлуориметре FLSP920 (Edinburg Instruments), который оснащен ксеноновой лампой и диодным лазером EPL-375. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для регистрации спектров излучения и возбуждения люминесценции использовали ксеноновую лампу, а в качестве источника возбуждения для регистрации кинетики флуоресценции лиганда – диодный лазер EPL-375 (Edinburg Instruments, $\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм, длительность импульса 70 пс). Абсолютные значения квантовых выходов $\phi_{\text{набл}}$ измеряли с помощью интегрирующей сферы Quanta-φ на спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon), оснащенном охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с фотоумножителем R2658. Кинетику фосфоресценции комплексов лантанидов(III) регистрировали также на приборе Fluorolog 3. Фосфоресценцию комплексов гадолиния(III) регистрировали при 77 К с задержкой импульса 0,30 мс для комплекса **5** ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм), 0,10 мс для **15** ($\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм) и 0,15 мс для **20** ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм), **25** ($\lambda_{\text{ex}} = 410$ нм) и **30** ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм). Для комплекса **10** зарегистрировать спектр фосфоресценции не удалось.

2.3. Синтез соединений

Синтез $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Нитрат европия(III) получали из оксида европия Eu_2O_3 согласно уравнению реакции:



Количество азотной кислоты рассчитывали в соотношении 1:6 с небольшим (~5%) избытком (0,068 моль, 3,1 мл). После чего готовили смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1).

К навеске оксида европия(III) (3,8 г., 0,011 моль) добавляли небольшими порциями при перемешивании 6,2 мл азотной кислоты (1:1) и оставляли до полного растворения Eu_2O_3 . Прозрачный раствор переливали в выпарительную чашу и помещали на водяную баню. Упаривали раствор до сиропообразного состояния в течение часа, после чего охлаждали до комнатной температуры. Перекристаллизацию проводили в воде (5,0 мл) и сушили получившийся белый осадок в эксикаторе до постоянной массы. Выход продукта – 83% (6,0 г.). По данным ТГ анализа полученная соль является гексагидратом. Измеренная температура

плавления хорошо согласуется с известными литературными данными, что доказывает чистоту полученного продукта: $T_{пл.} (теор.) = 85^{\circ}C$, $T_{пл.} (эксп.) = 86^{\circ}C$.

Синтез $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Нитрат самария(III) получали по аналогичной методике. Навеска оксида самария Sm_2O_3 равна 6,0 г. (0,017 моль), объем $HNO_{3конц}$ равен 8,0 мл (0,11 моль), объем азотной кислоты (1:1) – 16 мл. Выход продукта – 88% (10,4 г.). Температура плавления: $T_{пл.} (теор.) = 78^{\circ}C$, $T_{пл.} (эксп.) = 80^{\circ}C$.

Синтез $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Нитрат гадолиния(III) получали по аналогичной методике. Навеска оксида самария Gd_2O_3 равна 5,0 г. (0,014 моль), объем $HNO_{3конц}$ равен 6,0 мл (0,085 моль), объем азотной кислоты (1:1) – 12 мл. Выход продукта – 85% (9,1 г.). Температура плавления: $T_{пл.} (теор.) = 91-92^{\circ}C$, $T_{пл.} (эксп.) = 93^{\circ}C$.

Синтез 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлоропроизводных основан на взаимодействии димедона, триэтилортоформиата и анилина (анизидина, 4-хлоранилина или *пара*-толуидина) при нагревании. Перекристаллизация проводится в смеси этилацетат : петролейный эфир, выход продуктов 70-90% [153,154,222,223].

L^1 . 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ 1,02 (s, 6H, CH_3), 2,35 (s, 2H, 4- CH_2), 2,39 (s, 2H, 6- CH_2), 7,17 (t, 1H, $J = 7,1$ Гц, *p*-Ph), 7,20 (d, 2H, $J = 8,2$ Гц, *o*-Ph), 7,34 (t, 1H, *m*-Ph), 8,54 (d, 1H, $J = 13,5$ Гц, 2-CH), 12,79 (br. d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 28,62 (CH_3), 31,13 (5-C), 51,35 (4-C), 51,68 (6-C), 108,94 (1-C), 118,17 (*o*-Ph), 126,40 (*p*-Ph), 129,96 (*m*-Ph), 138,55 (*i*-Ph), 150,41 (2-C), 196,05 (3-C), 199,81 (7-C).

^{15}N ЯМР (51 МГц, $HCONH_2$) δ 141,0.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3247-3154 $\nu(NH)$; 2956-2866 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1460-1411 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1673, 1592, 1580 $\nu(C=O)$; 3095-3047 $R_{колец}$.

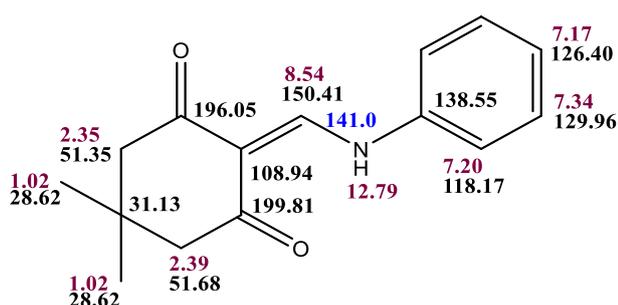


Схема 2. Соотнесение полос лиганда L^1 .

L^2 . 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ 1,04 (s, 6H, CH_3), 2,35 (s, 2H, 4- CH_2), 2,39 (s, 2H, 6- CH_2), 3,76 (s, 3H, O- CH_3), 6,87 (d, 2H, $J = 8,9$ Гц, 3'-CH), 7,14 (d, 2H, 2'-CH), 8,46 (d, 1H, $J = 13,7$ Гц, 2-CH), 12,86 (br. d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ 28,67 (CH_3), 31,29 (5-C), 51,34 (4-C), 51,64 (6-C), 55,67 (O- CH_3), 108,55 (1-C), 115,20 (3' -C), 119,70 (2' -C), 131,80 (1' -C), 150,66 (2-C), 158,33 (4' -C), 196,26 (3-C);

$^2J_{\text{CH}} = 6,4 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{cis-CH}_2} = 2,7 \text{ Гц}$, 199,70 (7-C; $^2J_{\text{CH}} = ^3J_{\text{trans-CH}_2} = 6,4 \text{ Гц}$).

^{15}N ЯМР (51 МГц, HCONH_2) δ 138,0 ($^1J_{\text{NH}} = 88 \text{ Гц}$).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3224-3101 $\nu(\text{NH})$; 3056, 2995, 2965, 2951, 2932, 2887, 2866, 2835 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1477–1429, 1377, 1313, 1209, 1122 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1655, 1594, 1576 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1520, 1508, 1489, 1418, 1275, 1254, 1182, 1134, 1028 $R_{\text{колец}}$.

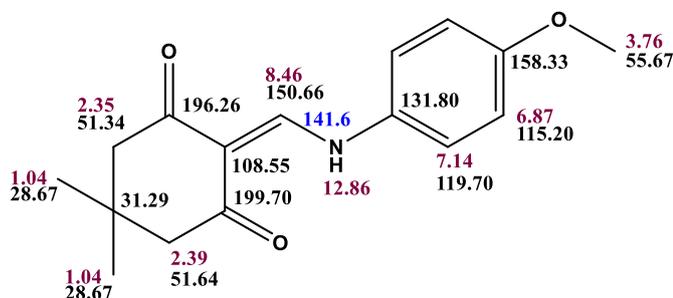


Схема 3. Соотнесение полос лиганда L^2 .

L^3 . ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 1,07 (s, 6H, CH_3), 2,39 (s, 2H, 4- CH_2), 2,44 (s, 2H, 6- CH_2), 3,81 (s, 3H, O- CH_3), 6,75 (s, 1H, 2'-CH), 6,75–6,78 (m, 1H, 4'-CH), 6,80–6,86 (m, 1H, 6'-CH), 7,25–7,31 (m, 1H, 5'-CH), 8,56 (d, 1H, $J = 13,7 \text{ Гц}$, 2-CH), 12,81 (br, d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 28,72 (CH_3), 31,29 (5-C), 51,50 (4-C), 51,86 (6-C), 55,69 (O- CH_3), 104,08 (2'-C), 109,05 (1-C), 110,56 (6'-C), 112,37 (4'-C), 130,96 (5'-C), 139,82 (1'-C), 150,54 (2-C), 161,14 (3'-C), 196,38 (3-C; $^2J_{\text{CH}} = 6,2 \text{ Гц}$, $^3J_{\text{cis-CH}_2} = 3,3 \text{ Гц}$), 200,10 (7-C; $^2J_{\text{CH}} = ^3J_{\text{trans-CH}_2} = 6,6 \text{ Гц}$).

^{15}N ЯМР (51 МГц, HCONH_2) δ 141,2 ($^1J_{\text{NH}} = 88 \text{ Гц}$).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2924 $\nu(\text{NH})$; 3185-3153, 3140, 3111, 3088, 2955, 2868, 2853 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1302, 1244, 1200, 1120, 1049-1001, 972, 918, 891, 864, 771, 723, 625, 478-420 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1670, 1614, 1578 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1561, 1273, 1155, 1120, 1049-1001, 891, 842, 723, 688, 594, 478-420, 412 $R_{\text{колец}}$.

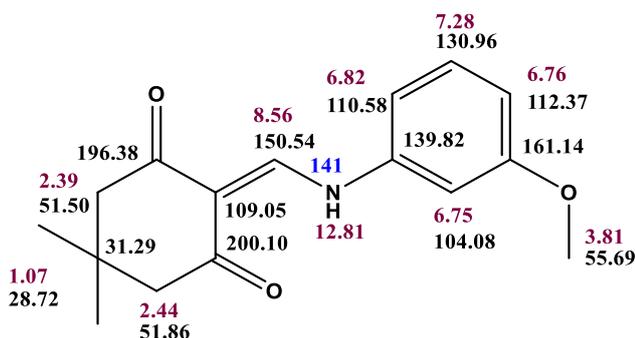


Схема 4. Соотнесение полос лиганда L^3 .

L^4 . ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 1,03 (s, 6H, CH_3), 2,36 (s, 2H, 4- CH_2), 2,41 (s, 2H, 6- CH_2), 3,90 (s, 3H, O- CH_3), 6,90 (dd, 1H, $^3J = 8,2 \text{ Гц}$, $^4J = 1,1 \text{ Гц}$, 3'-CH), 6,94 (td, 1H, $^3J = 7,8 \text{ Гц}$, $^4J = 1,1 \text{ Гц}$, 5'-CH), 7,12 (td, 1H, $^3J = 8,0 \text{ Гц}$, $^4J = 1,4 \text{ Гц}$, 4'-CH), 7,33 (dd, 1H, $^3J = 8,0 \text{ Гц}$, $^4J = 1,4 \text{ Гц}$, 6'-CH), 8,57 (d, 1H, $J = 14,0 \text{ Гц}$, 2-CH), 12,96 (br, d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 28,67 (CH_3), 31,20 (5-C), 51,43 (4-C), 51,76 (6-C), 56,11 (O- CH_3), 109,21 (1-C), 111,59 (3'-C), 115,56 (6'-C), 121,40 (5'-C), 126,76 (4'-C), 127,85 (1'-C), 148,86 (2-C), 149,65 (2'-C), 196,39 (3-C; $^2J_{\text{CH}} = 6,4$ Гц, $^3J_{\text{cis-CH}_3} = 3,2$ Гц), 199,55 (7-C; $^2J_{\text{CH}} = ^3J_{\text{trans-CH}_3} = 6,4$ Гц).

^{15}N ЯМР (51 МГц, HCONH_2) δ 133,2 ($^1J_{\text{NH}} = 91$ Гц).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3067-3022 $\nu(\text{NH})$; 2955, 2926, 2870, 2853 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1462, 1377, 1304, 1250, 1180, 1022, 974, 891, 771-702 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1664, 1614, 1591, 1574 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1556, 1277, 1160-1107, 1076, 854, 771-702 $R_{\text{колец}}$.

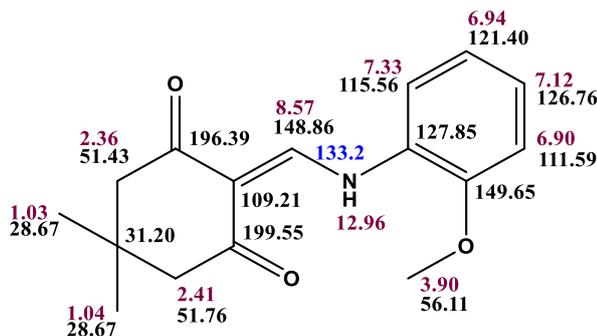


Схема 5. Соотнесение полос лиганда L^4 .

L^5 . ^1H ЯМР (500 МГц, CHCl_3) δ 1,06 (s, 6H, CH_3), 2,32 (s, 3H, Ph- CH_3), 2,38 (s, 2H, 4- CH_2), 2,42 (s, 2H, 6- CH_2), 7,12 (d, 2H, $^3J = 8,3$ Гц, 2',6'-H), 7,18 (d, 2H, 3',5'-H), 8,55 (d, 2H, $J = 13,7$ Гц, 2-CH), 12,84 (br, d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CHCl_3) δ 21,03 (Ph- CH_3), 28,69 (5- CH_3), 31,27 (5-C), 51,41 (4-C), 51,74 (6-C), 108,75 (1-C), 118,17 (2',6'-C), 130,59 (3',5'-C), 136,12 (1'-C), 136,60 (4'-C), 150,55 (2-C), 196,34 (3-C; $^2J_{\text{CH}} = 6,03$ Гц, $^3J_{\text{cis-CH}_3} = 3,1$ Гц), 199,87 (7-C; $^2J_{\text{CH}} \approx ^3J_{\text{trans-CH}_3} \approx 6,5$ Гц).

^{15}N ЯМР (51 МГц, HCONH_2) δ 141,47 ($^1J_{\text{NH}} = 88$ Гц).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3223-3173 $\nu(\text{NH})$; 3100, 3067, 3036, 3019, 2957, 2936, 2885, 2868 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1438, 1389, 1317, 1215, 1188, 1014, 980, 824 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1666, 1612, 1593, 1576 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1519, 1414, 1273, 1252, 1153, 1132, 1040, 856 $R_{\text{колец}}$.

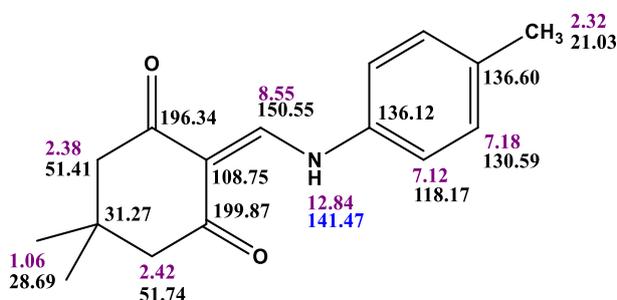


Схема 6. Соотнесение полос лиганда L^5 .

L^6 . ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 1,04 (s, 6H, CH_3), 2,37 (s, 2H, 4- CH_2), 2,41 (s, 2H, 6- CH_2), 7,15 (d, 2H, $J = 8,8$ Гц, 2'-CH), 7,33 (d, 2H, 3'-CH), 8,48 (d, 1H, $J = 13,5$ Гц, 2-CH), 12,8 (br, d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ 28,64 (CH_3), 31,20 (5-C), 51,40 (4-C), 51,76 (6-C), 109,22 (1-C), 119,40 (2'-C), 130,16 (3'-C), 131,88 (4'-C), 137,25 (1'-C), 150,24 (2-C), 196,21 (3-C; $^2J_{\text{CH}} = 6$ Гц, $^3J_{\text{cis-CH}_2} = 3$ Гц), 200,19 (7-C; $^2J_{\text{CH}} = ^3J_{\text{trans-CH}_2} = 6,4$ Гц).

^{15}N ЯМР (51 МГц, HCONH_2) δ 138,0 ($^1J_{\text{NH}} = 90$ Гц).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3236-3161 $\nu(\text{NH})$; 2957, 2924, 2868, 2853 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1477-1431, 1408, 1377, 1211, 1188-1124, 1030, 974, 831 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1653, 1616, 1593, 1576 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1558, 1317-1246, 1188-1124, 1078, 864 $R_{\text{колец}}$.

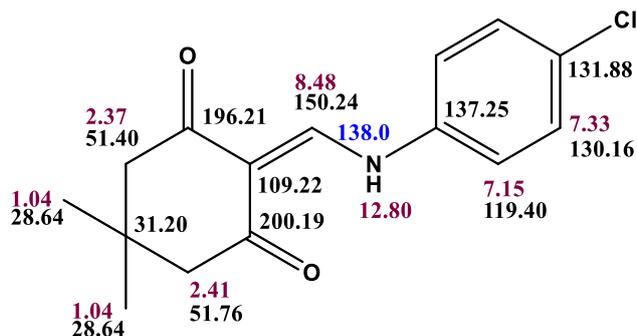


Схема 7. Соотнесение полос лиганда L^6 .

L^7 . ^1H ЯМР (500 МГц, CHCl_3) δ 1,06 (s, 6H, CH_3), 2,35 (s, 3H, 2'- CH_3), 2,38 (s, 2H, 4- CH_2), 2,44 (s, 2H, 6- CH_2), 7,20 (s, 1H, 3'-H), 7,21 (d, 1H, $J = 8,5$ Гц, 5'-H), 7,26 (d, 1H, 6'-H), 8,53 (d, 2H, $J = 13,1$ Гц, 2-CH), 13,03 (br, d, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CHCl_3) δ 17,54 (2'- CH_3), 28,72 (5- CH_3), 31,32 (5-C), 51,46 (4-C), 51,75 (6-C), 109,54 (1-C), 117,50 (6'-C), 127,75 (5'-C), 130,03 (2'-C), 131,34 (3'-C), 131,67 (4'-C), (4'-C), 136,04 (1'-C), 150,45 (2-C), 196,24 (3-C; $^2J_{\text{CH}} = 6,2$ Гц, $^3J_{\text{cis-CH}_2} = 3,5$ Гц), 200,32 (7-C; $^2J_{\text{CH}} \approx ^3J_{\text{trans-CH}_2} \approx 6,4$ Гц).

^{15}N ЯМР (51 МГц, HCONH_2) δ 136,95 ($^1J_{\text{NH}} = 88,1$ Гц).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3120-3017 $\nu(\text{NH})$; 2955, 2932, 2880, 2868 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1454, 1431, 1385, 1367, 1310, 1267, 1250, 1200, 1172, 1026, 976, 883, 764 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1668, 1614, 1587, 1568 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1286, 1155, 1139, 1124, 1094, 862, 710 $R_{\text{колец}}$.

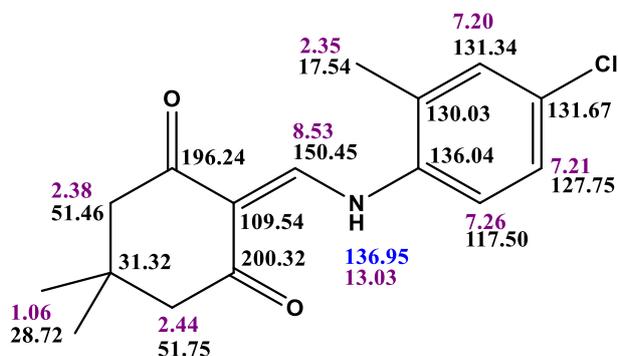


Схема 8. Соотнесение полос лиганда L^7 .

Синтез [Eu(L¹)₂(NO₃)₃] (1). Лиганд (0,20 ммоль, 0,049 г), растворенный в ацетонитриле (3,0 мл), добавляли при перемешивании на магнитной мешалке к раствору Eu(NO₃)₃·6H₂O (0,10 ммоль, 0,045 г) в ацетонитриле (3,0 мл). Избыток растворителя удаляли до минимального объема на магнитной мешалке при температуре ~ 60 °С. В результате образовавшийся белый осадок комплекса **1** отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход: 0,053 г (65 %). Элементный анализ (%): вычислено для C₃₀H₃₄N₅O₁₃Eu: С 43,7, Н 4,2, N 8,5; найдено: С 43,5, Н 4,3, N 8,5.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3235-3179 ν(NH); 2955-2869 ν(CH₂, CH₃); 1463-1420 δ(CH₂, CH₃); 1659, 1601, 1549 ν(C=O); 3055, 3019 R_{колец}; 1377, 836 ν(NO₃⁻).

Синтез [Eu(L¹)₂(H₂O)(NO₃)₃] (1a). Растворенный в 2,0 мл ацетонитрила лиганд (0,20 ммоль, 0,049 г) добавляли при перемешивании к Eu(NO₃)₃·6H₂O (0,10 ммоль, 0,046 г) в ацетонитриле (1,0 мл). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке, после чего охлаждали до ~ 4°С. В течение нескольких недель образовались монокристаллы соединения **1a**. Выход: 0,047 г (60%). Элементный анализ (%): вычислено для C₃₀H₃₆N₅O₁₄Eu: С 42,8, Н 4,3, N 8,3; найдено: С 41,0, Н 4,3, N 8,2.

Синтез [Sm(L¹)₂(NO₃)₃] (2). Растворенный в 3,0 мл ацетонитрила лиганд (0,20 ммоль, 0,049 г) добавляли при перемешивании к раствору Sm(NO₃)₃·6H₂O (0,10 ммоль, 0,045 г) в ацетонитриле (3,0 мл). Избыток растворителя удаляли до минимального объема на магнитной мешалке при температуре ~ 60 °С. Образовавшийся белый осадок комплекса **2** отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход: 0,061 г (74 %). Элементный анализ (%): вычислено для C₃₀H₃₄N₅O₁₃Sm: С 43,8, Н 4,2, N 8,5; найдено: С 42,6, Н 4,2, N 8,4.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3235-3177 ν(NH); 2955-2869 ν(CH₂, CH₃); 1462-1415 δ(CH₂, CH₃); 1658, 1602, 1548 ν(C=O); 3057, 3019 R_{колец}; 1377, 835 ν(NO₃⁻).

При перекристаллизации соединения **2** из этанола выделены бесцветные кристаллы комплекса [Sm(L¹)₂(EtOH)(NO₃)₃]_n (**2a**).

Синтез [Tb(L¹)₂(NO₃)₃] (3). Лиганд (1,0 ммоль, 0,24 г), растворенный в ацетонитриле (4,0мл), добавляли при перемешивании к раствору Tb(NO₃)₃·5H₂O (0,50 ммоль, 0,22 г) в ацетонитриле (2,0 мл). Избыток растворителя удаляли до минимального объема на магнитной мешалке при температуре ~ 60 °С. В результате образовавшийся белый осадок комплекса **3** отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход: 0,27 г (65 %). Элементный анализ (%): вычислено для C₃₀H₃₄N₅O₁₃Tb: С 43,3, Н 4,1, N 8,4; найдено: С 42,7, Н 4,2, N 8,5.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3238-3175 $\nu(\text{NH})$; 2953-2874 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1462-1420 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1658, 1600, 1548 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 3056, 3018 $R_{\text{колец}}$; 1378, 835 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (3a). Растворенный в 2,0 мл ацетонитрила лиганд (0,20 ммоль, 0,049 г) добавляли при перемешивании к $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,10 ммоль, 0,043 г) в ацетонитриле (1,0 мл). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке, после чего охлаждали до $\sim 4^\circ\text{C}$. В течение нескольких недель образовались монокристаллы соединения **3a**. Выход: 0,054 г (63%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Tb}$: С 42,4, Н 4,3, N 8,2; найдено: С 41,2, Н 4,3, N 8,3.

Синтез $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (4). К раствору $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,10 ммоль, 0,044 г) в ацетонитриле (3,0 мл) добавляли раствор лиганда (0,20 ммоль, 0,049 г) в ацетонитриле (3,0 мл). Избыток растворителя удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$. Образование осадка не наблюдалось. При охлаждении до $\sim 4^\circ\text{C}$ в течение нескольких недель образовались светло-желтые кристаллы комплекса **4**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход: 0,055 г (66 %). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Dy}$: С 42,2, Н 4,2, N 8,2; найдено: С 42,5, Н 4,2, N 8,3.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3377 $\nu(\text{H}_2\text{O})$; 3230-3181 $\nu(\text{NH})$; 2960-2870 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1463-1408 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1657, 1601, 1544 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 3078-3051 $R_{\text{колец}}$; 1377, 831 $\nu(\text{NO}_3^-)$; 3402-3318 $\nu(\text{OH})_{\text{воды}}$.

Синтез $[\text{Gd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (5). Растворенный в 4,0 мл ацетонитрила лиганд (1,0 ммоль, 0,24 г) добавляли при перемешивании к $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г) в ацетонитриле (1,0 мл). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке, после чего охлаждали до $\sim 4^\circ\text{C}$. В течение нескольких недель образовались монокристаллы соединения **5**. Выход: 0,17 г (40%).

Комплекс **5** также образовывался при смешивании лиганда (1,0 ммоль, 0,24 г), растворенного в хлористом метиле (3,0 мл) с изопропанольным раствором (2,5 мл) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Образовавшийся раствор перемешивание в течение часа, после охлаждали до $\sim 4^\circ\text{C}$. В нескольких недель образовались бесцветные монокристаллы комплекса **5**. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,36 г (86%).

Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Gd}$: С 42,5, Н 4,3, N 8,2; найдено: С 41,9, Н 4,2, N 8,3. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3360 $\nu(\text{H}_2\text{O})$; 3238-3175 $\nu(\text{NH})$; 2953-2874 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1463-1408 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1655, 1605, 1544 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 3078-3051 $R_{\text{колец}}$; 1377, 831 $\nu(\text{NO}_3^-)$; 3402-3318 $\nu(\text{OH})_{\text{воды}}$.

Синтез $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (6). Растворенный в этаноле лиганд (1,0 ммоль, 0,27 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (3,0 мл) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$. Образовавшийся белый осадок комплекса **6** отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. После отделения осадка маточный раствор оставляли для кристаллизации при температуре $\sim 4^\circ\text{C}$, через неделю образовались светло-желтые кристаллы комплекса **6**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход: 0,31 г (70%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Eu}$: С 43,4, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 43,2, Н 4,3, N 7,7.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3267–3172 $\nu(\text{NH})$; 3078, 3028, 2999, 2963, 2951, 2928, 2901, 2882, 2860, 2831 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1491–1421, 1377, 1306, 1209, 1122 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1661, 1560 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1514, 1489, 1418, 1271, 1248, 1171, 1134, 1030 $R_{\text{колец}}$; 1344, 812 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Sm}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (7). Этанольный раствор (3,0 мл) лиганда (0,10 ммоль, 0,028 г) добавляли при перемешивании на магнитной мешалке к раствору $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,050 ммоль, 0,023 г) в этаноле (2,0 мл). При упаривании избытка этанола до $\frac{1}{2}$ от первоначального объема при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ образование осадка не наблюдалось. Полученный прозрачный раствор охладили сначала до комнатной температуры, а после до $\sim 4^\circ\text{C}$, после чего в течение нескольких дней образовался белый осадок комплекса **7**, который отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Маточный раствор после удаления осадка оставляли для кристаллизации при температуре $\sim 4^\circ\text{C}$, через две недели образовались светло-желтые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход: 0,031 г (72%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Sm}$: С 43,5, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 43,1, Н 4,1, N 7,7.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3267–3177 $\nu(\text{NH})$; 3080, 3024, 2999, 2962, 2953, 2928, 2903, 2872, 2858, 2831 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1481–1429, 1377, 1304, 1211, 1122 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1657, 1555 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1516, 1489, 1423, 1273, 1248, 1173, 1136, 1032 $R_{\text{колец}}$; 1344, 814 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (8). Этанольный раствор (3,0 мл) лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании на магнитной мешалке к раствору $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г) в этаноле (2,0 мл). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$. Образовавшийся белый осадок комплекса **8** отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Маточный раствор после удаления осадка оставляли для кристаллизации при температуре $\sim 4^\circ\text{C}$, через неделю образовались светло-желтые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход: 0,18 г (82 %).

Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Tb$: С 43,1, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 42,4, Н 4,0, N 7,9.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3262–3177 $\nu(NH)$; 3076, 3024, 3001, 2963, 2951, 2936, 2905, 2883, 2868, 2831 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1477–1429, 1377, 1304, 1211, 1122 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1659, 1553 $\nu(C=O)$; 1514, 1485, 1418, 1269, 1246, 1171, 1134, 1032 $R_{\text{колец}}$; 1339, 812 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Dy(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (9). Этанольный раствор (4,0 мл) лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании на магнитной мешалке к раствору $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,50 ммоль, 0,22 г) в этаноле (2,0 мл). При упаривании избытка этанола до $\frac{1}{2}$ объема при температуре $\sim 80^\circ C$ образование осадка не наблюдалось. Полученный прозрачный раствор охлаждали сначала до комнатной температуры, а после до $\sim 4^\circ C$. Через две недели образовались светло-желтые кристаллы комплекса **9**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,19 г (86%). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Dy$: С 43,0, Н 4,3, N 7,8; найдено: С 43,9, Н 4,0, N 7,3.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3264–3172 $\nu(NH)$; 3075, 3025, 3001, 2964, 2951, 2938, 2906, 2280, 2866, 2830 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1481–1429, 1376, 1308, 1211, 1124 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1658, 1554 $\nu(C=O)$; 1515, 1485, 1420, 1268, 1248, 1170, 1135, 1032 $R_{\text{колец}}$; 1342, 815 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Gd(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (10). Лиганд (0,50 ммоль, 0,14 г), растворенный в хлористом метиле (3,5 мл) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (2,0 мл) $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Образовавшийся раствор перемешивание в течение часа, после охлаждали до $\sim 4^\circ C$. Через несколько недель образовался осадок комплекса **10** желтого цвета, который отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,21 г (95%). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Gd$: С 43,2, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 43,1, Н 4,0, N 7,8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3254–3159 $\nu(NH)$; 3075, 3026, 2999, 2963, 2951, 2934, 2901, 2883, 2868, 2829 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1479–1431, 1377, 1302, 1211, 1121 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1659, 1555 $\nu(C=O)$; 1516, 1421, 1273, 1246, 1171, 1134, 1032 $R_{\text{колец}}$; 1342, 814 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Eu(L^3)_2(NO_3)_3]_n$ (11). Растворенный в 4,0 мл этанола лиганд (0,50 ммоль, 0,13 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (3,0 мл) $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,50 ммоль, 0,23 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 80^\circ C$ до $\frac{1}{2}$ от первоначального объема. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию. Комплекс **11** в виде бесцветных монокристаллов

образовывался через неделю. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,15 г (68%).

Комплекс **11** также образовывался при смешивании растворов лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) в 2 мл хлористого метилена и гексагидрата нитрата европия(III) (0,50 ммоль, 0,22 г) в 2,0 мл изопропанола. После длительного перемешивания наблюдалось образование соединения **11**, белый осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,19 г (86 %). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Eu$: С 43,4, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 43,8, Н 4,3, N 7,8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924 $\nu(NH)$; 3242, 3211, 3134, 3126, 3103, 3088, 3070, 3030, 3018, 2953, 2866, 2855 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1315, 1242, 1200, 1123, 1036, 980, 923, 887, 851, 775, 737, 631, 453, 437 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1668, 1616, 1558 $\nu(C=O)$; 1559, 1292, 1157, 1132, 1049, 887, 831, 723, 685, 596, 467, 418 $R_{кольца}$; 1491, 1348, 818 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Sm(L^3)_2(NO_3)_3]_n$ (12). Растворенный в 4,0 мл этанола лиганд (0,50 ммоль, 0,13 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (3,0 мл) $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 80^\circ C$ до $\frac{1}{2}$ первоначального объема. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию. Комплекс **12** в виде бесцветных монокристаллов образовывался через неделю. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,13 г (59%). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Sm$: С 43,5, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 43,4, Н 4,3, N 7,7.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924 $\nu(NH)$; 3240, 3212, 3145, 3134, 3126, 3103, 3088, 3071, 3063, 3028, 3019, 2953, 2868, 2855 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1315, 1244, 1200, 1122, 1036, 980, 926, 887, 852, 775, 741, 631, 451 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1668, 1616, 1562 $\nu(C=O)$; 1562, 1296, 1155, 1132, 1049, 887, 831, 723, 685, 586, 467, 415 $R_{кольца}$; 1491, 1350, 818 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Tb(L^3)_2(NO_3)_3]_n$ (13). Растворенный в 4,0 мл этанола лиганд (0,50 ммоль, 0,13 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (3,0 мл) $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 80^\circ C$ до $\frac{1}{2}$ первоначального объема. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию. Комплекс **13** в виде бесцветных монокристаллов образовывался через неделю. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,17 г (77%). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Tb$: С 43,1, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 42,4, Н 4,5, N 7,8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2926 $\nu(\text{NH})$; 3240, 3209, 3146, 3132, 3125, 3101, 3088, 3065, 3049, 3030, 3019, 2953, 2866, 2855 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1315, 1244, 1200, 1123, 1034, 980, 926, 887, 851, 775, 741, 631, 451 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1666, 1616, 1558 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1558, 1294, 1155, 1134, 1049, 887, 831, 729, 685, 598, 467, 413 $R_{\text{колец}}$; 1489, 1344, 818 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Dy}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (14). Растворенный в 4,0 мл этанола лиганд (0,50 ммоль, 0,13 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (3,0 мл) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ до $\frac{1}{2}$ первоначального объема. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию. Комплекс **14** в виде бесцветных монокристаллов образовывался через неделю. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,14 г (64%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Dy}$: С 43,0, Н 4,3, N 7,8; найдено: С 43,1, Н 4,3, N 7,6.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2926 $\nu(\text{NH})$; 3240, 3211, 3125, 3103, 3088, 3065, 3030, 3018, 2953, 2868, 2843 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1315, 1244, 1200, 1123, 1036, 980, 926, 887, 852, 775, 741, 631, 451 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1668, 1616, 1560 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1560, 1294, 1155, 1132, 1049, 887, 831, 723, 685, 588, 467, 413 $R_{\text{колец}}$; 1491, 1348, 818 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Gd}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (15). Растворенный в 4,0 мл этанола лиганд (0,50 ммоль, 0,13 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (3,0 мл) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию при $\sim 4^\circ\text{C}$. Комплекс **15** в виде бесцветных монокристаллов образовывался через несколько недель. Соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,16 г (73%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Gd}$: С 43,2, Н 4,3, N 7,9; найдено: С 43,0, Н 4,4, N 7,8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2926 $\nu(\text{NH})$; 3242, 3211, 3150, 3124, 3103, 3072, 3067, 3032, 3019, 2954, 2868, 2843 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1315, 1244, 1200, 1122, 1034, 978, 926, 889, 852, 771, 739, 631, 451, 428 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1668, 1616, 1558 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1558, 1294, 1157, 1132, 1051, 889, 831, 721, 685, 586, 467, 411 $R_{\text{колец}}$; 1491, 1350, 818 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Eu}(\text{L}^4)_3(\text{NO}_3)_3]$ (16). Навеску лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к растворенному в изопропанолу (4,0 мл) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г). Через несколько минут после растворения лиганда наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **16**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр,

промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,18 г (95 %). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{48}H_{57}N_6O_{18}Eu$: C 49,8, H 5,0, N 7,3; найдено: C 49,0, H 4,9, N 7,0.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3110-3059 $\nu(NH)$; 2955, 2925, 2875-2840 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1463, 1377, 1295, 1258, 1180, 1122, 1110, 1025, 980, 886, 758 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1648, 1620, 1590, 1575 $\nu(C=O)$; 1560, 1166, 1130, 1079, 845, 720 $R_{\text{колец}}$; 1405, 1333, 815 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Sm(L^4)_3(NO_3)_3]$ (17). Навеску лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к растворенному в изопропанолу (3,0 мл) $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,50 ммоль, 0,22 г), после чего сразу наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **17**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, под облучением УФ-лампы наблюдалось оранжевое свечение комплекса и сине-зеленое свечение лиганда. Очистку комплекса от примеси непрореагировавшего лиганда проводили путем перекристаллизации из хлористого метилена (4,0 мл), при этом происходило полное растворение комплекса **17** и примеси лиганда. Через неделю из образовавшегося раствора комплекса образовались светло-желтые монокристаллы. Выход: 0,14 г (74%). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{48}H_{57}N_6O_{18}Sm$: C 49,9, H 5,0, N 7,3; найдено: C 49,3, H 5,1, N 7,2.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3105-3055 $\nu(NH)$; 2955, 2928, 2870-2843 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1460, 1378, 1295, 1260, 1178, 1123, 1108, 1024, 978, 887, 755 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1648, 1618, 1588, 1575 $\nu(C=O)$; 1558, 1165, 1133, 1078, 846, 719 $R_{\text{колец}}$; 1403, 1335, 815 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Sm(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (17a). Растворенный в 2,0 мл хлористого метилена лиганд (0,25 ммоль, 0,068 г) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (2,0 мл) $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,25 ммоль, 0,11 г). Избыток растворителя удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 100^\circ C$ до $\frac{1}{2}$ от первоначального объема. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию при $\sim 4^\circ C$. Комплекс **17a** в виде светло-желтых монокристаллов образовывался через несколько часов. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,082 г (74%). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{40}N_5O_{16}Sm$: C 42,6, H 4,5, N 7,8; найдено: C 41,4, H 4,5, N 7,6.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3339 $\nu(H_2O)$; 3094-3063 $\nu(NH)$; 2965, 2949, 2922, 2866, 2851 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1501, 1468, 1418, 1385, 1302, 1257, 1186, 1126, 1113, 1024, 978, 885, 748 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1651, 1612, 1572 $\nu(C=O)$; 1541, 1167, 1142, 1041, 843, 736 $R_{\text{колец}}$; 1435, 1337, 818 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Tb(L^4)_3(NO_3)_3]$ (18). Навеску лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к растворенному в изопропанолу (4,0 мл) $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,50 ммоль, 0,21 г). После растворения лиганда через несколько минут желтоватый раствор начал мутнеть,

а после перемешивания в течение часа наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **18**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,16 г (84 %). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{48}H_{57}N_6O_{18}Tb$: С 49,5, Н 4,9, N 7,2; найдено: С 49,0, Н 5,3, N 7,0.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3105-3051 $\nu(\text{NH})$; 2953, 2926, 2874-2840 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1462, 1377, 1294, 1259, 1180, 1120, 1109, 1024, 976, 889, 754 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1649, 1618, 1589, 1574 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1556, 1165, 1132, 1078, 847, 721 $R_{\text{колец}}$; 1402, 1335, 814 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Через несколько недель из маточного раствора образовалось небольшое количество светло-желтых монокристаллов комплекса $[\text{Tb}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (**18a**).

Синтез $[\text{Dy}(\text{L}^4)_3(\text{NO}_3)_3]$ (**19**). Навеску лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к растворенному в изопропанолу (3,0 мл) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г), после чего наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **19**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, под облучением УФ-лампы установлено наличие непрореагировавшего лиганда (сине-зеленое свечение). Перекристаллизацию проводили в этаноле (2,0 мл), при этом происходило полное растворение комплекса **19** и примеси лиганда. Через неделю из раствора образовался желтоватый осадок. Выход: 0,097 г (51 %). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{48}H_{57}N_6O_{18}Dy$: С 49,3, Н 4,9, N 7,2; найдено: С 49,3, Н 5,3, N 7,2.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3108-3056 $\nu(\text{NH})$; 2952, 2925, 2874-2841 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1460, 1377, 1293, 1260, 1179, 1120, 1108, 1026, 978, 886, 754 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1648, 1621, 1590, 1573 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1558, 1167, 1130, 1080, 845, 721 $R_{\text{колец}}$; 1403, 1332, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Gd}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (**20**). Навеску лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к растворенному в изопропанолу (4,0 мл) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г). После растворения лиганда через несколько минут желтоватый раствор начал мутнеть, а после перемешивания в течение часа наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **20**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,13 г (56 %).

Комплекс **20** также образовывался при смешивании растворов лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) в 2,5 мл хлористого метилена и гексагидрата нитрата гадолиния(III) (0,50 ммоль, 0,22 г) в 2,0 мл изопропанола. При охлаждении полученного раствора до $\sim 4^\circ\text{C}$ через день наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **20**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,20 г (87 %). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{40}N_5O_{16}Gd$: С 42,3, Н 4,7, N 7,7; найдено: С 41,5, Н 4,1, N 7,7.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3308 $\nu(\text{H}_2\text{O})$; 3132-3067 $\nu(\text{NH})$; 2966, 2949, 2924, 2874-2847 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1499, 1435, 1385, 1286, 1257, 1186, 1124, 1113, 1026, 980, 885, 750 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1651, 1610, 1572 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1543, 1169, 1142, 1080, 845, 739 $R_{\text{колец}}$; 1418, 1338, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Через неделю в маточном растворе наблюдалось образование небольшого количества монокристаллов комплекса $[\text{Gd}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3] \cdot 2i\text{PrOH}$ (**20a**).

Синтез $[\text{Eu}(\text{L}^5)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (21**).** Растворенный в 2,0 мл этанола лиганд (0,20 ммоль, 0,052 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (2,0 мл) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,40 ммоль, 0,18 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$ до $\frac{1}{2}$ первоначального объема. Полученный желтоватый раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию при $\sim 4^\circ\text{C}$. Комплекс **21** в виде светло-желтых монокристаллов образовывался в течение нескольких недель. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,041 г (48 %). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Eu}$: С 45,1, Н 4,5, N 8,2; найдено: С 44,7, Н 4,7, N 8,2.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3238-3175 $\nu(\text{NH})$; 3076-3013, 2959, 2924, 2872-2847 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485-1427, 1377, 1304, 1215, 1180, 1013, 974, 823 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1662, 1614-1539 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1514, 1485-1427, 1283-1261, 1155, 1130, 1041, 862 $R_{\text{колец}}$; 1498, 1342, 835 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Sm}(\text{L}^5)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (22**).** Растворенный в 2,0 мл этанола лиганд (0,10 ммоль, 0,026 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (2,0 мл) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,20 ммоль, 0,089 г). Полученный желтоватый раствор оставляли на кристаллизацию при комнатной температуре. Комплекс **22** в виде светло-желтых монокристаллов образовывался в течение нескольких недель. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,023 г (55 %). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Sm}$: С 45,2, Н 4,5, N 8,2; найдено: С 44,4, Н 4,6, N 8,2.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3233-3182 $\nu(\text{NH})$; 3072-3016, 2961, 2928, 2880-2847 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1433, 1385, 1321, 1217, 1182, 1028, 977, 824 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1661, 1610, 1585-1539 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1516, 1410, 1281-1256, 1157, 1132, 1040, 864 $R_{\text{колец}}$; 1498, 1335, 835 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Tb}(\text{L}^5)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (23**).** Растворенный в 2,0 мл этанола лиганд (0,20 ммоль, 0,052 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (2,0 мл) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,40 ммоль, 0,17 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$ до $\frac{1}{2}$ первоначального объема. Полученный желтоватый раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию при $\sim 4^\circ\text{C}$. Комплекс **23** в виде светло-желтых монокристаллов образовывался в течение нескольких недель. Поликристаллическое соединение

отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,037 г (43 %).

Комплекс **23** также образовывался при добавлении навески лиганда (0,20 ммоль, 0,051 г) к растворенному в изопропанол (4,0 мл) $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,40 ммоль, 0,17 г) при перемешивании. После растворения лиганда полученный раствор оставили для кристаллизации при комнатной температуре. В течение нескольких часов наблюдалось образование монокристаллов. Полученное поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,060 г (70 %).

Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Tb$: С 44,7, Н 4,5, N 7,9; найдено: С 44,6, Н 4,7, N 7,9.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3236-3153 $\nu(NH)$; 3075-3016, 2963, 2930, 2889-2846 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1433, 1385, 1321, 1217, 1182, 1030, 978, 825 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1674-1614, 1558 $\nu(C=O)$; 1516, 1410, 1275, 1157, 1132, 1043, 862 $R_{\text{колец}}$; 1497, 1337, 835 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Dy(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (24). Растворенный в 3,0 мл хлористого метилена лиганд (0,5 ммоль, 0,13 г) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (3,0 мл) $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (1,0 ммоль, 0,44 г). При охлаждении полученного раствора до $\sim 4^\circ C$ через неделю наблюдалось образование светло-желтого осадка комплекса **24**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,12 г (54 %). Через неделю в маточном растворе наблюдалось образование небольшого количества бесцветных монокристаллов комплекса **24**. Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Dy$: С 44,5, Н 4,4, N 8,19; найдено: С 44,3, Н 4,1, N 8,2.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3252-3188 $\nu(NH)$; 3078-3017, 2966, 2934, 2887-2860 $\nu(CH_2, CH_3)$; 1435, 1380, 1321, 1217, 1182, 1030, 976, 824 $\delta(CH_2, CH_3)$; 1661, 1614, 1593-1539 $\nu(C=O)$; 1520, 1410, 1284-1259, 1159, 1132, 1043, 864 $R_{\text{колец}}$; 1497, 1335, 837 $\nu(NO_3^-)$.

Синтез $[Gd(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (25). Растворенный в 2,0 мл этанола лиганд (0,20 ммоль, 0,052 г) добавляли при перемешивании к этанольному раствору (1,5 мл) $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,40 ммоль, 0,18 г). Избыток этанола удаляли на магнитной мешалке при температуре $\sim 70^\circ C$ до $\frac{1}{2}$ первоначального объема. Полученный желтоватый раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию при $\sim 4^\circ C$. Комплекс **25** в виде светло-желтых монокристаллов образовывался в течение нескольких недель. Поликристаллическое соединение отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,050 г (58 %). Элементный анализ (%): вычислено для $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Gd$: С 44,7, Н 4,5, N 8,1; найдено: С 44,0, Н 4,6, N 8,1.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3236-3186 $\nu(\text{NH})$; 3094-3017, 2953, 2922, 2874-2845 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1462, 1377, 1319, 1215, 1180, 1028, 974, 824 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1663, 1614, 1583-1539 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1516, 1410, 1279-1259, 1155, 1130, 1041, 862 $R_{\text{колец}}$; 1495, 1344, 835 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Eu}(\text{L}^6)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (26). Навеску лиганда (1,0 ммоль, 0,27 г) добавляли при перемешивании к раствору $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 ммоль, 0,44 г) в изопропанолe (5,0 мл). После растворения лиганда через несколько минут прозрачный раствор начал мутнеть, а после перемешивания в течение получаса наблюдалось образование белого осадка комплекса **26**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,39 г (87%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Eu}$: С 40,3, Н 3,6, N 7,8; найдено: С 40,0, Н 3,9, N 7,8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3237-3159 $\nu(\text{NH})$; 2957, 2926, 2872-2856 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485, 1464, 1454, 1437, 1410, 1385, 1369, 1217, 1180, 978, 831 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1661, 1612-1537 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1612-1537, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862 $R_{\text{колец}}$, 1498, 1337, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Sm}(\text{L}^6)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (27). Навеску лиганда (0,50 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к раствору $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50 ммоль, 0,22 г) в изопропанолe (4,0 мл), после чего наблюдалось образование белого осадка комплекса **27**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, под облучением УФ-лампы наблюдалось оранжевое свечение комплекса и синее свечение лиганда. Осадок промыли хлористым метиленом (при этом примесь лиганда растворилась и свечение не обнаружено) и высушили на воздухе. Выход: 0,17 г (77%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Sm}$: С 40,4, Н 3,6, N 7,8; найдено: С 39,6, Н 3,4, N 7,8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3238-3167 $\nu(\text{NH})$; 2957, 2926, 2878-2856 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485, 1466, 1454, 1437, 1412, 1385, 1371, 1217, 1178, 976, 831 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1661, 1609-1533 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1609-1533, 1315, 1296, 1271, 1159, 1136, 1124, 860 $R_{\text{колец}}$, 1499, 1338, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Tb}(\text{L}^6)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (28). Навеску лиганда (1,0 ммоль, 0,28 г) добавляли при перемешивании к раствору $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,0 ммоль, 0,43 г) в изопропанолe (6,0 мл). После растворения лиганда через несколько минут прозрачный раствор начал мутнеть, а после перемешивания в течение получаса наблюдалось образование белого осадка комплекса **28**. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Маточный раствор оставляли для кристаллизации при температуре $\sim 4^\circ\text{C}$, через две недели образовались бесцветные монокристаллы комплекса **28**. Выход: 0,31 г (69%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Tb}$: С 40,0, Н 3,6, N 7,8; найдено: С 39,9, Н 3,5, N 7,7.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3240-3179 $\nu(\text{NH})$; 2959, 2924, 2870-2845 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485, 1466, 1454, 1437, 1412, 1385, 1371, 1217, 1178, 976, 831 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1663, 1607-1535 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1607-1535, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862 $R_{\text{колец}}$, 1499, 1338, 814 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Dy}(\text{L}^6)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (29). Растворенный в 1,0 мл хлористого метилена лиганд (0,5 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (3,0 мл) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,0 ммоль, 0,44 г). После длительного перемешивания наблюдалось образование комплекса **29**, белый осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,14 г (62%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Dy}$: С 39,9, Н 3,6, N 7,7; найдено: С 39,8, Н 3,4, N 7,9.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3252-3173 $\nu(\text{NH})$; 2961, 2936, 2883-2860 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1483, 1464, 1454, 1437, 1410, 1389, 1369, 1217, 1178, 976, 829 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1663, 1607-1535 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1607-1535, 1317, 1304, 1271, 1157, 1134, 860 $R_{\text{колец}}$, 1499, 1338, 814 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез $[\text{Gd}(\text{L}^6)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (30). Растворенный в 2,5 мл хлористого метилена лиганд (0,5 ммоль, 0,14 г) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (2,0 мл) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 ммоль, 0,22 г). После длительного перемешивания наблюдалось образование комплекса **30**, белый осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0,17 г (77%). Элементный анализ (%): вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Gd}$: С 40,1, Н 3,6, N 7,8; найдено: 39,8, Н 3,4, N 7,9.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3237-3159 $\nu(\text{NH})$; 2957, 2926, 2872-2856 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485, 1464, 1454, 1437, 1410, 1385, 1369, 1217, 1180, 978, 831 $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1661, 1612-1537 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1612-1537, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862 $R_{\text{колец}}$, 1498, 1337, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Синтез монокристаллов комплекса $[\text{Tb}(\text{L}^7)_3(\text{NO}_3)_3]$ (31). Навеску лиганда (0,25 ммоль, 0,072 г) добавляли при перемешивании к раствору $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,25 ммоль, 0,11 г) в изопропанол (3,0 мл). Образовавшийся раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре, через несколько недель в полученном растворе выпадение осадка не наблюдалось, а оставшееся небольшое количество раствора стало маслянистым. При добавлении 2,0 мл ацетонитрила наблюдалось растворение маслянистого вещества. В результате образовалось небольшое количество монокристаллов комплекса **31**.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез и характеристика полученных соединений

В данной работе 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион и его метокси-, метил- и хлоропроизводные были выбраны в качестве лигандов. Эти соединения получены по модифицированной методике, описанной Wolfbeis и Ziegler [224] (схема 9). Состав и чистота полученных органических соединений подтверждены ЯМР- и ИК-спектроскопией, а также рентгеноструктурным анализом.



Схема 9. Синтез 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлоропроизводных.

По данным рентгеноструктурного анализа выбранные лиганды кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе *P*-1 (триклинная сингония), исключением является *para*-метилзамещенный L⁵, для которого наблюдается моноклинная сингония с пространственной группой *P*2₁/*c*. В случае 2-метил-4-хлорзамещенного L⁷ формируются кристаллы как с триклинной, так и с моноклинной сингонией. Для всех лигандов характерно образование внутримолекулярной водородной связи N–H⋯O с расстоянием между атомом водорода и кислорода 1,92–2,06 Å (Табл. П2), данная связь сохраняется при комплексообразовании. Для большинства лигандов серии оба кольца (бензольное и циклогексановое) находятся в одной плоскости, торсионные углы C(H)–C–N–C(H) (φ_T), проходящие через два атома углерода фенильной группы и атомы азота и углерода енаминового фрагмента находятся в диапазоне 0,28–4,97° (Табл. П2). Значительные отличия наблюдаются для *meta*-метоксизамещенного L³: в элементарной ячейке свободного лиганда находятся две кристаллографически неэквивалентные молекулы и для каждой из них наблюдается поворот фенильных групп, что приводит к увеличению значения торсионного угла до 37,03° и 27,78° (рис. 34).

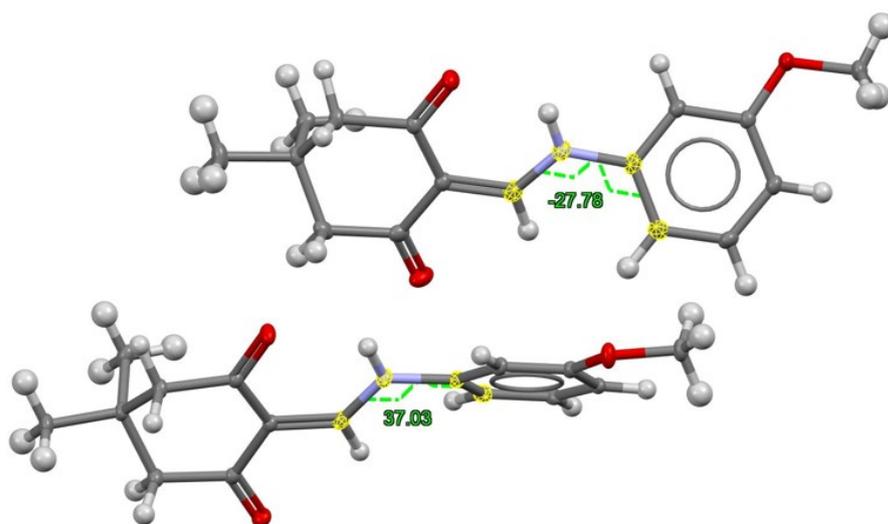


Рисунок 34. Торсионные углы C(H)–C–N–C(H) (φ_T) в лиганде L^3 .

3.1.1. Комплексы Ln(III) с 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

Поликристаллические фазы комплексов **1-3** состава $[Ln(L^1)_2(NO_3)_3]$ 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 (схема 10):

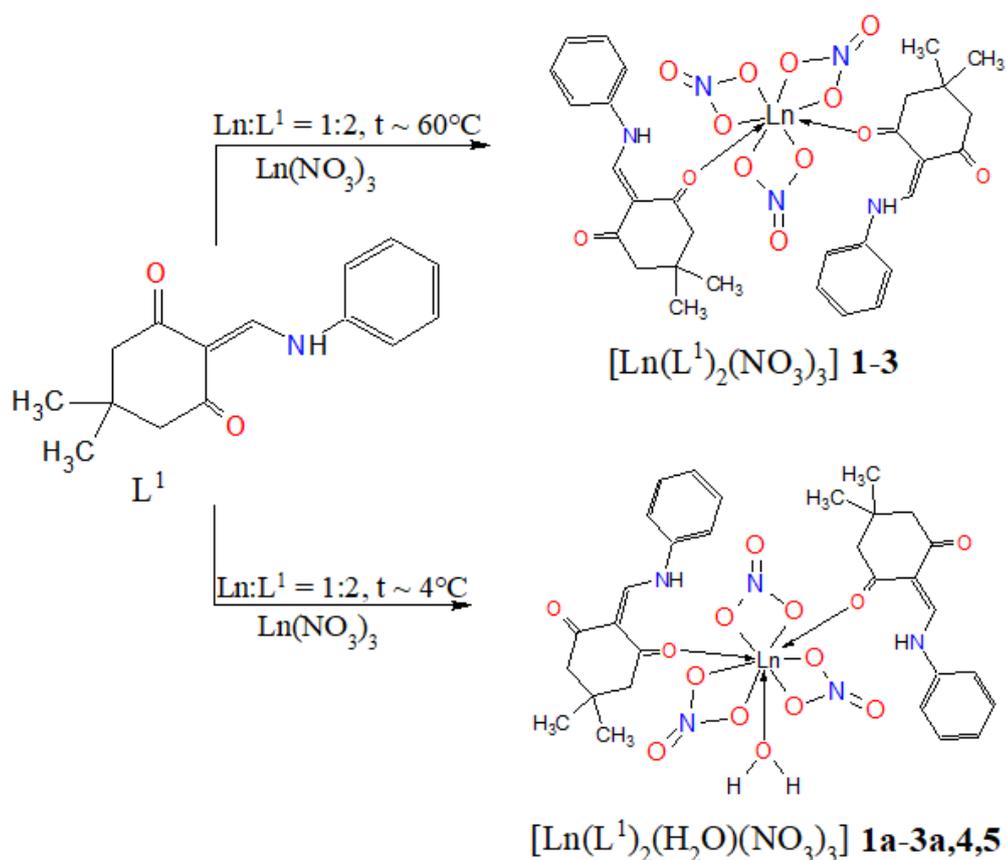


Схема 10. Синтез комплексов лантанидов(III) с 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом.

Образование комплекса диспрозия(III) аналогичного состава в указанных выше условиях не наблюдалось. Охлаждение до $\sim 4^\circ\text{C}$ полученного раствора с последующей кристаллизацией приводило к образованию монокристаллов комплекса $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (**4**). Если в процессе синтеза комплексов пропустить стадию упаривания растворителя, то смешивание растворов нитратов лантанидов с раствором лиганда в выбранных концентрациях не приводит к образованию поликристаллических фаз, при этом длительная кристаллизация при температуре $\sim 4^\circ\text{C}$ способствует росту монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. В результате описанной методики синтеза получены монокристаллы комплексов европия(III) **1a** и тербия(III) **3a** с общей формулой $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$. Замена ацетонитрила на хлористый метилен для растворения лиганда и изопропиловый спирт для растворения нитрата гадолиния(III) также привело к образованию бесцветных монокристаллов соединения $[\text{Gd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (**5**). Состав и методы характеристики всех полученных соединений с L^1 представлены в табл. 2.

Таблица 2. Список полученных координационных соединений РЗМ на основе лиганда L^1 и способы их характеристики.

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
$[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]$ (1) $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Eu}$	белый	824,6	65	СНН, ИК, РФА, СДО
$[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (1a) $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Eu}$	белый	842,6	60	СНН, РСА, РФА
$[\text{Sm}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]$ (2) $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Sm}$	белый	823,0	74	СНН, ИК, РФА
$[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]$ (3) $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Tb}$	белый	831,5	65	СНН, ИК, РФА
$[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (3a) $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Tb}$	белый	849,6	63	СНН, РСА, РФА
$[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (4) $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Dy}$	белый	853,1	66	СНН, ИК, РСА, РФА
$[\text{Gd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (5) $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{Gd}$	белый	847,9	40 86	СНН, ИК, РСА, РФА

Полученные фазы **1-3** соответствуют комплексу состава $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]$, что подтверждается элементным анализом, а по данным рентгенофазового анализа соединения **1-3** являются изоморфными (рис. 35). В ИК-спектре лиганда присутствует малоинтенсивная полоса NH-колебаний в области $3247\text{--}3154\text{ см}^{-1}$, эта полоса присутствует и в спектрах всех комплексов. При комплексообразовании наблюдается небольшой сдвиг валентных колебаний C=O-группы в низкочастотную область, что свидетельствует о координации этих групп к иону металла.

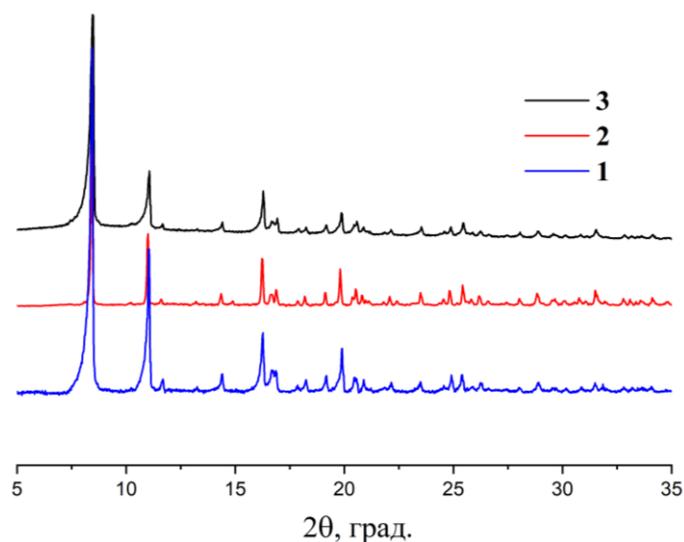


Рисунок 35. Экспериментальные порошковые дифрактограммы координационных соединений $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]$ **1-3**.

Перекристаллизация комплекса **2** из этанола привела к образованию бесцветных монокристаллов $[\text{Sm}(\text{L}^1)_2(\text{EtOH})(\text{NO}_3)_3]_n$ (**2a**). По данным рентгеноструктурного анализа комплекс **2a** является зигзагообразной полимерной цепочкой, располагающейся вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 36а). В координационном окружении иона самария(III) находятся шесть атомов кислорода трех нитрато-групп, два атома кислорода, относящихся к двум молекулам L^1 , а также атом кислорода молекулы этанола. В результате координационное число центрального атома равно десяти (рис. 36б). Органический лиганд демонстрирует два способа координации: монодентатный и бидентатно-мостиковый, приводящий к формированию полимерной цепи. Нитрато-группы координируются хелатно.

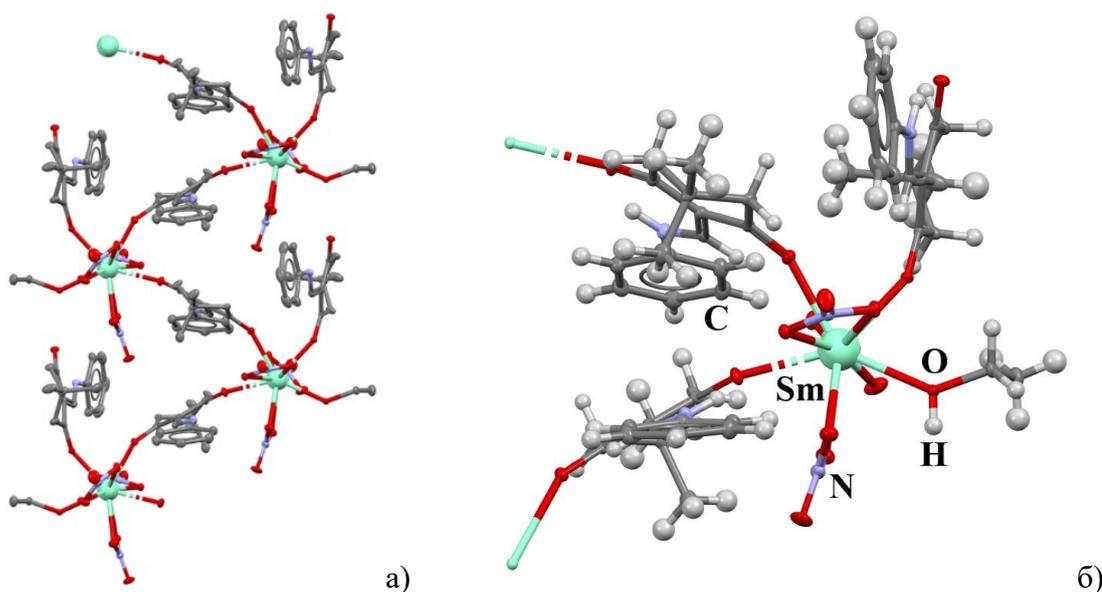


Рисунок 36. Полимерная цепочка $[\text{Sm}(\text{L}^1)_2(\text{EtOH})(\text{NO}_3)_3]_n$, атомы водорода не показаны (а) и фрагмент комплекса **2a** (б).

Поскольку для комплексных соединений лантанидов характерны большие координационные числа и, как следствие, разнообразие координационных полиэдров, то для установления типа полиэдра используется «Shape Measure» анализ с помощью программы SHAPE 2.1 [225]. Параметр S представляет собой среднеквадратичное отклонение от структуры с желаемой симметрией и вычисляется для набора точек (положение атомов) относительно вершин идеальных эталонных многогранников, центрированных или нецентрированных. Нецентрированные многогранники предназначены для представления структур кластеров без центрального атома, тогда как центрированные многогранники обычно отражают координационную сферу центрального атома. Если экспериментально полученная структура соответствует симметрии определенного полиэдра, тогда параметр S равен нулю. При этом данный параметр возрастает по мере отклонения симметрии от идеальной [226]. Все значения S независимо от типа полиэдра рассчитываются в одной шкале, и, следовательно, являются сопоставимыми. В результате можно сравнивать, например, степень октаэдричности различных искаженных комплексов с КЧ = 6.

В случае комплекса **2a** «Shape Measure» анализ показал, что координационный полиэдр самария(III) близок к сфенокороне J87 (рис. П1) с параметром $S(C_{2v})$ равным 2,91. Длины связей Sm–O лежат в диапазоне 2,39–2,60 Å (табл. П3). Координация монодентатного лиганда происходит атомом кислорода циклогександиона (рис. П2), который не участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи N–H...O. Некоординированный атом кислорода участвует в образовании как внутримолекулярных (расстояние N...O 2,61 Å), так и межмолекулярных водородных связей с координированной молекулой этанола, расстояние между кислородами O...O равно 2,67 Å (рис. П3). Геометрия свободной молекулы лиганда мало меняется в результате образования комплекса **2a**. Заметно отличается только расположение фенильной группы, которая в свободном лиганде находится практически в одной плоскости с енаминовым фрагментом – торсионный угол C(H)–C–N–C(H) (φ_T) равен 1,81° (рис. П4), тогда как при комплексообразовании наблюдается поворот фенильных групп до величины торсионных углов $\varphi_T = 16,10^\circ; 22,2^\circ$ для монодентатного и мостикового L^1 соответственно.

Методом РСА установлено, что комплексы **1a**, **3a**, **4** и **5** являются моноядерными и кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе $P-1$ (триклинная сингония). К центральному атому координируются монодентатно два лиганда L^1 , хелатно три нитрат-иона и молекула воды, что приводит к координационному числу равному девяти (рис. 37). Координационный полиэдр Ln(III) можно описать как «маффин» с параметром $S(C_s) = 2,06$ для **1a**, 1,98 для **3a**, 2,08 для **4** и 2,06 для **5** или квадратную антипризму со сферической шапкой с $S(C_{4v})$ равным 2,19 для **1a**, 2,08 для **3a**, 2,14 для **4** и 2,15 для **5** (рис. П1). Расстояния Ln–O лежат в диапазоне 2,34–2,49 Å для Eu(III), 2,31–2,47 Å для Tb(III), 2,29–2,46 Å для Dy(III) и 2,34–2,49 Å

для Gd(III) (табл. ПЗ). В случае комплексов **1a** и **3a** в одной из молекул лиганда наблюдается разупорядочение некоординированного атома кислорода и азота, при этом для комплекса диспрозия **4** разупорядочение происходит для целой молекулы L^1 в соотношении 0,5:0,5. Поворот фенильной группы L^1 также происходит и в моноядерных соединениях, при этом значение торсионного угла φ_T больше в случае разупорядоченной молекулы лиганда, например, для комплекса **4** значения φ_T составляют $5,87^\circ$ и $19,80^\circ$. Межмолекулярные водородные связи O–H...O образуются между молекулой воды и L^1 с расстоянием O...O 2,69 и 2,81 Å, образуя двойную цепочку (рис. П5).

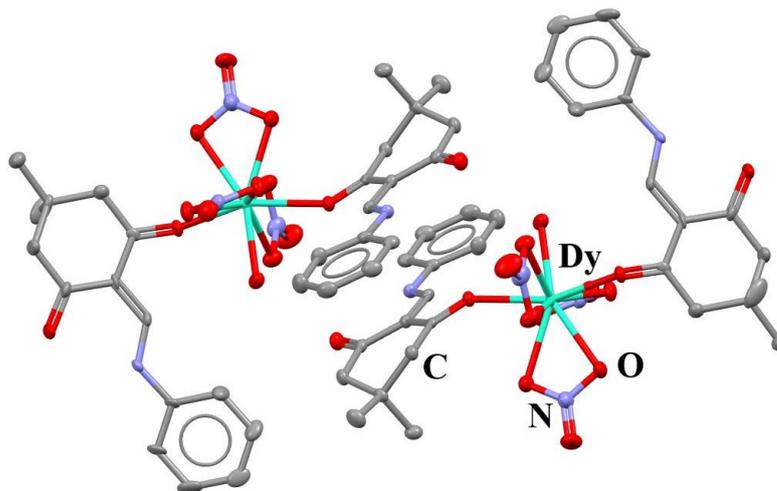


Рисунок 37. Строение комплексов $[Ln(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]$. Атомы водорода не показаны.

Экспериментальные дифрактограммы поликристаллических образцов соединений **1-3** не совпадают с рассчитанными из данных PCA (рис. П6). Однако их состав однозначно согласуется с формулой $[Ln(L^1)_2(NO_3)_3]$, что подтверждено данными элементного анализа. Дифрактограммы соединений **4** и **5** совпадает с рассчитанной по данным PCA, что свидетельствует о представительности единичного монокристалла всей образовавшейся массе комплекса (рис. П7) [227].

3.1.2. Комплексы Ln(III) с 2-[[4-метоксифенил]амино]метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

В качестве растворителя для серии координационных соединений на основе лиганда L^2 был выбран этиловый спирт, поскольку методика синтеза, описанная ранее для комплексов с L^1 , с использованием ацетонитрила в качестве растворителя не привела к образованию комплексов. Соединения **6-9** выделены в виде монокристаллов из раствора, полученного при смешивании нитратов лантанидов(III) и L^2 , растворенных в этаноле, с последующим упариванием избытка растворителя. Уравнение реакции приведено ниже (схема 11):

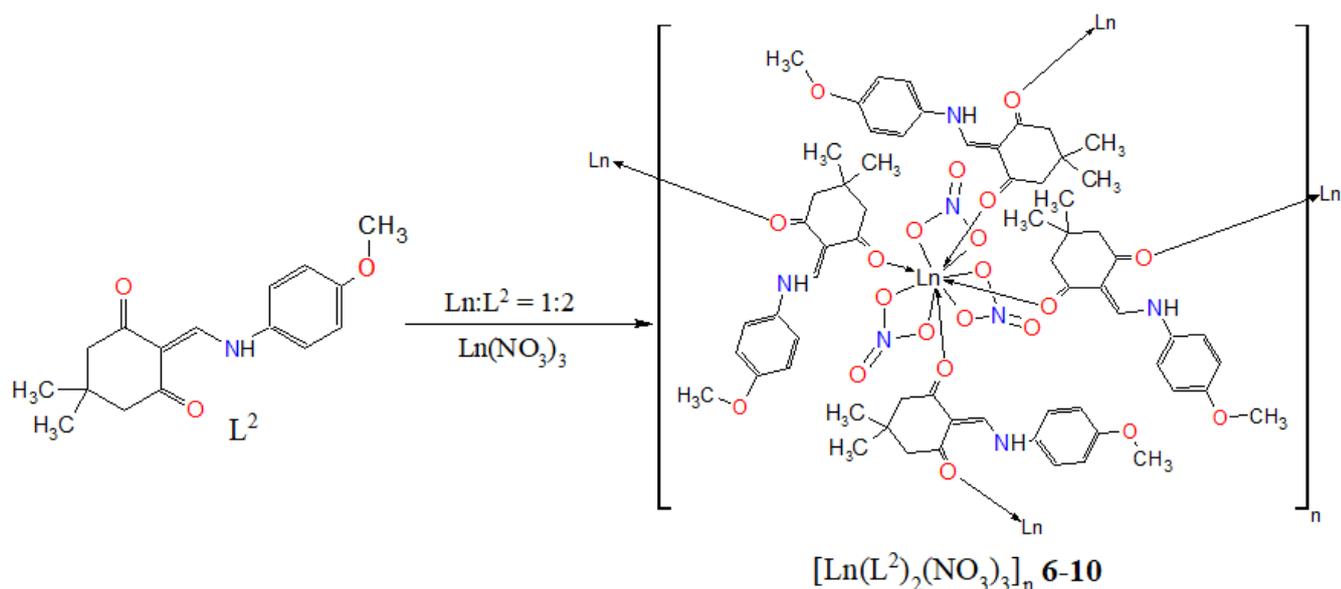


Схема 11. Синтез комплексов лантанидов(III) с 2-[[4-метоксифенил)амино]метиле́н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом.

Для синтеза использовалось мольное соотношение металл:лиганд = 1:2, однако аналогичные продукты образовывались и при соотношении 1:1. При этом координационные соединения $[Ln(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ также можно получить при смешивании растворов лиганда и нитрата лантанида(III), растворенных в хлористом метиле́не и изопропиловом спирте соответственно. По описанной методике был выделен комплекс гадолиния(III) **10** в виде осадка желтого цвета. Полученные координационные соединения и способы их характеристики представлены в таблице 3

Таблица 3. Список полученных координационных соединений РЗМ на основе лиганда L^2 и способы их характеристики.

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
$[Eu(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (6) $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Eu$	светло-желтый	884,6	70	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[Sm(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (7) $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Sm$	светло-желтый	883,0	72	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[Tb(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (8) $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Tb$	светло-желтый	891,6	82	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[Dy(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (9) $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Dy$	светло-желтый	895,2	86	СНН, ИК, РФА, РСА
$[Gd(L^2)_2(NO_3)_3]_n$ (10) $C_{32}H_{38}N_5O_{15}Gd$	желтый	889,9	95	СНН, ИК, РФА

Комплексы **6-10** изоструктурны друг другу, что подтверждается рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом (рис. 4). Данные элементного анализа полученных соединений

соответствуют составу $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]$. По данным термогравиметрического анализа, комплексы европия(III) и самария(III) стабильны до 265 °С, а тербия – до 250 °С (рис. П8-10). В ИК-спектрах лиганда и комплексов широкая и малоинтенсивная полоса колебаний $\nu(\text{NH})$ остается неизменной, что свидетельствует о том, что данная группа не участвует в координации лиганда к ионам металлов. Положение полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при комплексообразовании, напротив, смещается в низкочастотную область и уширяется, что указывает на координацию лиганда к иону металла атомами кислорода циклогександиона.

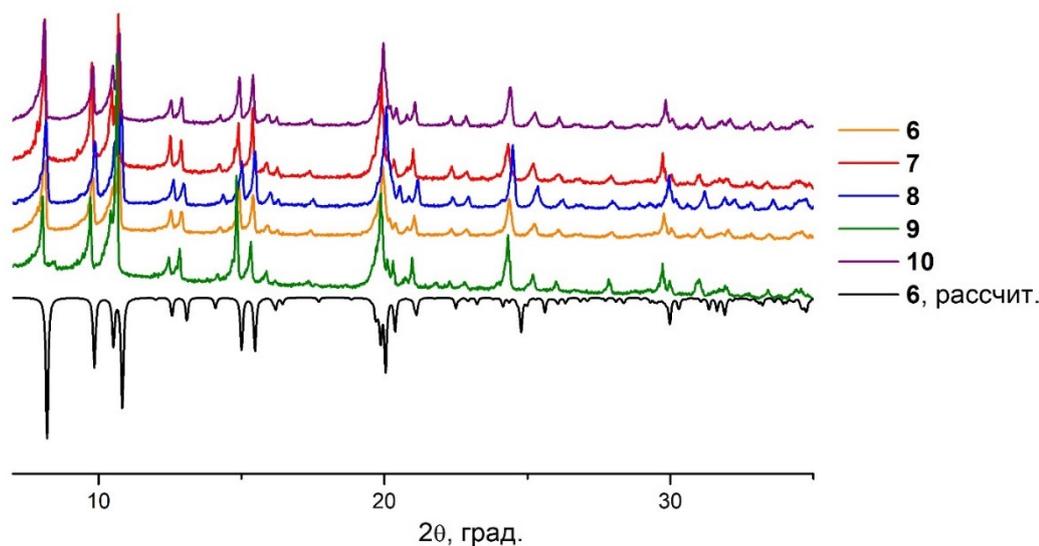


Рисунок 38. Рассчитанная по структуре монокристалла (черная линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ **6-10**.

Полученные комплексы **6-9** кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$ (моноклинная сингония). Координационное окружение лантанид-иона состоит из десяти атомов кислорода четырех молекул лиганда и трех бидентатных нитрато-групп (рис. 39а). В отличие от комплекса **2а**, 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 . По данным анализа «Shape Measure» координационный полиэдр $\text{Ln}(\text{III})$ близок к двушапочной квадратной антипризме J17 (рис. П11а) с параметром $S(D4d) = 2,82, 2,92, 2,70$ и $2,64$ для **6, 7, 8** и **9** соответственно. L^2 координируется бидентатно-мостиковым способом, что приводит к образованию полимерной слоистой структуры, располагающейся параллельно кристаллографической плоскости ab (рис. 39б). Нитрат-ионы проявляют только бидентатно-циклическую координацию. Длины связей и торсионные углы в серии комплексов близки друг другу (табл. П4). Торсионный угол $\text{C}(\text{H})-\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{H})$ в некоординированной молекуле L^2 равен $7,0^\circ$ (рис. П12), при комплексообразовании он увеличивается до $\sim 27,9^\circ$. Внутримолекулярная водородная связь $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ в лиганде сохраняется и в комплексах, а расстояние $\text{O}\cdots\text{N}$ составляет примерно $2,77 \text{ \AA}$.

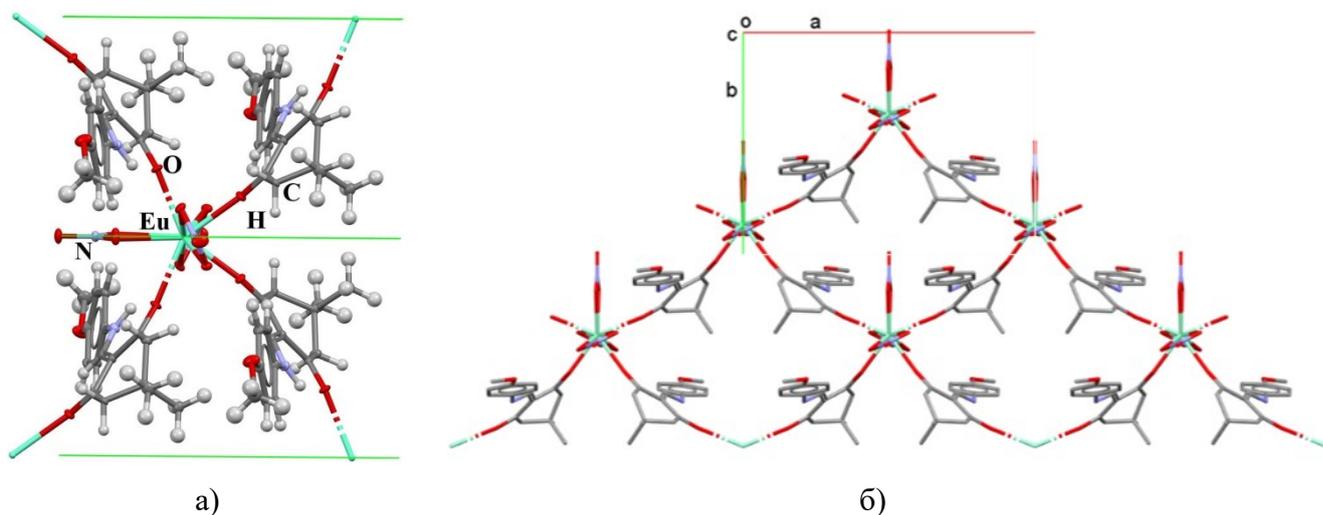


Рисунок 39. Координационный узел комплекса $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (а) и полимерная слоистая структура (б), атомы водорода не показаны.

3.1.3. Комплексы $\text{Ln}(\text{III})$ с 2-[[3-метоксифенил)амино]метиле́н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дио́ном

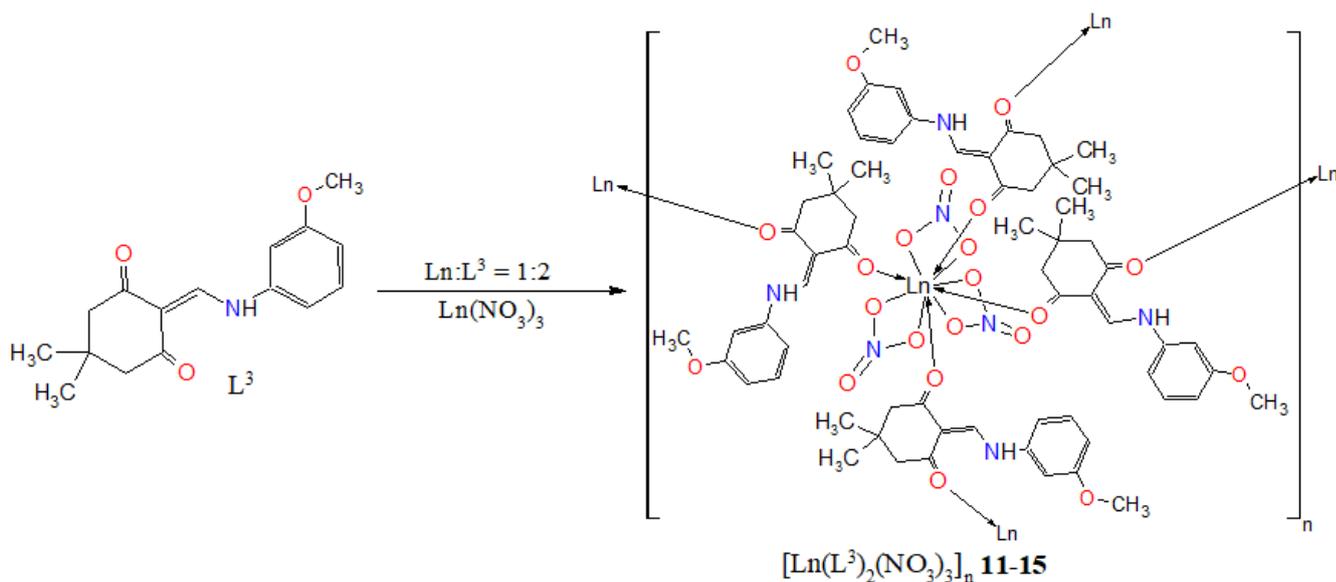


Схема 12. Синтез комплексов лантанидов(III) с 2-[[3-метоксифенил)амино]метиле́н}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дио́ном.

Комплексы лантанидов(III) **11-15** на основе лиганда L^3 с метокси-группой в *мета*-положении бензольного кольца получены в виде монокристаллов. Синтез в ацетонитриле не привел к образованию комплексов, как и в случае с серией соединений на основе L^2 . 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 с последующим выделением продукта в виде монокристаллов

(схема 12). Полученные комплексы и способы их характеристики представлены в таблице 4. В ходе синтеза получают координационные соединения с общей формулой $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$, что подтверждается элементным анализом. Данные ИК-спектра лиганда хорошо согласуются с таковыми для комплексов. Колебания связи N–H в молекуле лиганда наблюдаются при $\sim 2924 \text{ см}^{-1}$ (интенсивная полоса) как в спектре лиганда, так и в спектрах соединений **11-15**. Валентные колебания C–H групп располагаются в диапазоне $3240\text{--}2840 \text{ см}^{-1}$ в виде узких полос. В среднем колебания карбонильной группы находятся при 1668, 1616 и 1560 см^{-1} . При комплексообразовании некоторые широкие полосы, присутствующие в свободном лиганде, расщепляются на несколько более узких. Например, вместо широкой полосы при $1049\text{--}1001 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемой в спектре лиганда, появляются полосы при 1049, 1036 и 980 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям ароматического кольца. С помощью термогравиметрического анализа показано, что комплексы европия(III) **11** и самария(III) **12** стабильны до $\sim 267^\circ\text{C}$, а соединение тербия(III) **13** и гадолиния(III) **15** – до 243 и 249°C соответственно. При этом комплекс диспрозия(III) **14** оказался термически неустойчивым (рис. П13-17).

Таблица 4. Список полученных координационных соединений РЗМ на основе лиганда L^3 и способы их характеристики.

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
$[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (11) $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Eu}$	белый	884,6	68	CHN, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[\text{Sm}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (12) $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Sm}$	белый	883,0	59	CHN, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (13) $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Tb}$	белый	891,6	77	CHN, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[\text{Dy}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (14) $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Dy}$	белый	895,2	64	CHN, ИК, РФА, РСА, СДО, ТГА
$[\text{Gd}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (15) $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{Gd}$	белый	889,9	73	CHN, ИК, РФА, РСА, ТГА

Поскольку соединения **11-15** выделены в виде монокристаллов, то для подтверждения однофазности веществ полученные кристаллы измельчали и исследовали методом рентгенофазового анализа. По данным РФА, поликристаллические фазы соответствуют монокристаллам (рис. 40).

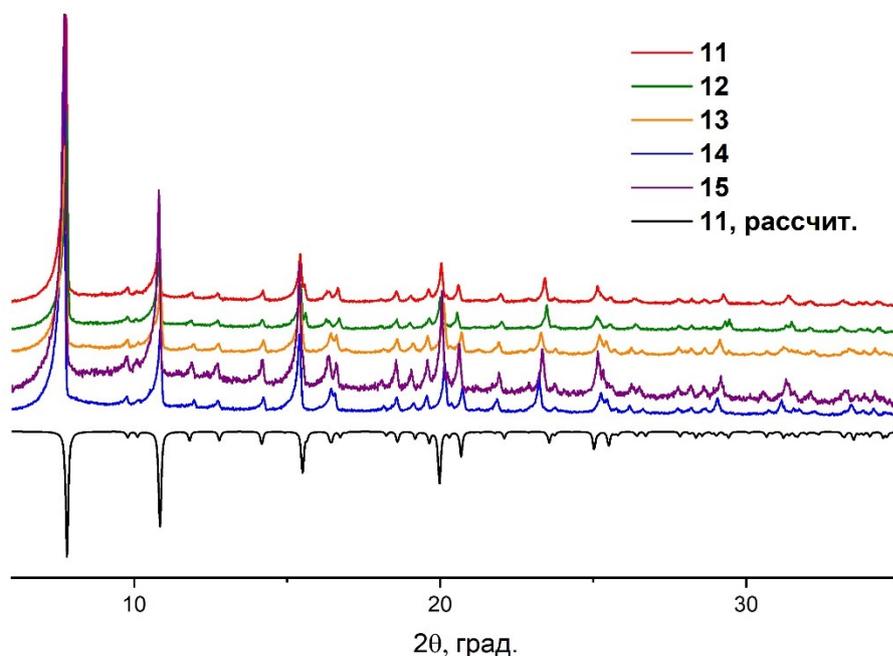


Рисунок 40. Рассчитанная по структуре монокристалла (черная линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$.

Полученные комплексные соединения **11-15** изоморфны и кристаллизуются в пространственной группе $Pbcn$ (ромбическая сингония). Как и в случае комплексов с L^2 , координационная сфера центрального атома содержит десять атомов кислорода (рис. 41а). Четыре из них относятся к четырем молекулам лиганда, а остальные шесть – к трем нитратогруппам. Координационный полиэдр лантанид-иона близок к сфенокороне J87 (рис. П11б) с параметром $S(C2v)$ равным 1,86, 1,87, 1,85, 1,77 и 1,82 для комплексов **11-15** соответственно (анализ «Shape Measure»). Через центральный атом и одну нитратную группу (связь $\text{N}=\text{O}$) параллельно кристаллографической оси b так же, как и в комплексах **6-9**, проходит ось второго порядка. Длины связей и торсионные углы в полученных комплексах имеют близкие значения (табл. П5). Расстояния $\text{Ln}-\text{O}(\text{L}^3)$ лежат в пределах 2,31–2,46 Å, а $\text{Ln}-\text{O}(\text{NO}_3)$ – 2,48–2,56 Å. При комплексообразовании поворот фенильных групп в лиганде увеличивается до значения $\varphi_T \sim 41,3^\circ$. L^3 проявляет бидентатно-мостиковую координацию, что приводит к возникновению полимерной структуры. Этот полимер располагается параллельно кристаллографической плоскости ab , образуя сетку (рис. 41б). Расстояние между атомами кислорода и азота $\text{O}\cdots\text{N}$ внутримолекулярной водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ в лиганде составляет $\sim 2,74$ Å.

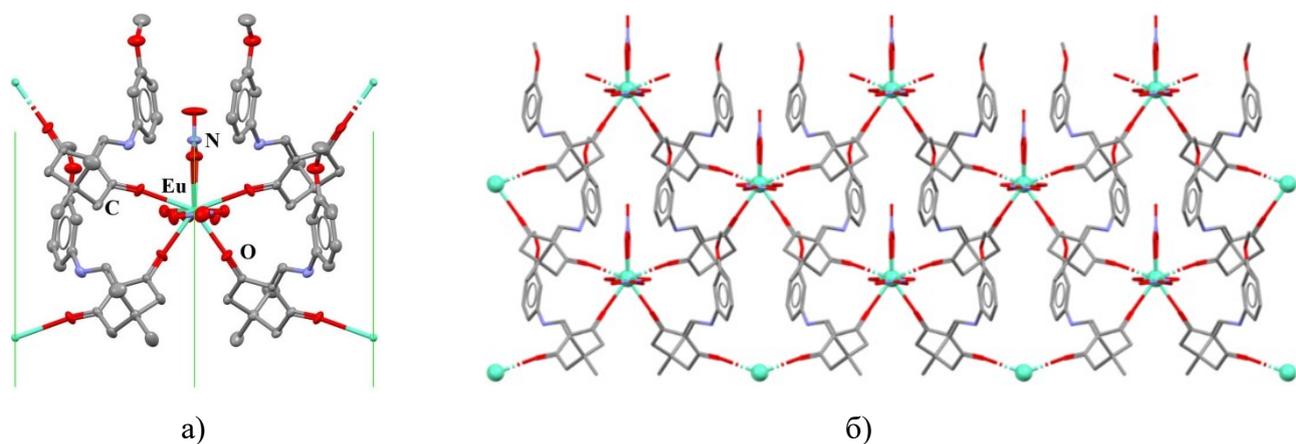


Рисунок 41. Координационное окружение центрального атома в комплексе $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (а) и полимерная слоистая структура (б). Атомы водорода не показаны.

3.1.4. Комплексы Ln(III) с 2-{{(2-метоксифенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

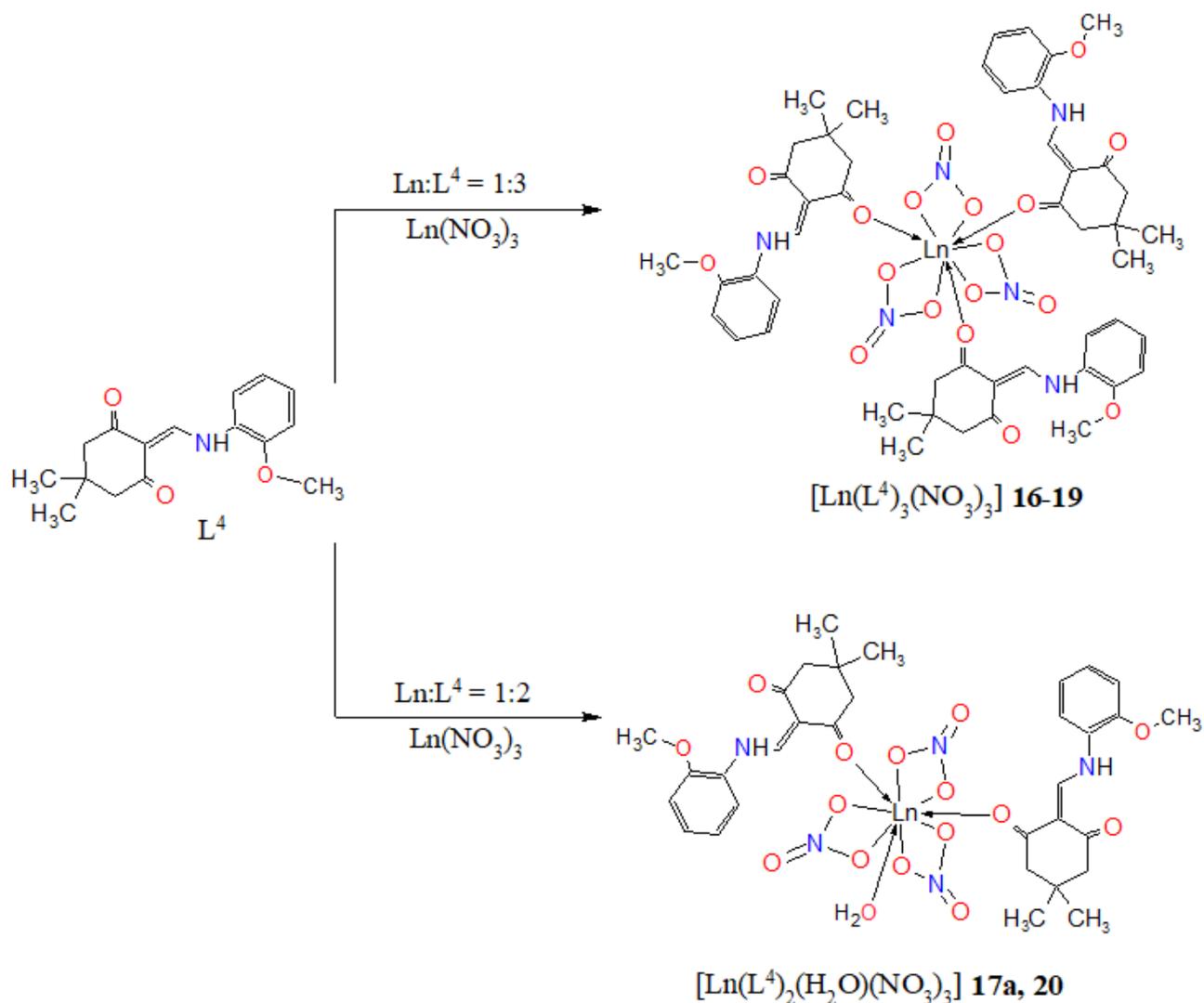


Схема 13. Синтез комплексов лантанидов(III) с 2-{{(2-метоксифенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом.

Образование комплексов лантанидов(III) с лигандом L^4 , у которого OCH_3 -группа находится в *орто*-положении бензольного кольца, не наблюдалось при использовании ацетонитрила или этилового спирта в качестве растворителей. В результате искомые координационные соединения с общей формулой $[Ln(L^4)_3(NO_3)_3]$ были получены в виде светло-желтых осадков комплексов **16-19** при добавлении навески L^4 к изопропанольному раствору нитрата $Ln(III)$ при мольном соотношении металл:лиганд = 1:1 (схема 13). По данным РФА координационные соединения **16-19** являются кристаллическими и изоморфными друг другу. Порошковые дифрактограммы согласуются с рассчитанной дифрактограммой для комплекса **17** по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 42). При медленной кристаллизации из маточного раствора, полученного после отделения поликристаллической фазы комплекса тербия(III), были получены монокристаллы состава $[Tb(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (**18a**) пригодные для рентгеноструктурного анализа. Количество кристаллов **18a** не позволило выполнить полную характеристику данного комплекса. Состав и способы характеристики соединений РЗЭ на основе L^4 представлены в таблице 5.

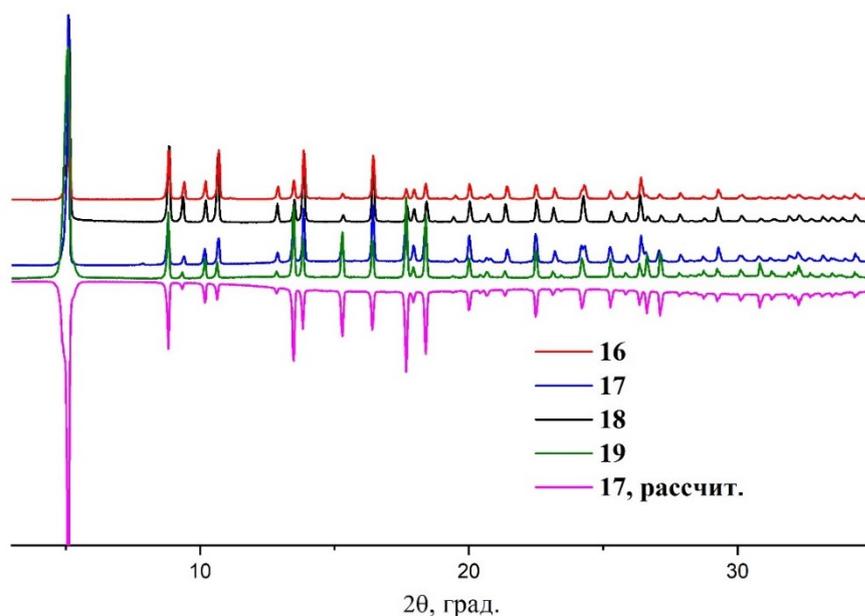


Рисунок 42. Рассчитанная по структуре монокристалла (лиловая линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов $[Ln(L^4)_3(NO_3)_3]$.

Таблица 5. Список полученных координационных соединений РЗМ на основе лиганда L^4 и способы их характеристики.

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
$[Eu(L^4)_3(NO_3)_3]$ (16) $C_{48}H_{57}N_6O_{18}Eu$	светло-желтый	1158,0	95	СНН, ИК, РФА
$[Sm(L^4)_3(NO_3)_3]$ (17) $C_{48}H_{57}N_6O_{18}Sm$	светло-желтый	1156,3	74	СНН, ИК, РФА, РСА

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеризации
[Sm(L ⁴) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (17a) C ₃₂ H ₄₀ N ₅ O ₁₆ Sm	светло- желтый	901,0	74	CHN, ИК, РФА, РСА
[Tb(L ⁴) ₃ (NO ₃) ₃] (18) C ₄₈ H ₅₇ N ₆ O ₁₈ Tb	светло- желтый	1164,9	84	CHN, ИК, РФА, СДО
[Dy(L ⁴) ₃ (NO ₃) ₃] (19) C ₄₈ H ₅₇ N ₆ O ₁₈ Dy	желтый	1168,5	51	CHN, ИК, РФА
[Gd(L ⁴) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₃] (20) C ₃₂ H ₄₀ N ₅ O ₁₆ Gd	светло- желтый	907,9	56 87	CHN, ИК, РФА, РСА

В ИК-спектрах полученных комплексов полоса, относящаяся к колебаниям связи N–H, проявляется в виде широкой полосы с низкой интенсивностью как в спектре лиганда, так и в спектрах полученных комплексов. Полосы валентных колебаний C–H групп наблюдаются в диапазоне 2955–2840 см⁻¹. В спектрах комплексов наблюдается небольшой сдвиг в низкочастотную область полосы ν(C=O) вследствие координации этой группы к иону металла. При комплексообразовании широкая полоса при 771-702 см⁻¹, присутствующая в свободном лиганде, расщепляется на две узких при 754 и 721 см⁻¹, что соответствует валентно-деформационным колебаниям ароматического кольца и C–H групп.

В результате проведения синтеза комплекса гадолиния(III) в тех же условиях образуется соединение [Gd(L⁴)₂(H₂O)(NO₃)₃] (**20**), в котором соотношение металл:лиганд = 1:2 в отличие от комплексов **16-19** (схема 13). Растворение лиганда в хлористом метиле и добавление этого раствора к нитрату гадолиния(III), растворенного в изопропиловом спирте, также приводит к образованию комплекса **20**. При смешивании растворов лиганда и нитрата самария(III) в этих же условиях (хлористый метил и изопропиловый спирт) наблюдается образование монокристаллов комплекса [Sm(L⁴)₂(H₂O)(NO₃)₃] (**17a**). Рентгенофазовый анализ подтвердил изоморфность комплексов **17a** и **20** друг другу (рис. 43).

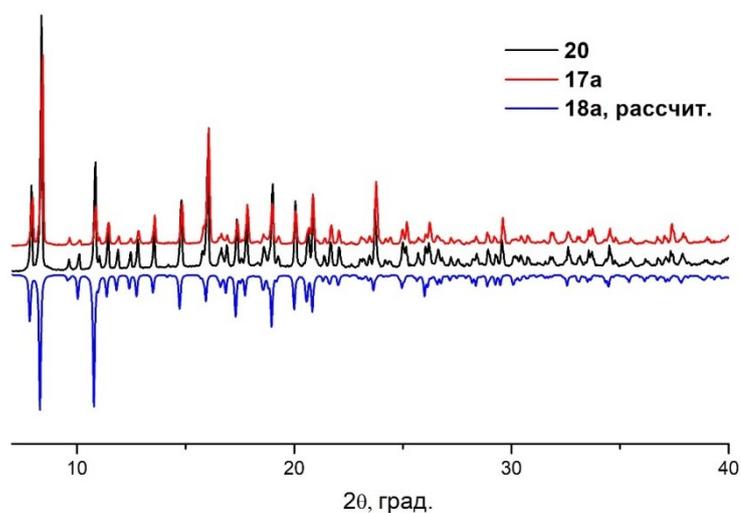


Рисунок 43. Рассчитанная по структуре монокристалла (синяя линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов [Ln(L⁴)₂(H₂O)(NO₃)₃].

Для комплекса $[\text{Sm}(\text{L}^4)_3(\text{NO}_3)_3]$ были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Данное соединение кристаллизуется в пространственной группе $P-3$ (тригональная сингония) и является моноядерным $[\text{Sm}(\text{L}^4)_3(\text{NO}_3)_3]$. Через центральный атом проходит ось третьего порядка, а координационная сфера состоит из девяти атомов кислорода: три атома кислорода от трех молекул лиганда L^4 и шесть атомов кислорода – от трех нитрато-групп (рис. 44а). L^4 проявляет только монодентатный способ координации, а нитрато-группа – бидентатно-циклический, как и во всех рассматриваемых соединениях. С помощью анализа «Shape Measure» однозначно установить тип координационного полиэдра (рис. П11в) невозможно, поскольку близкие значения параметра S наблюдается для четырех полиэдров: $S(C_s) = 2,88$ для типа «маффин», $S(D3h) = 2,57$ для сферически трехшапочной тригональной призмы, $S(D3h) = 2,88$ для трехшапочной тригональной призмы J51 и $S(C4v) = 2,77$ для квадратной антипризмы со сферической шапкой. Длина связи $\text{Sm}-\text{O}(\text{L}^4)$ составляет 2,35 Å, а $\text{Sm}-\text{O}(\text{NO}_3) - 2,52$ и 2,53 Å (табл. П5). При комплексообразовании фенильная группа лиганда расположена практически в одной плоскости с енаминовым фрагментом ($\varphi_{\text{т}} = 1,1^\circ$), а расстояние $\text{O}\cdots\text{N}$ внутримолекулярной водородной связи равно 2,65 Å. Между фенильными группами соседних молекул комплекса наблюдается π - π взаимодействие с расстоянием 3,81 Å (рис. П18). В результате π -стэкинга молекулы комплекса $[\text{Sm}(\text{L}^4)_3(\text{NO}_3)_3]$ образуют слоистую структуру, располагающуюся параллельно кристаллографической плоскости ab (рис. 44б).

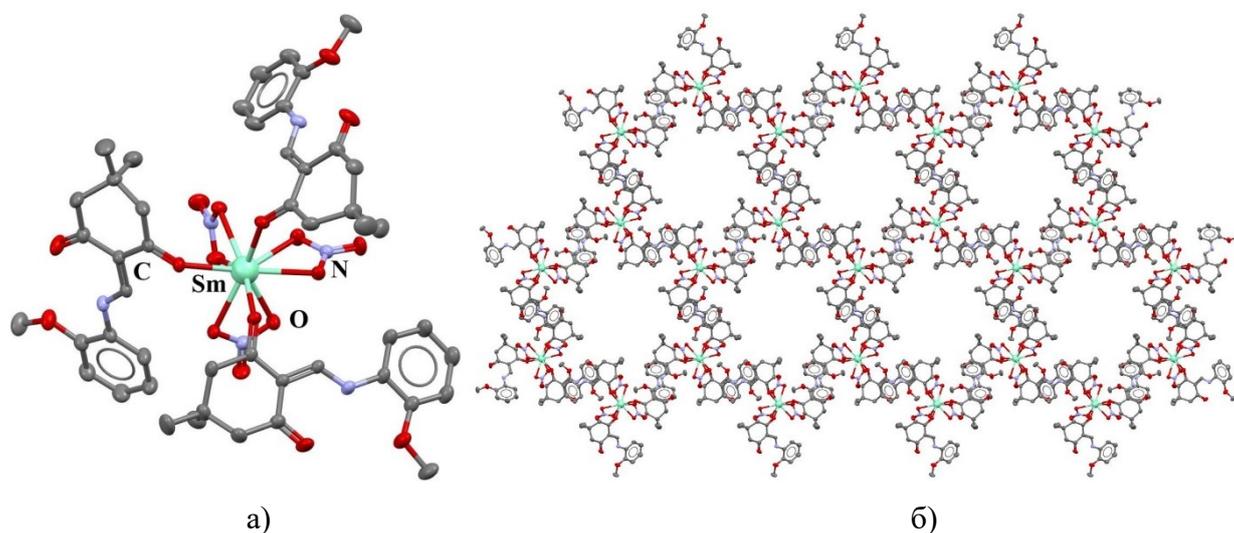


Рисунок 44. Структура комплекса $[\text{Sm}(\text{L}^4)_3(\text{NO}_3)_3]$ (а) и упаковка молекул комплекса **17** в результате π -стэкинга. Атомы водорода не показаны.

Координационные соединения **17а** и **18а** с общей формулой $[\text{Ln}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ 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 замещается на молекулу воды (рис. 45а). Лиганд

координируется монодентатно, нитрато-группа – бидентатно-циклически. Как и в случае с комплексом **17**, геометрию координационного полиэдра комплексов можно описать несколькими типами, поскольку найденные параметры S близки по значению: тип «маффин» с $S(C_s) = 2,87$ (**17a**) и $2,78$ (**18a**), сферически трехшапочная тригональная призма с $S(D3h) = 2,86$ (**17a**) и $2,68$ (**18a**), а также квадратная антипризма со сферической шапкой с параметром $S(C4v) = 2,70$ (**17a**) и $2,60$ (**18a**). Длины связи представлены в табл. Пб: длина связи $Ln-O(L^4)$ составляет $\sim 2,34$ Å для **17a** и $2,31$ Å для **18a**, $Ln-O(NO_3)$ находятся в диапазоне $2,45 - 2,52$ Å, а $Ln-O(H_2O) - 2,35$ Å и $2,31$ Å для **17a** и **18a**. Кроме того между координированной молекулой воды и атомом кислорода лиганда L^4 соседней молекулы комплекса наблюдается образование межмолекулярной водородной связи, расстояние между атомами кислорода $O \cdots O$ составляет $2,67$ и $2,72$ Å (рис. 45б). В результате молекулы моноядерных комплексов упаковываются в слоистую структуру.

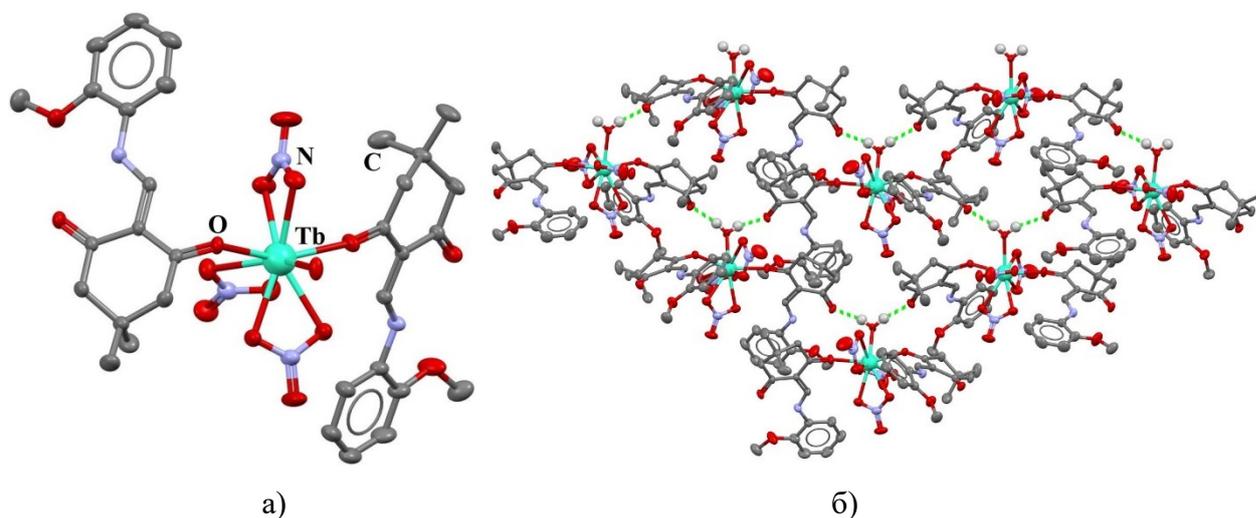


Рисунок 45. Структура соединений **17a** и **18a** (а) и упаковка молекул комплексов в слоистую структуру (б). На рисунке представлены атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей.

Из маточного раствора после отделения основной фазы комплекса гадолиния(III) **20** наблюдалось образование небольшого количества монокристаллов соединения $[Gd(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3] \cdot 2iPrOH$ (**20a**). По данным РСА этот комплекс кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с моноклинной сингонией и является моноядерным, как и описанные выше соединения. К центральному иону координируются две молекулы лиганда атомами кислорода, три нитрато-группы с хелатной координацией атомов кислорода, а также одна молекула воды. В результате координационное число иона гадолиния(III) равно девяти (рис. 46а). «Shape Measure» анализ показал, что координационный полиэдр близок как к сферически квадратной антипризме с параметром $S(C4v) = 2,02$, так и к типу маффин с $S(C_s) =$

2,02. Длина связи Gd–O(L⁴) составляет 2,33 Å, длины связи Gd–O(NO₃) находятся в пределах 2,45 - 2,53 Å, а Gd–O(H₂O) – 2,35 Å (Табл. П6). В отличие от комплексов **17a** и **18a** во внешней сфере соединения **20a** присутствуют две молекулы изопропилового спирта, которые принимают участие в образовании водородных связей с атомом кислорода одной нитратной группы, а также с атомом кислорода молекулы воды, при этом расстояние между атомами кислорода O···O составляет 2,85 и 2,64 Å. Кроме того, межмолекулярные водородные связи наблюдаются между соседними молекулами одноядерных комплексов, что приводит к образованию цепочки (рис. 46б).

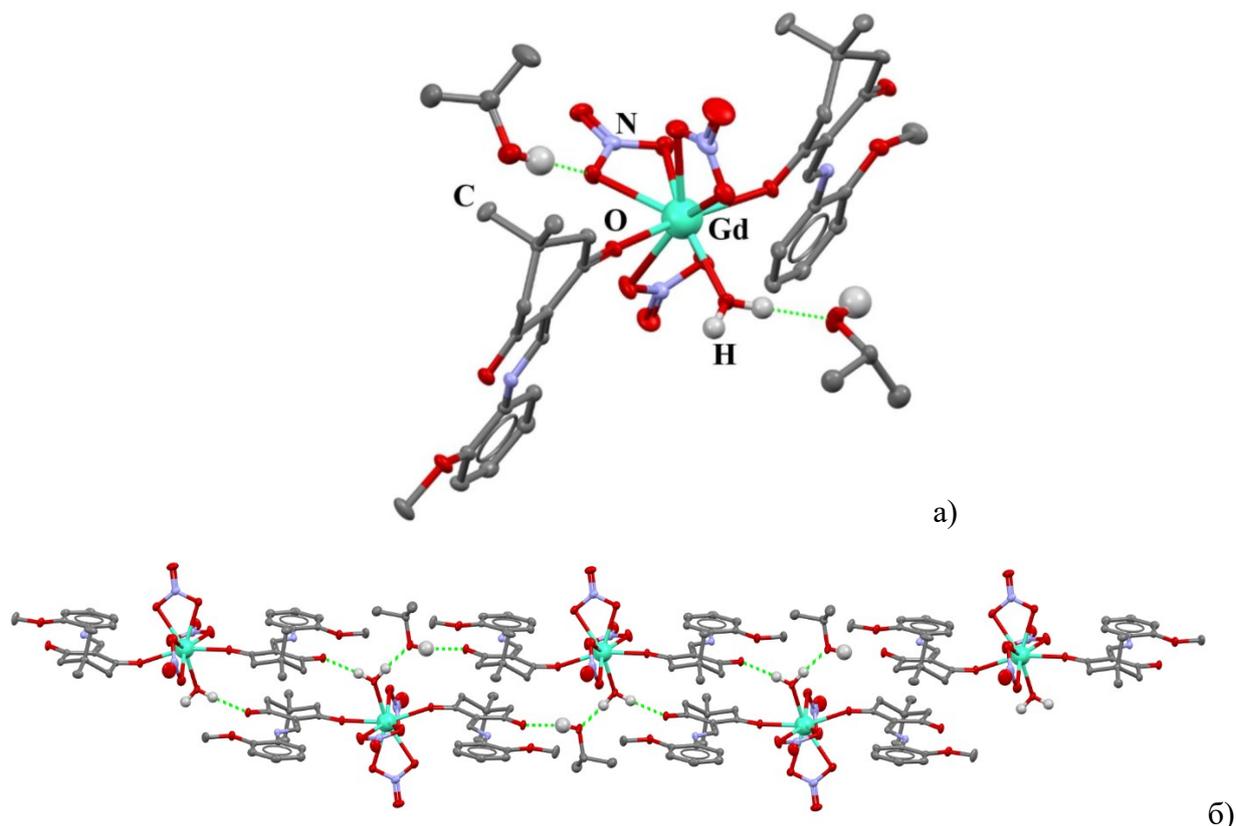


Рисунок 46. Строение комплекса **20a** (а) и упаковка молекул комплекса гадолиния(III) (б). На рисунке представлены атомы водорода, участвующие в водородных связях.

3.1.5. Комплексы Ln(III) с 2-{{(4-метилфенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

Как и в случае комплексов лантанидов на основе L² и L³, образование координационных соединений РЗМ(III) с лигандом L⁵ наблюдалось при смешивании растворенных в этиловом спирте лиганда и нитрата лантанида(III) с последующей кристаллизацией полученного раствора. В ходе синтеза мольное соотношение металл:лиганд составляло 2:1, а комплексы **21-23** и **25** выделены в виде светло-желтых монокристаллов (схема 14).

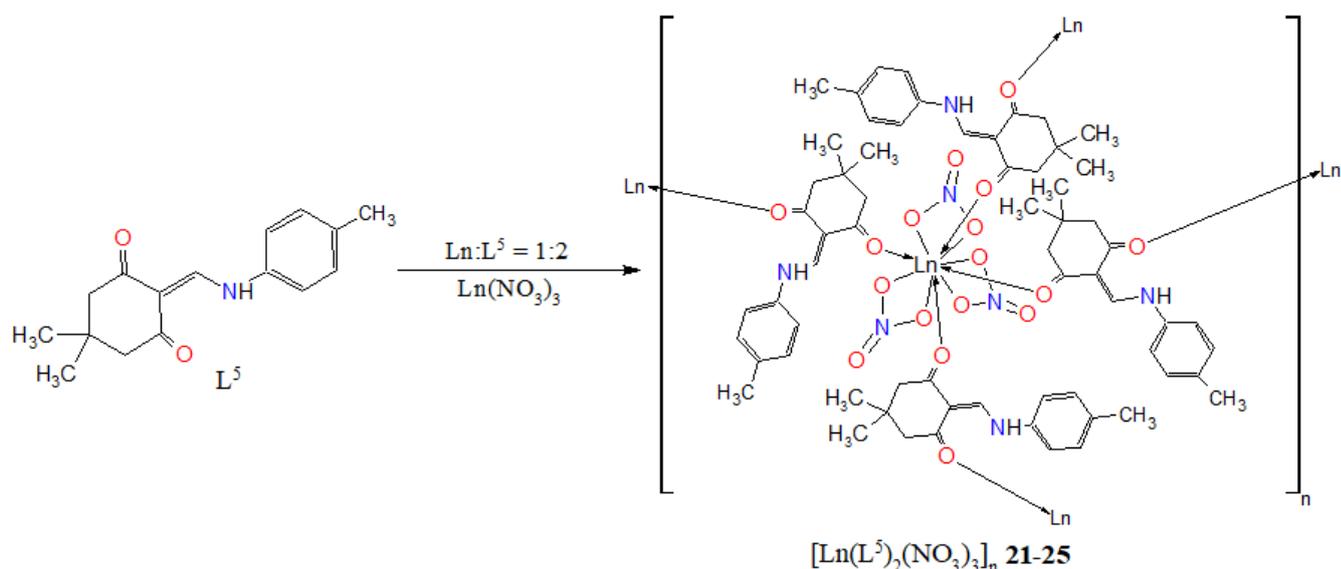


Схема 14. Синтез комплексов лантанидов(III) с 2-[(4-метилфенил)амино]метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом.

Таблица 6. Список полученных координационных соединений РЗМ на основе лиганда L^5 и способы их характеристики.

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
$[Eu(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (21) $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Eu$	светло-желтый	852,6	48	СНН, ИК, РФА, РСА
$[Sm(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (22) $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Sm$	светло-желтый	851,0	55	СНН, ИК, РФА, РСА
$[Tb(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (23) $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Tb$	светло-желтый	859,6	43 70	СНН, ИК, РФА, РСА
$[Dy(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (24) $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Dy$	белый	863,2	54	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО
$[Gd(L^5)_2(NO_3)_3]_n$ (25) $C_{32}H_{38}N_5O_{13}Gd$	светло-желтый	857,9	58	СНН, ИК, РФА, РСА

Состав и способы характеристики всех полученных соединений представлены в таблице 6. По данным элементного анализа состав полученных поликристаллических фаз согласуется с формулой $[Ln(L^5)_2(NO_3)_3]$, а с помощью рентгенофазового анализа показана изоморфность полученных соединений (рис. 47). Аналогичный комплекс также образуется при замене этилового спирта на изопропиловый для растворения нитрата лантанида(III) и добавлении навески лиганда к полученному раствору, что продемонстрировано на примере комплекса тербия **23** и подтверждено РФА. Помимо этого, представленные координационные соединения РЗМ могут быть выделены при смешивании растворенного в изопропиловом спирте нитрата лантанида(III) и лиганда, растворенного в хлористом метиле. Комплекс диспрозия **24** выделен по данной методике в виде светло-желтого осадка. По данным ИК-спектроскопии

лиганда и полученных координационных соединений колебания связи N-H проявляются в диапазоне 3240-3180 см^{-1} . Деформационные колебания CH_2 - и CH_3 -групп, а также валентно-деформационные колебания ароматического кольца наблюдаются в области 1520-860 см^{-1} , валентные колебания CH_2 - и CH_3 -групп – при 3100-2840 см^{-1} . Колебания карбонильной группы в ИК-спектре лиганда представлены в виде разрешенных узких полос, однако в спектрах комплексов эти колебания проявляются в виде широкой полосы, что свидетельствует об участии данной функциональной группы в координации к иону металла.

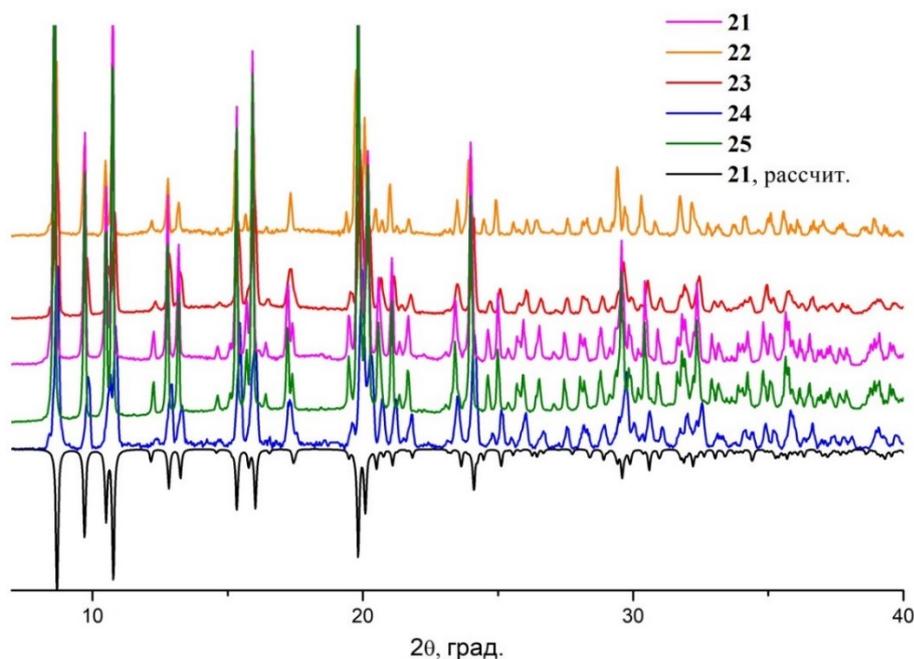


Рисунок 47. Рассчитанная по структуре монокристалла (черная линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов $[\text{Ln}(\text{L}^5)_2(\text{NO}_3)_3]_n$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что комплексы лантанидов(III) **21-25** на основе L^5 кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$ (моноклинная сингония), что также наблюдалось для соединений РЗМ на основе L^2 (метокси-группа в *para*-положении бензольного кольца). Координационная сфера центрального иона состоит из десяти атомов кислорода: четыре атома от четырех молекул лиганда и шесть от трех нитрато-групп (рис. 48а). Координационный полиэдр можно отнести к двухшапочной квадратной антипризме с параметром $S(D4d) = 2,93$ (**21**), 2,98 (**22**), 2,80 (**23**), 2,74 (**24**) и 2,88 (**25**). Лиганд проявляет бидентатно-мостиковую координацию, что приводит к образованию полимерной слоистой структуры, которая расположена параллельно кристаллографической плоскости *ab* (рис. 48б). Торсионный угол в свободной молекуле лиганда составляет $2,20^\circ$, а при комплексообразовании наблюдается поворот фенильных групп в лиганде, что приводит к увеличению торсионного угла до значения $\sim 32,3^\circ$. Длины связей $\text{Ln}-\text{O}(\text{L}^5)$ и $\text{Ln}-\text{O}(\text{NO}_3)$ находятся в диапазоне 2,36 – 2,50 и 2,44 – 2,56 Å (Табл. П7).

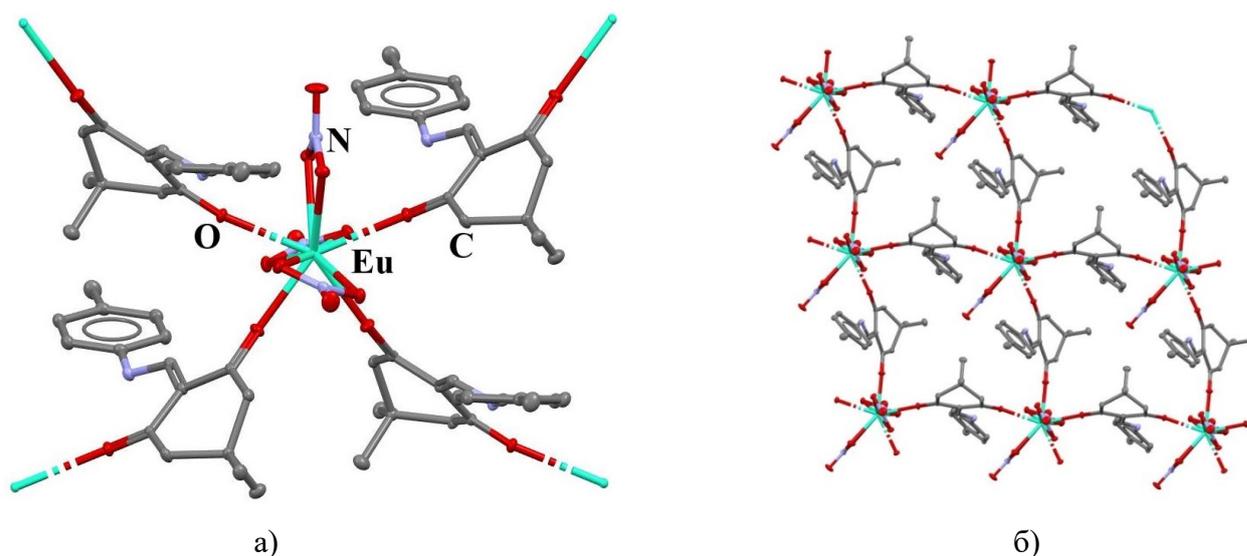


Рисунок 48. Координационный узел комплекса $[\text{Ln}(\text{L}^5)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (а) и полимерная слоистая структура (б). Атомы водорода не показаны.

3.1.6. Комплексы Ln(III) с 2-{[(4-хлорфенил)амино]метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

В отличие от ранее представленных лигандов с заместителем в *para*-положении бензольного кольца (L^2 и L^5), синтез координационных соединений лантанидов(III) на основе L^6 проводился в изопропиловом спирте при мольном соотношении 1:1: навеску лиганда добавляли к нитрату лантанида(III), растворенного в изопропанол. По данной методике комплексы **26-28** были выделены в виде белых осадков. Добавление к нитрату лантанида(III) лиганда, растворенного в хлористом метиле, также приводит к образованию белого осадка, который был выделен в ходе синтеза комплекса диспрозия(III) **29** и гадолиния(III) **30** (схема 15).

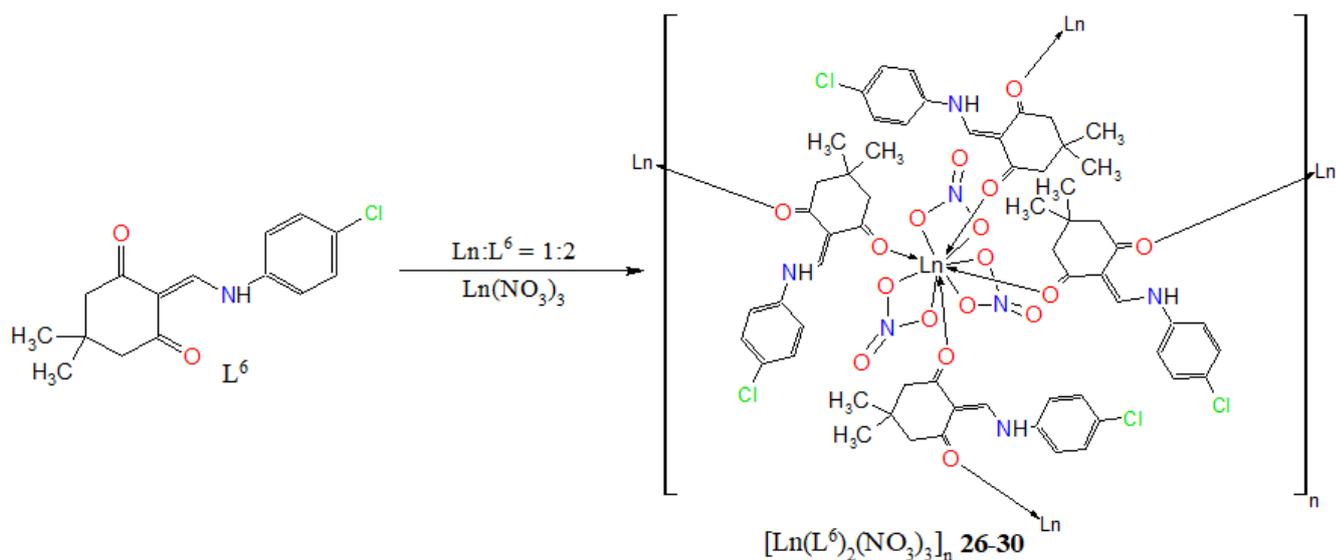


Схема 15. Синтез комплексов лантанидов(III) с 2-{[(4-хлорфенил)амино]метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом.

Таблица 7. Список полученных координационных соединений РЗМ на основе лиганда L⁶ и способы их характеристики.

Соединение, брутто-формула	Цвет	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
[Eu(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (26) C ₃₀ H ₃₂ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ Eu	белый	893,5	87	СНН, ИК, РФА
[Sm(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (27) C ₃₀ H ₃₂ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ Sm	белый	891,9	77	СНН, ИК, РФА
[Tb(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (28) C ₃₀ H ₃₂ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ Tb	белый	900,4	69	СНН, ИК, РФА, РСА, СДО
[Dy(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (29) C ₃₀ H ₃₂ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ Dy	белый	904,0	62	СНН, ИК, РФА
[Gd(L ⁶) ₂ (NO ₃) ₃] _n (30) C ₃₀ H ₃₂ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ Gd	белый	898,7	77	СНН, ИК, РФА

Состав и способы характеристики комплексов представлены в таблице 7. Данные элементного анализа для полученных соединений соответствуют формуле [Ln(L⁶)₂(NO₃)₃]_n, при этом рентгенофазовый анализ указывает на изоморфность комплексов **26-30** (рис. 49).

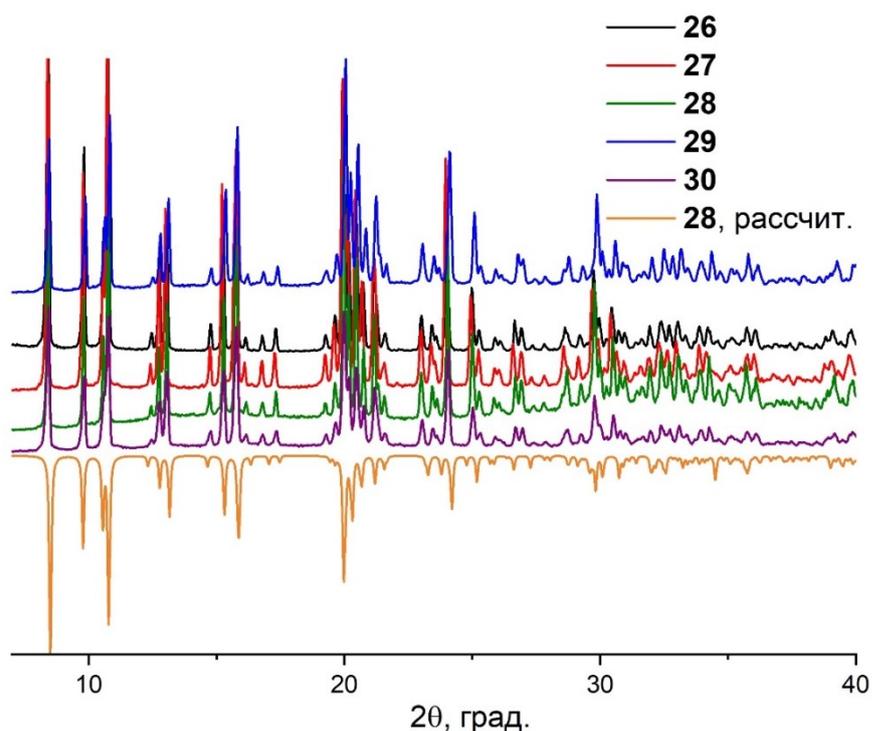


Рисунок 49. Рассчитанная по структуре монокристалла (оранжевая линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов [Ln(L⁶)₂(NO₃)₃]_n.

В ИК-спектрах колебания NH-связи проявляются в виде широкой полосы в диапазоне 3240-3150 см⁻¹. При комплексообразовании интенсивность полосы колебаний связи C=O при ~ 1661 см⁻¹ увеличивается, при этом полосы на 1616, 1593, 1576 см⁻¹, наблюдающиеся в спектре лиганда для связи C=O, проявляются в виде уширенной полосы в спектрах комплексов. Эти

изменения для колебаний карбонильной группы указывают на участие этой группы в координации к ионам металла. Валентные колебания С-Н групп проявляются в диапазоне 2960-2850 см^{-1} , деформационные – при 1480-830 см^{-1} , а валентно-деформационные колебания фенильной группы наблюдаются при 1560-860 см^{-1} .

Среди всей серии комплексов лананидов(III) с лигандом L^6 монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получены только для соединения тербия(III) **28**. Комплекс кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ с моноклинной сингонией так же, как и в случае соединений на основе метокси- и метилпроизводных. Комплекс **28** изоструктурен представленным ранее комплексным соединениям **6-9** и **21-25**: координационная сфера иона тербия(III) состоит из десяти атомов кислорода (рис. 50а). В координации к центральному атому участвуют атомы кислорода лиганда L^6 , демонстрируя бидентатно-мостиковый способ координации. Такая координация приводит к образованию полимерной слоистой структуры, которая располагается параллельно кристаллографической плоскости ab (рис. 50б). Координационный полиэдр является двухшапочной квадратной антипризмой, при этом параметр $S(D4d)$ равен 2,73. В некоординированном лиганде фенильная группа и енаминовый фрагмент лежат в одной плоскости, торсионный угол равен $3,92^\circ$. При комплексообразовании наблюдается значительный поворот фенильной группы и торсионный угол увеличивается до $33,07^\circ$. Длины связи Tb–O(L^6) равны 2,44 и 2,34 Å, а Tb–O(NO_3) находятся в диапазоне 2,46-2,58 Å (Табл. П7).

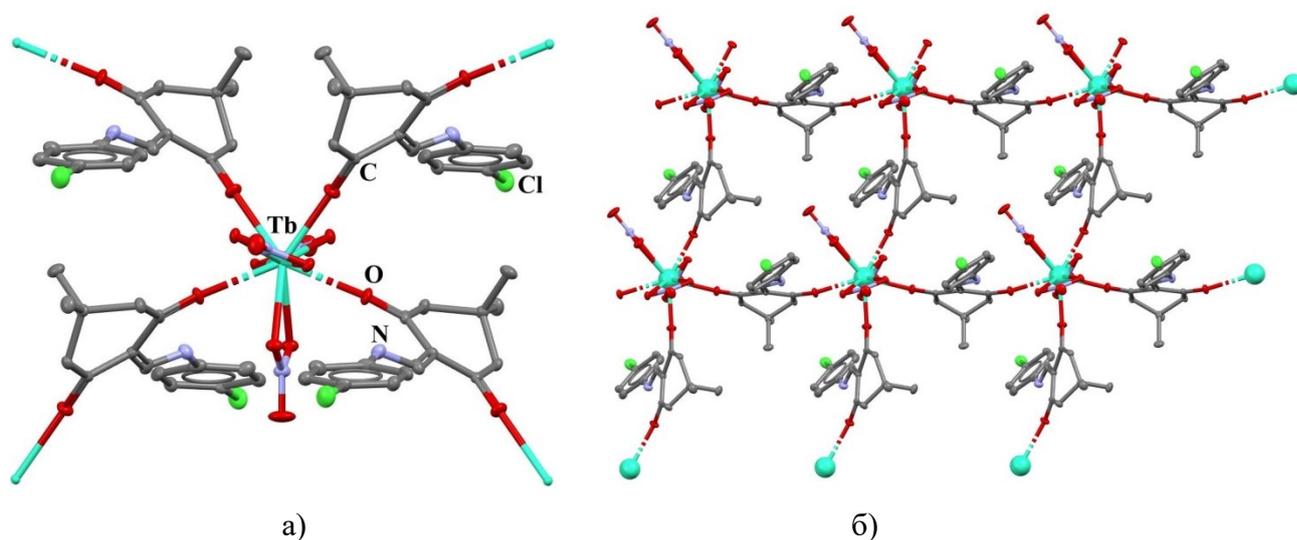


Рисунок 50. Координационный узел комплекса $[\text{Tb}(L^6)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (а) и полимерная слоистая структура (б). Атомы водорода не показаны.

3.1.7. Комплекс тербия(III) с 2-{{(4-хлор-2-метилфенил)амино}метилен}-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

В случае с лигандом, содержащим хлор и метильную группу в четвертом и втором положении бензольного кольца соответственно, удалось получить небольшое количество желтых монокристаллов комплекса тербия(III) **31**. Синтез в ацетонитриле и этиловом спирте не привели к образованию координационных соединений, в итоге монокристаллы были выделены из раствора смеси растворителя – изопропиловый спирт и ацетонитрил. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено строение комплекса **31** $[\text{Tb}(\text{L}^7)_3(\text{NO}_3)_3]$: моноядерный комплекс, который кристаллизуется в пространственной группе $P-3$ с триклинной сингонией. Координационное число центрального атома равно девяти и состоит из атомов кислорода: три атома от трех молекул лиганда L^7 , оставшиеся шесть атомов относятся к трем нитрато-группам (рис. 51а). Длина связи $\text{Tb}-\text{O}(\text{L}^7)$ составляет 2,31 Å, а $\text{Tb}-\text{O}(\text{NO}_3)$ – 2,48 и 2,47 Å (Табл. П7). Между фенильными группами соседних молекул комплекса наблюдается π -стэкинг с расстоянием 3,81 Å, в результате молекулы соединения упаковываются в слоистую структуру, располагающуюся параллельно кристаллографической плоскости ab (рис. 51б).

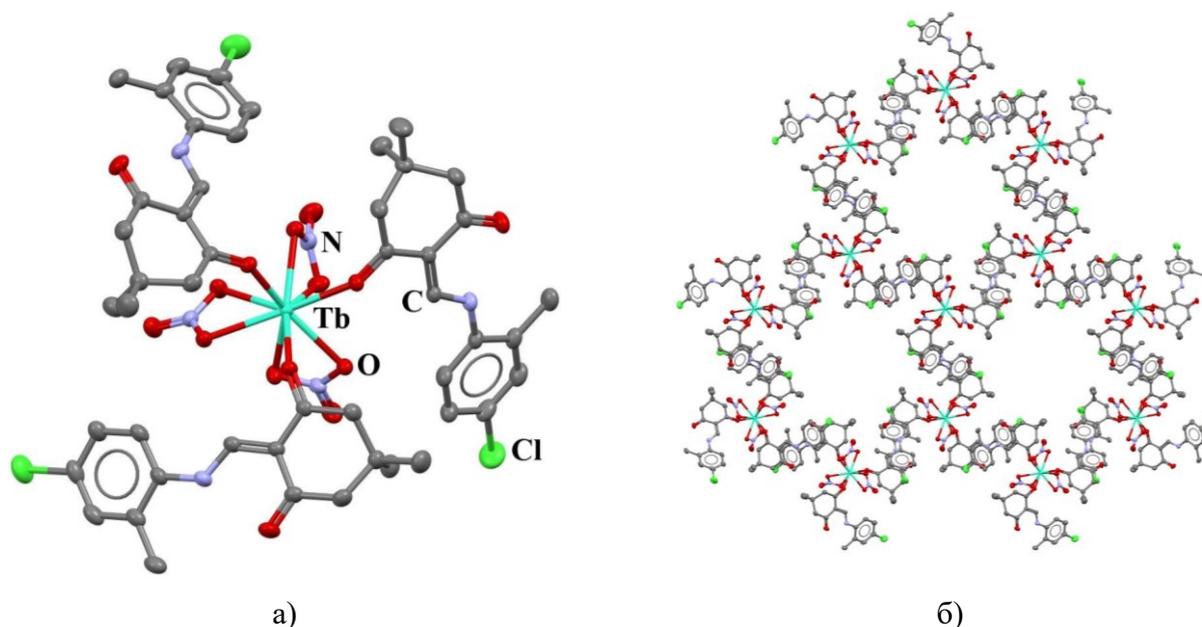


Рисунок 51. Структура комплекса $[\text{Tb}(\text{L}^7)_3(\text{NO}_3)_3]$ (а) и упаковка молекул в слоистую структуру (б). Атомы водорода не показаны.

Данный комплекс изоструктурен комплексу самария(III) с лигандом L^4 (**17**). При наложении двух структур расположение центральных ионов и двух нитрато-групп согласуется друг с другом, при этом атомы третьей нитрато-группы и двух молекул лиганда у этих моноядерных комплексов расположены зеркально по отношению друг к другу (рис. 52). Длины связей согласуются между собой, при этом установить к какому типу относится

координационный полиэдр комплекса **31** не представляется возможным, как и в случае с соединением **17**. Анализ «Shape Measure» для **31** показал достаточно близкие значения параметра S для четырех типов полиэдров: $S(C_3) = 2,63$ для типа «маффин», $S(D_3h) = 2,10$ для сферически трехшапочной тригональной призмы, $S(D_3h) = 2,83$ для трехшапочной тригональной призмы $J51$ и $S(C_4v) = 2,48$ для квадратной антипризмы со сферической шапкой. В отличие от полимерных соединений РЗЭ, представленных в данной работе, енаминоновый фрагмент в молекуле лиганда остается практически плоским при комплексобразовании, то есть поворота фенильной группы не происходит: $\varphi_T = 1,1^\circ$ для комплекса **17** и $\varphi_T = 7,9^\circ$ – для **31**.

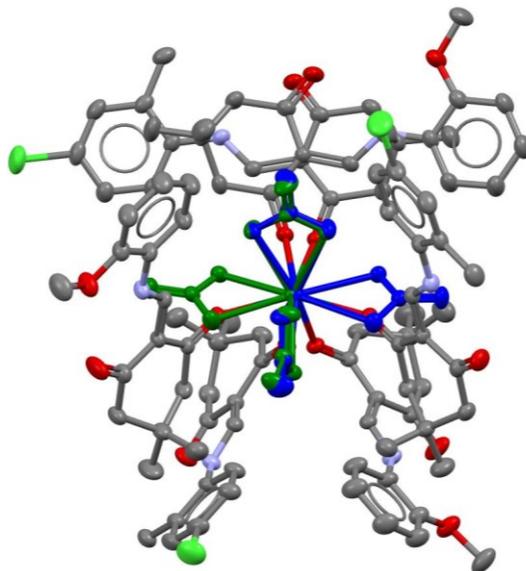


Рисунок 52. Наложение структур моноядерных комплексов $[LnL_3(NO_3)_3]$ **17** и **31**. Синим и зеленым цветами отмечены центральные ионы и нитрато-группы, атомы водорода не показаны.

Изоструктурными комплексами также являются соединения РЗМ на основе β -енаминдионовых лигандов без заместителей в бензольном кольце, а также с метокси-группой в *орто*-положении бензольного кольца (L^1 и L^4). В отличие от представленных выше комплексов **17** и **31**, эти моноядерные соединения с общей формулой $[LnL_2(H_2O)(NO_3)_3]$ кристаллизуются в разных пространственных группах: *P-1* (триклинная сингония) для комплексов с L^1 и *Pbca* (ромбическая сингония) – с L^4 . Однако для этих двух структур не представляется возможным однозначно установить тип координационного полиэдра, анализ «Shape Measure» показал три типа полиэдра с близкими значениями параметра S : тип «маффин», квадратная антипризма со сферической шапкой для комплексов с L^1 и L^4 , а также сферически трехшапочная тригональная призма для соединений на основе L^4 . Кроме того эти моноядерные соединения формируют двойную цепочку (в случае комплексов с L^1) или слоистую структуру (в случае комплексов с L^4) в результате образования межмолекулярных водородных связей между координированной водой и атомами кислорода лиганда соседних

молекул комплексов. При наложении двух структур можно увидеть соответствие расположений трех нитрато-групп и молекулы воды, при этом одна из молекул лиганда одного комплекса расположена зеркально по отношению к молекуле лиганда второго соединения (рис. 53).

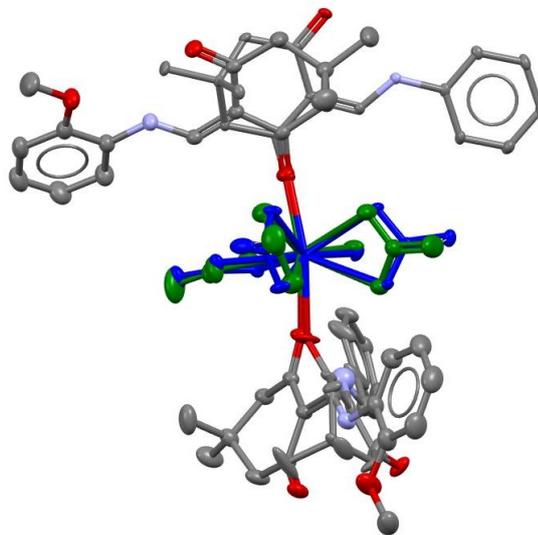


Рисунок 53. Наложение структур моноядерных комплексов $[\text{TbL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ **3a** и **18a**. Синим и зеленым цветами отмечены центральные ионы, нитрато-группы и атомы кислорода молекулы воды. Атомы водорода не показаны.

Полимерные соединения с общей формулой $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$, где $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm-Dy}$, $L = L^2, L^5$ и L^6 , кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. В данных структурах у всех ионов лантанидов(III) координационные полиэдры относятся к двухшапочной квадратной антипризме, а торсионные углы в молекуле лиганда увеличиваются при комплексообразовании и находятся в диапазоне $27,9-33,1^\circ$. Длины связей Ln-O хорошо согласуются между собой, что отчетливо видно при наложении структур друг на друга (рис. 54).

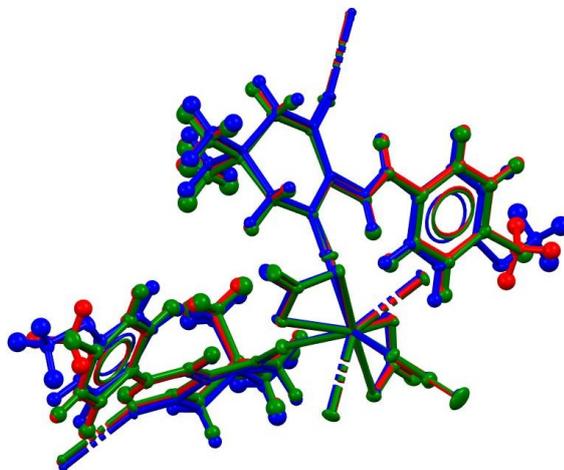


Рисунок 54. Наложение структур полиядерных комплексов $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ **8**, **23** и **28**.

Таким образом, для получения соединений на основе производных β -енаминдиона подобраны различные условия синтеза (растворители, мольное соотношение, температура), однако также найдена общая методика, позволяющая выделять все представленные соединения с хорошими выходами. Данный способ заключается в смешивании растворенного в хлористом метиле лиганда с изопропанольным раствором нитрата лантанида(III). В результате координационные соединения выделяются из реакционной смеси как в виде монокристаллов, так и в виде поликристаллического осадка.

Полученные с помощью рентгеноструктурного анализа данные показали, что моноядерные комплексы образуются с производными β -енаминдиона, не содержащими заместители в бензольном кольце (L^1), а также с лигандами, у которых присутствует заместитель в *орто*-положении бензольного кольца (L^4 и L^7). Напротив, полимерные слоистые структуры наблюдались для координационных соединений на основе лигандов с заместителями в *пара*- (L^2 , L^5 и L^6) или *мета*-положениях (L^3) бензольного кольца.

3.2. Фотолюминесцентные свойства лигандов и полученных комплексов Ln(III)

Исследование фотолюминесцентных свойств органических лигандов и полученных соединений проводили для поликристаллических образцов при комнатной температуре. Лиганд L^1 проявляет синюю люминесценцию с максимумом при 435 нм (рис. 55), а в спектре возбуждения отчетливо видны две полосы с максимумами при 280 и 370 нм, которые хорошо коррелируют со спектром диффузного отражения L^1 . Кинетика гибели возбужденных состояний лиганда при возбуждении на длине волны 375 нм не описывается экспоненциальным распределением, и для корректного описания необходимо использовать две экспоненциальные функции с характерными временами 400 и 1000 пс (рис. П19). Разброс по временам жизни связан с неоднородностью окружения флуоресцентных центров в поликристаллической матрице. Квантовый выход L^1 равен 12% при $\lambda_{ex} = 375$ нм.

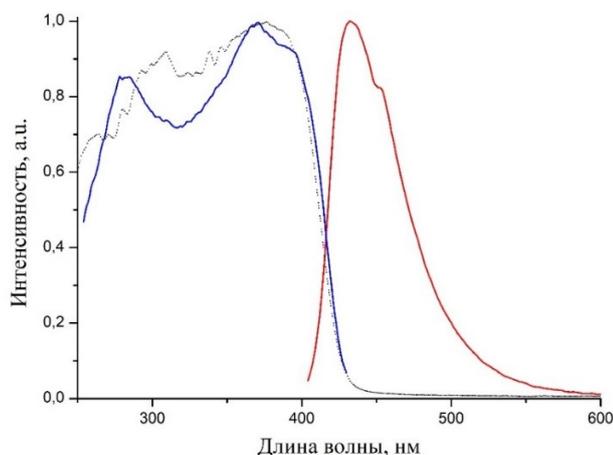


Рисунок 55. Спектры диффузного отражения (черная пунктирная линия), возбуждения (синяя линия, $\lambda_{em} = 450$ нм) и эмиссии (красная линия, $\lambda_{ex} = 375$ нм) для лиганда L^1 .

При комплексообразовании характерные узкие полосы соответствующего иона лантанида(III) в спектрах излучения наблюдаются для комплексов европия(III), самария(III) и тербия(III), однако только в случае соединений европия(III) исходная полоса флуоресценции лиганда малоинтенсивна и не видна в общем спектре эмиссии. Спектры возбуждения комплексов лантанидов(III) согласуются со спектром возбуждения свободного L^1 , тем самым подтверждая механизм передачи энергии от возбужденного состояния координированного лиганда к центральному иону (рис. П20). На рисунке 56 представлены спектры эмиссии комплексов европия(III) **1** и **1a**, на которых четко проявляются полосы, относящиеся к переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2$ и 4). Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ является магнитным дипольным переходом, интенсивность которого практически не зависит от координационного окружения центрального атома, что хорошо отражается в представленных спектрах излучения соединений **1** и **1a**. Остальные переходы, характерные для иона Eu^{3+} , являются переходами электронного диполя, причем вид и интенсивность переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ достаточно сильно зависит от координационного окружения Ln^{3+} . В случае моноядерного комплекса $[Eu(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ (**1a**) полоса при 615 нм практически в четыре раза интенсивнее, чем в соединении $[Eu(L^1)_2(NO_3)_3]$ (**1**), а полосы в диапазоне 680–710 нм имеют разное положение максимумов: 685 и 700 нм для **1**, 688 и 695 – для **1a**. Таким образом, спектры эмиссии также подтверждают различие в строении двух комплексов европия(III) на основе лиганда L^1 .

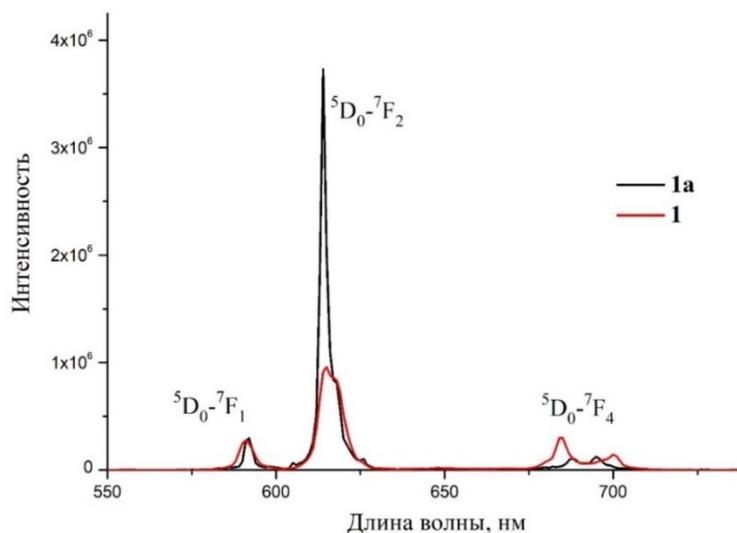


Рисунок 56. Спектры эмиссии комплексов европия(III) **1** ($\lambda_{ex} = 375$ нм) и **1a** ($\lambda_{ex} = 395$ нм).

Интенсивность люминесценции комплексов тербия(III) с лигандом L^1 на порядок ниже, чем в случае соединений европия(III), при этом в случае комплекса $[Tb(L^1)_2(NO_3)_3]$ (**3**) интенсивность излучения самая низкая, а в спектре отчетливо проявляется только флуоресценция лиганда, на фоне которой проявляется малоинтенсивная полоса перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, обычно достаточно хорошо детектируемая в комплексах тербия(III) (рис. 57). В

моноядерном комплексе $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (**3a**) полоса флуоресценции лиганда наиболее интенсивна, однако также проявляются переходы $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=2-6$), характерные для иона тербия(III).

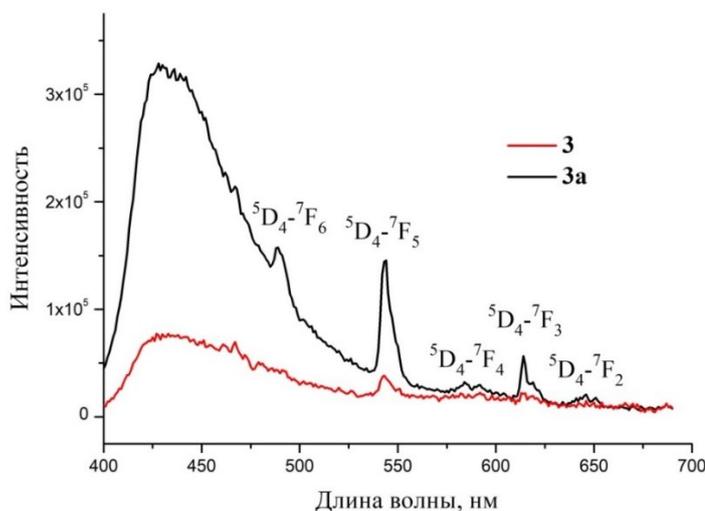


Рисунок 57. Спектры эмиссии комплексов тербия(III) **3** и **3a** при $\lambda_{\text{ex}}=280$ нм.

Как и в случае комплексов тербия(III), интенсивность излучения комплекса самария(III) **2** ниже, чем соединения европия, в результате в спектре эмиссии полоса флуоресценции лиганда хорошо проявляется, как и узкие полосы переходов $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$, где $J=5/2, 7/2, 9/2$ и $11/2$ (рис. 58). Для комплекса диспрозия(III) **4** характерных полос люминесценции лантанида не наблюдалось, а спектр излучения аналогичен флуоресценции свободного лиганда (рис. П20). В таблице П8 представлены данные о временах жизни возбужденных состояний ($\tau_{\text{набл}}$) ионов лантанидов и квантовых выходах ($\phi_{\text{набл}}$) для соединений **1-3**. Значения $\tau_{\text{набл}}$ находятся в миллисекундном диапазоне (рис. П21-23), а наибольшее значение наблюдается для комплекса европия(III) – 1,47 мс. Квантовые выходы люминесценции координационных соединений достаточно низкие за исключением соединений **1** ($\phi_{\text{набл}} = 15\%$) и **1a** ($\phi_{\text{набл}} = 13\%$).

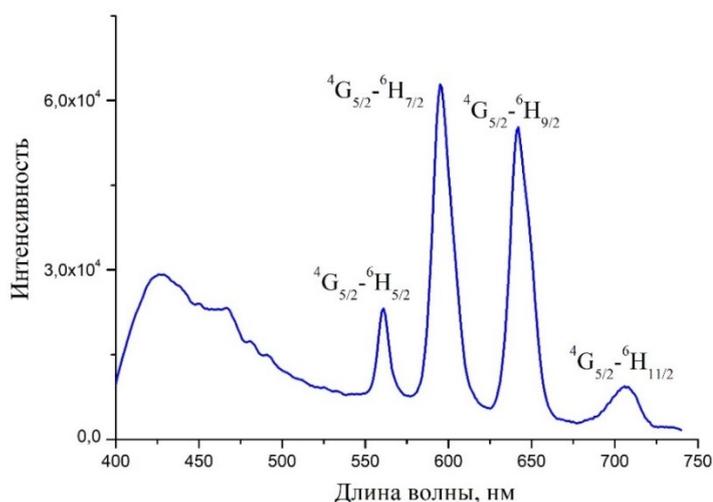


Рисунок 58. Спектр фотолуминесценции комплекса самария(III) **2** при $\lambda_{\text{ex}}=280$ нм.

Поликристаллический лиганд L^2 демонстрирует ярко-зеленую эмиссию с максимумом при 465 нм (рис. 59). В спектре возбуждения наблюдается широкая полоса в диапазоне 250-470 нм, которая хорошо коррелирует со спектром диффузного отражения лиганда (рис. 59). Квантовый выход при возбуждении на 420 нм равен 41%, а характерное время жизни люминесценции лиганда составляет около 2,7 нс. Перенос энергии на лантанид-ион с последующим излучением наблюдается только для комплекса европия(III) **6** (рис. 59), а спектры эмиссии других соединений аналогичны спектру свободного лиганда. Значение $\tau_{\text{набл}}$ для соединения **6** составляет 0,13 мс (рис. П24), при очень низком квантовом выходе – < 1%.

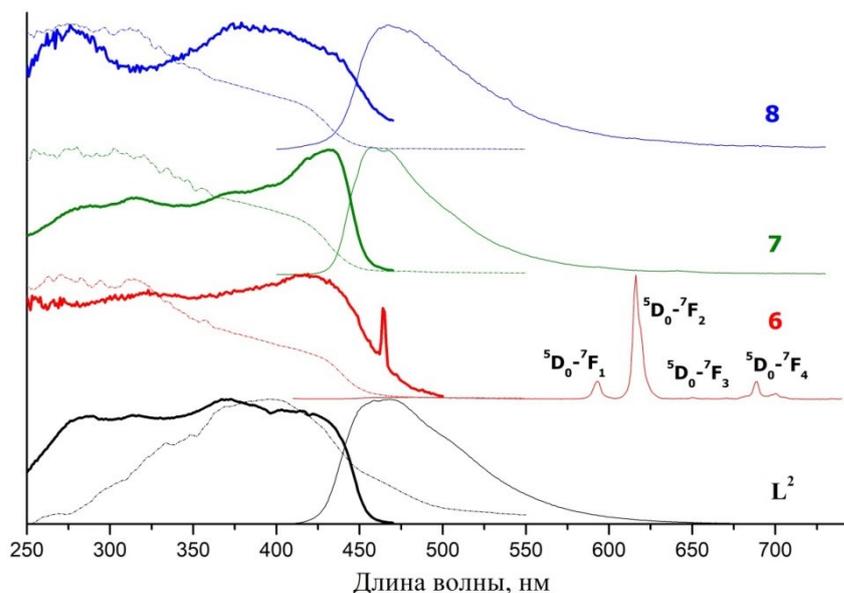


Рисунок 59. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда L^2 и комплексов **6-8**, $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм, $\lambda_{\text{em}}=460, 615, 500$ и 545 нм соответственно.

Лиганд L^3 в твердом состоянии проявляет слабую эмиссию с максимумом при 420 нм (рис. 60). В спектре возбуждения присутствуют две основные полосы с максимумами 280 и 395 нм, согласующиеся с СДО лиганда. Квантовый выход люминесценции L^3 при возбуждении на длине волны 375 нм составляет меньше 1%, а характерное время жизни люминесценции составляет около 40 пс (рис. П25). Характерные узкие полосы лантанидов проявляются в спектрах эмиссии комплексов европия(III) **11** и самария(III) **12** (рис. 60), при этом интенсивность люминесценции соединения **12** достаточно низкая, вследствие чего полоса флуоресценции лиганда отчетливо видна. Значение наблюдаемого квантового выхода для комплекса **12** аналогично свободному лиганду (< 1%), а для соединения **11** наблюдается небольшое увеличение этого параметра – 4,5%, связанное с переносом энергии с лиганда на ион европия. Как и для предыдущих соединений европия(III), для данного комплекса наблюдается длительное время жизни возбужденного состояния – 1,54 мс (рис. П26). Спектры излучения

комплексов тербия(III) **13** и диспрозия(III) **14** похожи на спектр эмиссии свободного лиганда, однако в случае соединения **13** в спектре люминесценции имеется также малоинтенсивная полоса перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. В целом фотолюминесцентные свойства данной серии комплексов схожи с фотолюминесценцией соединений на основе L^1 .

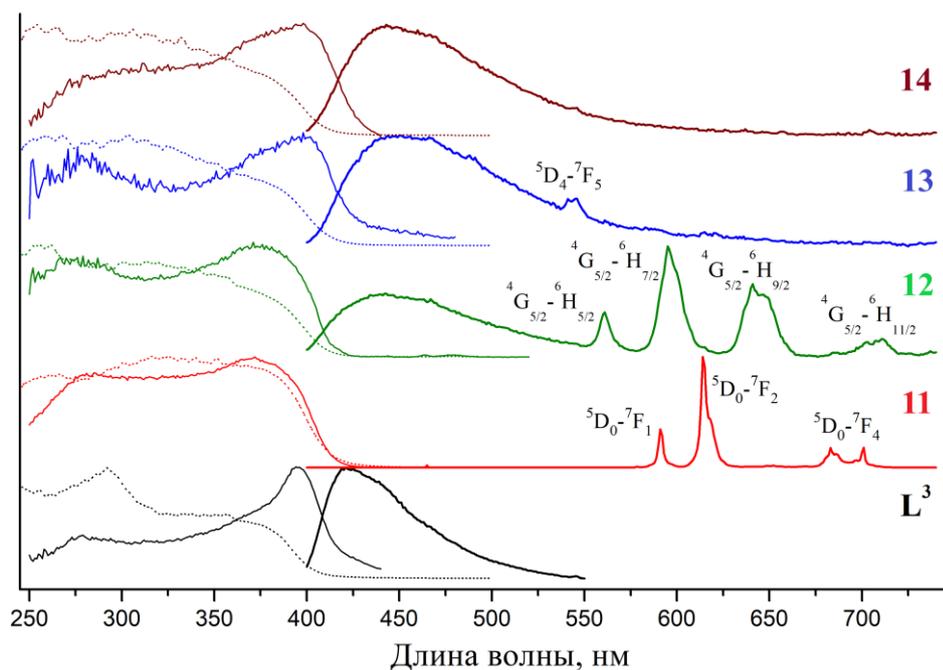


Рисунок 60. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда L^3 и комплексов **11-14**, $\lambda_{ex}=375$ нм, $\lambda_{em}=460$ и 615 нм (для комплекса **11**).

Уширенная полоса с максимумом ~ 460 нм проявляется в спектре излучения лиганда L^4 (рис. 61). Так же, как и у лиганда L^2 , значение квантового выхода увеличивается при добавлении метокси-группы в *орто*-положении бензольного кольца и достигает 49 % (при возбуждении на длине волны 370 нм). Характерные времена жизни составляют 290 пс (49%) и 1,2 нс (51%). При комплексообразовании характерная люминесценция лантанидов проявляется для соединений Eu(III) и Sm(III) (рис. 61), при этом в случае комплекса самария(III) **17** полоса флуоресценции лиганда минимальна в отличие от других соединений самария(III), представленных в данной работе. Кроме того, значение интенсивности перехода ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ комплекса **17** в три раза превышает интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ соединения европия(III) **16**, в результате отчетливо наблюдается оранжевое излучение комплекса самария(III) при облучении УФ-лампой (рис. П27). Значение квантового выхода для соединений **16** и **17** составили $< 1\%$, как и в случае лиганда. При этом $\tau_{набл}$ для комплекса европия(III) равен 0,23 мс (рис. П28).

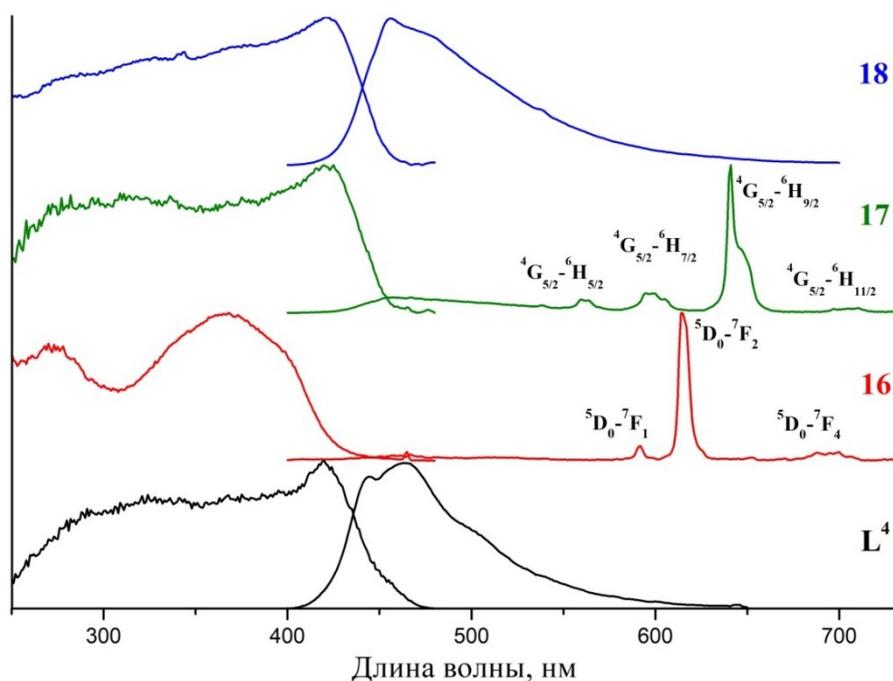


Рисунок 61. Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда L^4 и комплексов **16-18**, $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм, $\lambda_{\text{em}}=500, 615, 640$ и 500 нм соответственно.

Спектры возбуждения люминесценции, диффузного отражения и эмиссии лиганда L^5 показаны на рисунке 62. Для L^5 проявляется люминесценция синего цвета в виде узкой полосы с максимумом на 450 нм. Спектры возбуждения люминесценции и диффузного отражения хорошо согласуются между собой. Среди всех представленных в данной работе лигандов для L^5 наблюдается самый большой квантовый выход – 74% (Табл. П8). Кинетическая кривая описывается биэкспоненциальной функцией, времена жизни возбужденного состояния составляет $3,2$ (80%) и $1,1$ (20%) нс (рис. П29). При комплексообразовании спектры диффузного отражения и возбуждения люминесценции остаются в виде широких полос, что продемонстрировано на рисунке 27 для комплекса **21**. Эмиссия комплекса европия(III) проявляется в виде узких полос на $585, 615$ и $680-710$ нм, возникающих в результате переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J = 1, 2$ и 4 (рис. 62). Установленное значение квантового выхода составляет $7,6\%$ при $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм, а время жизни возбужденного состояния лантанида составляет $1,20$ мс (рис. П30).

В случае комплекса самария(III) **22** интенсивность излучения достаточно низкая, а спектр эмиссии похож на спектр люминесценции для соединения **2** на основе лиганда L^1 (рис. 63). Спектр излучения содержит как полосу флюоресценции лиганда, так и более интенсивные узкие полосы, характерные для иона самария(III) и относящиеся к переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$, где $J = 5/2-11/2$. Поскольку интенсивность фотолюминесценции этого соединения достаточно низкая, то определить квантовый выход так же, как и время жизни возбужденного состояния не представляется возможным.

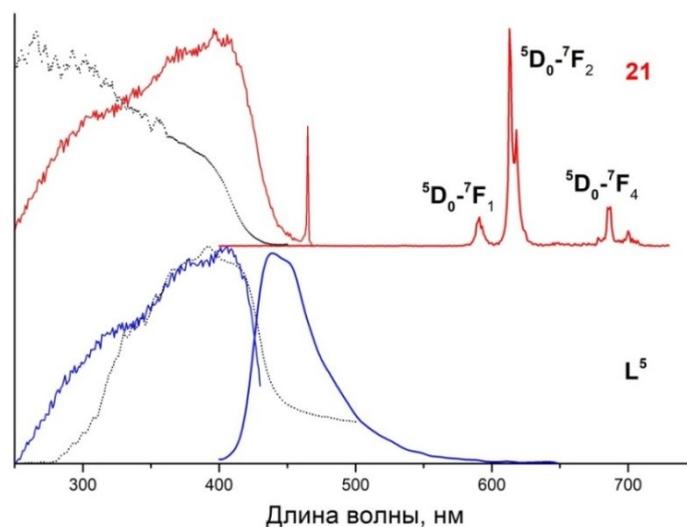


Рисунок 62. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда L^5 ($\lambda_{ex}=380$ нм, $\lambda_{em}=470$ нм) и комплекса европия(III) **21** ($\lambda_{ex}=370$ нм, $\lambda_{em}=613$ нм).

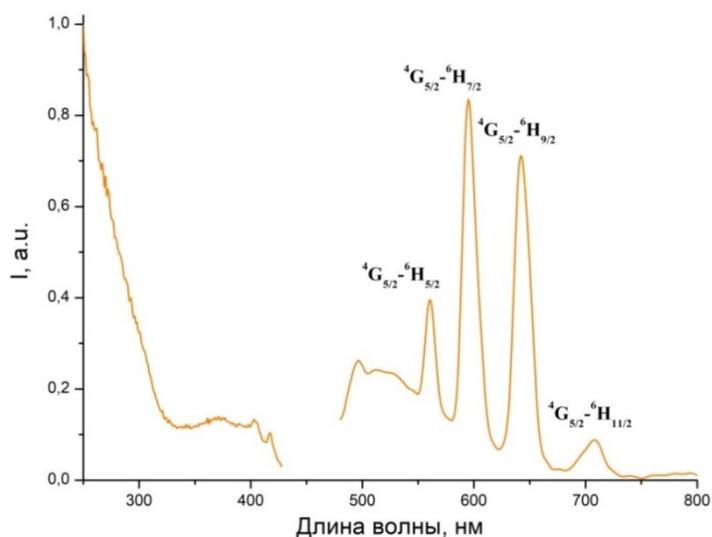


Рисунок 63. Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии для комплекса самария(III) **22** ($\lambda_{ex}=370$ нм, $\lambda_{em}=595$ нм).

В отличие от всех ранее представленных соединений тербия(III) в случае комплекса **23** на основе L^5 в спектре эмиссии наблюдаются достаточно интенсивные узкие полосы, которые соответствуют переходам $^5D_4-^7F_J$, где $J = 6-2$ (рис. 64). При этом интенсивность флюоресценции лиганда минимальна. Еще одной отличительной чертой соединения **23** является спектр возбуждения люминесценции, поскольку помимо уширенной полосы, характерной для лиганда, присутствуют также узкие полосы, относящиеся к переходам иона тербия(III) (рис. 64). Значение квантового выхода составляет меньше 1%, а время жизни возбужденного состояния имеет тот же порядок, что и в случае комплекса европия(III) **21** и составляет 0,52 мс (рис. П31).

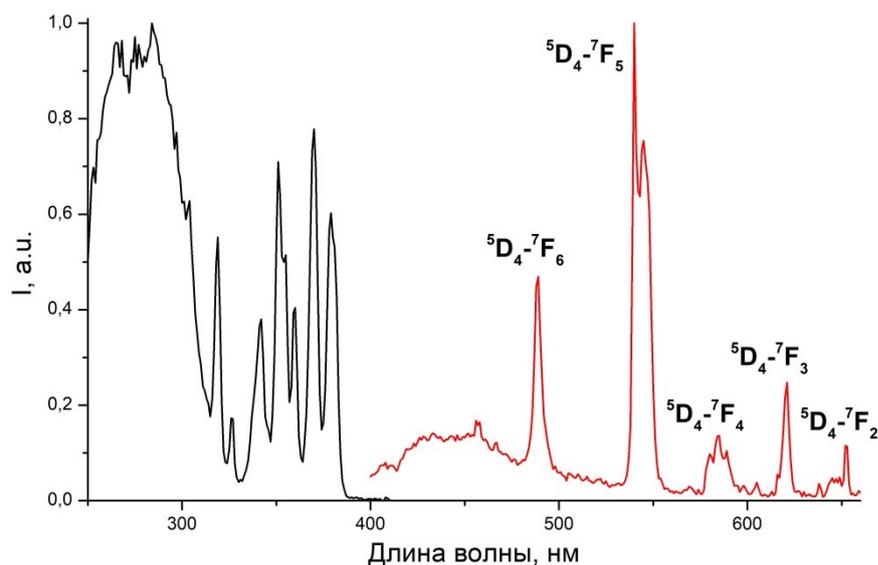


Рисунок 64. Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии для комплекса тербия(III) **23** ($\lambda_{\text{ex}}=280$ нм, $\lambda_{\text{em}}=545$ нм).

Люминесценция лиганда L^6 также проявляется в синей области видимого диапазона электромагнитного излучения, при этом спектр эмиссии представлен в виде немного уширенной полосы (рис. 65). Квантовый выход для L^6 составляет 22% при $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм. Так же, как и у лиганда L^5 , кинетическая кривая фотолюминесценции описывается биэкспоненциальной функцией, при этом времена жизни возбужденного состояния составляют 0,6 (52%) и 1,7 (48%) нс (рис. П32). При комплексообразовании спектры возбуждения люминесценции аналогичны со спектром возбуждения лиганда и хорошо согласуются со спектрами диффузного отражения (рис. 65). В спектре эмиссии комплекса европия(III) **26** наблюдаются только узкие полосы переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$ и 4), в отличие от спектров излучения комплексов самария(III) **27** и тербия(III) **28**. Для соединения **27** наблюдается малоинтенсивная полоса флюоресценции лиганда, а также узкие полосы, соответствующие переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2-11/2$). Однако спектр эмиссии комплекса **28** хорошо согласуется со спектром лиганда, при этом проявляются несколько полос с низкой интенсивностью, которые относятся к переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, где $J = 6-3$ (рис. 65). Квантовый выход комплекса европия(III) равен 21,9% ($\lambda_{\text{ex}}=375$ нм), а комплекса самария(III) – меньше 1%. Время жизни возбужденного состояния соединения **26** равно 1,17 мс (рис. П33), а для комплекса **27** находится в субмиллисекундном диапазоне – 0,034 мс (рис. П34).

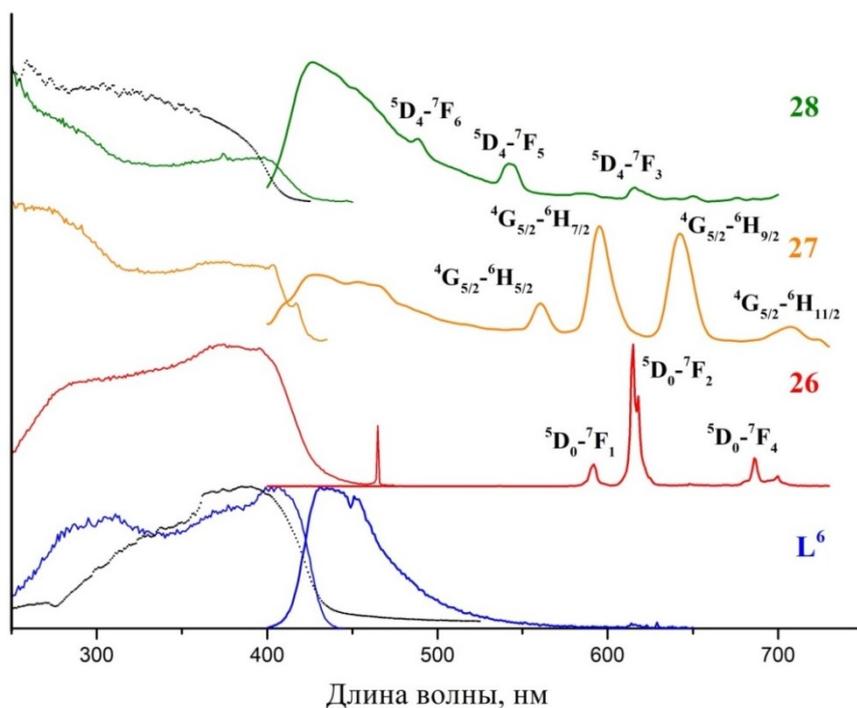
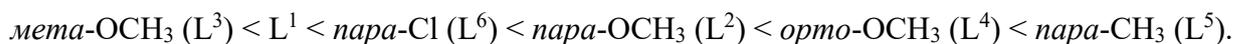


Рисунок 65. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм) и эмиссии для лиганда L^6 ($\lambda_{\text{em}} = 460$ нм) и комплексов европия(III) **26** ($\lambda_{\text{em}} = 613$ нм), самария(III) **27** ($\lambda_{\text{em}} = 594$ нм) и тербия(III) **28** ($\lambda_{\text{em}} = 545$ нм).

Таким образом, введение заместителя в бензольное кольцо лиганда L^1 сильно влияет на параметры фотолюминесценции органических соединений. В случае *орто*- и *пара*-положений происходит значительное увеличение квантового выхода и времени жизни возбужденных состояний лиганда. Для лиганда с метокси-группой в *мета*-положении бензольного кольца наблюдается значительное уменьшение интенсивности излучения наряду с низким значением квантового выхода. В результате увеличение квантового выхода наблюдается в ряду лигандов:



Помимо этого, наличие заместителя и его положение в бензольном кольце меняет также цвет излучения в диапазоне от синего к бирюзовому, что хорошо демонстрирует цветовое пространство CIE1931 (рис. 66а). На рисунке 66б представлены цвета излучения полученных комплексов европия(III), при этом оттенок красного для комплекса **1** совпадает с цветом излучения соединений **11**, аналогичный цвет эмиссии наблюдается также для комплексов **21** и **26**. Оттенки оранжевого цвета люминесценции для координационных соединений самария(III) отличаются друг от друга и показаны на рисунке 66в так же, как и цвет излучения комплекса тербия(III) **23**.

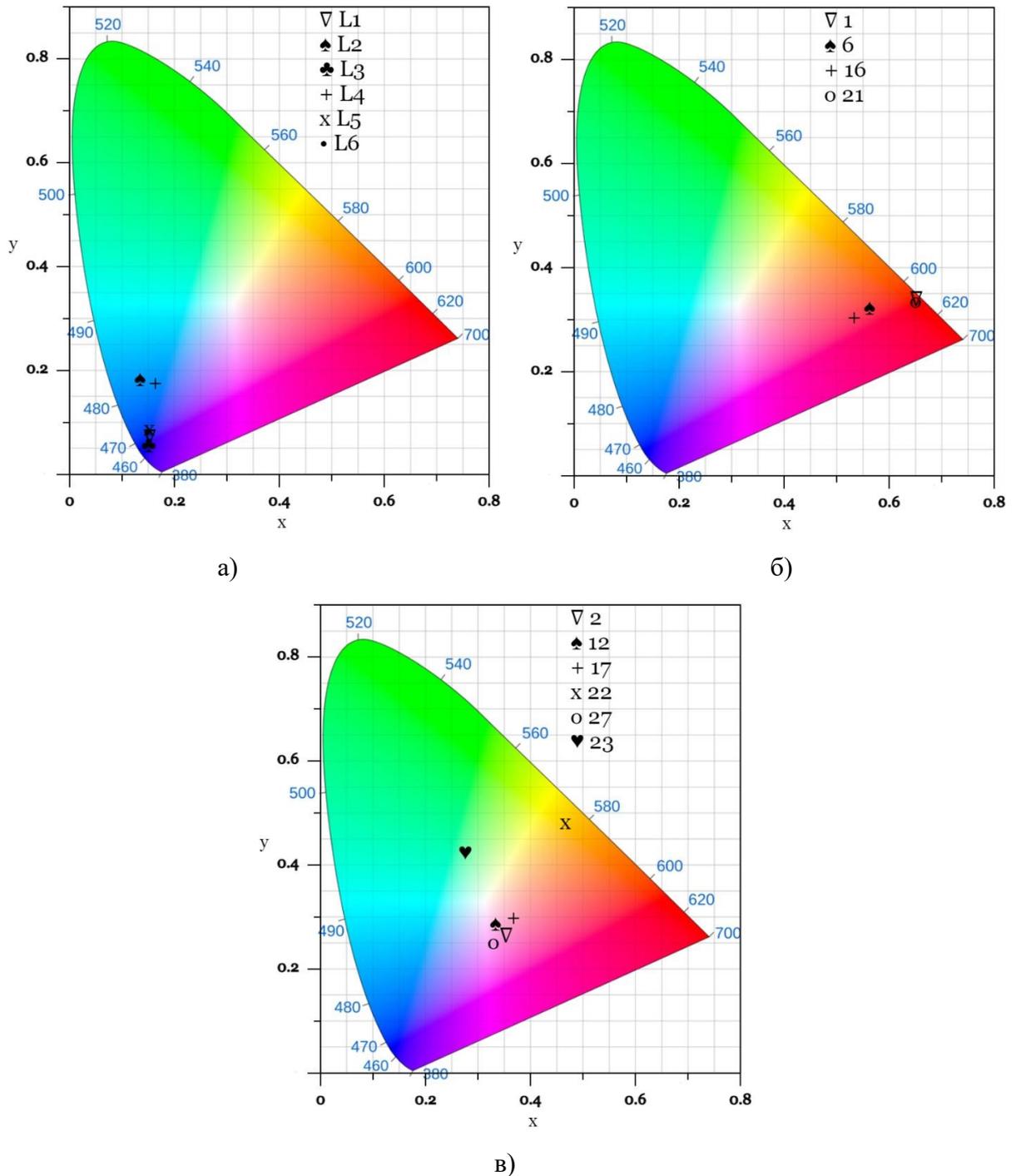


Рисунок 66. Цветовое пространство CIE1931, отражающее цвет излучения лигандов (а) и полученных комплексов европия(III) (б), самария(III) и тербия(III) (в).

Проекция спектров эмиссии в цветовое пространство в виде CIE координат позволяет также определить чистоту цвета излучения или насыщенность, которая показывает, насколько близко изучаемый цвет находится к монохроматическому стимулу. Этот параметр вычисляется по формуле:

$$\text{чистота цвета} = \frac{\sqrt{(x - x_s)^2 + (y - y_s)^2}}{\sqrt{(x_d - x_s)^2 + (y_d - y_s)^2}} \times 100\%,$$

где x и y являются координатами СIE исходного спектра, x_s и y_s — координаты СIE белого цвета, а x_d и y_d — координаты СIE доминирующей длины волны (красный, зеленый или синий).

Рассчитанные значения чистоты цвета представлены в Таблице 8. В качестве доминирующей длины волны для лигандов выбрано значение при 450 нм (синий цвет), для комплексов европия(III) и самария(III) – 615 нм (красный цвет), а для комплекса тербия(III) **23** – 540 нм (зеленый цвет). Согласно ГОСТ Р 52870-2007 «Средства отображения информации коллективного пользования. Требования к визуальному отображению информации и способы измерения» чистота цвета основных цветных излучений должна быть как минимум 90%. Таким образом, в качестве кандидата для синего цвета в средствах отображения можно выделить только лиганд L^3 , а для красного цвета подходят все комплексы европия(III). В результате для характеристики цветового стимула необходимы значения координаты цветности СIE и чистоты цвета.

Таблица 8. Рассчитанные значения чистоты цвета для лигандов и полученных комплексов лантанидов(III).

L¹	L²	L³	L⁴	L⁵	L⁶
87,28	65,63	91,55	61,04	82,89	84,79
Комплексы европия(III)					
1	6	11	16	21	26
92,34	68,39	91,70	60,08	92,30	92,01
Комплексы самария(III)					
2	7	12	17	22	27
18,26	–	10,41	15,90	61,71	18,68
Комплексы тербия(III)					
3	8	13	18	23	28
–	–	–	–	25,05	–

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: $\varphi_L^{Ln} = \eta \times \varphi_{Ln}^{Ln}$. В данном выражении φ_L^{Ln} является общим квантовым выходом, который непосредственно можно измерить при изучении фотолюминесцентных свойств соединений, а φ_{Ln}^{Ln} – внутренний квантовый выход, который определяется как количество фотонов, испускаемых Ln(III), на количество фотонов, непосредственно поглощаемых лантанид-ионом (через очень слабую f - f полосу поглощения). Внутренний квантовый выход может быть рассчитан, исходя из значений измеренного времени жизни возбужденного состояния ($\tau_{набл}$) и излучательного времени жизни ($\tau_{изл}$): $\varphi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{набл}}{\tau_{изл}}$. Однако расчет $\tau_{изл}$ достаточно сложен, за исключением особого случая с ионом Eu^{3+} , для которого некоторые приближения приводят к

достаточно простой расчетной формуле. Это связано с наличием перехода магнитного диполя ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, интенсивность которого практически не зависит от координационного окружения. Тогда для расчета $\tau_{\text{изл}}$ нужен только спектр эмиссии соединения, а именно интегральные значения всего спектра излучения ($I_{\text{общ}}$) и полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ перехода ($I_{\text{МД}}$):

$$\frac{1}{\tau_{\text{изл}}} = A_{\text{МД},0} \times n^3 \times \frac{I_{\text{общ}}}{I_{\text{МД}}}, \quad (1)$$

где $A_{\text{МД},0}$ отражает вероятность спонтанного излучения для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ перехода в вакууме, а n – показатель преломления среды (растворителя). Из литературных данных и теоретических расчетов известно, что $A_{\text{МД},0}$ соответствует $14,65 \text{ с}^{-1}$ [168,196–198,228]. Таким образом, при исследовании фотолюминесцентных свойств координационных соединений европия(III) достаточно часто оценивается эффективность сенсбилизации, поскольку этот параметр показывает целесообразность использования того или иного органического лиганда в качестве «антенны».

Исходя из значений общего квантового выхода и времени жизни возбужденных состояний, полученных при исследовании фотолюминесценции координационных соединений европия(III) на основе лигандов L^1 - L^6 , а также рассчитанных по спектру эмиссии интегральных значений, были оценены параметры $\tau_{\text{изл}}$, φ_{Ln}^{Ln} и η согласно уравнению 1 (табл. 9). Значения излучательных времен жизни находятся в одном миллисекундном диапазоне для всех комплексов, при этом внутренний квантовый выход порядка 50% наблюдается для соединений **1**, **11**, **21** и **26**, значение φ_{Ln}^{Ln} для комплекса **16** примерно в половину меньше, а для комплекса **6** ~ в семь раз. В итоге наилучшая сенсбилизация (передача энергии) происходит в случае соединений на основе лиганда L^6 (*para*-хлор производное) и лиганда L^1 (незамещенное β -энаминдионовое производное).

Таблица 9. Рассчитанные параметры $\tau_{\text{изл}}$, φ_{Ln}^{Ln} и η для полученных комплексов европия(III).

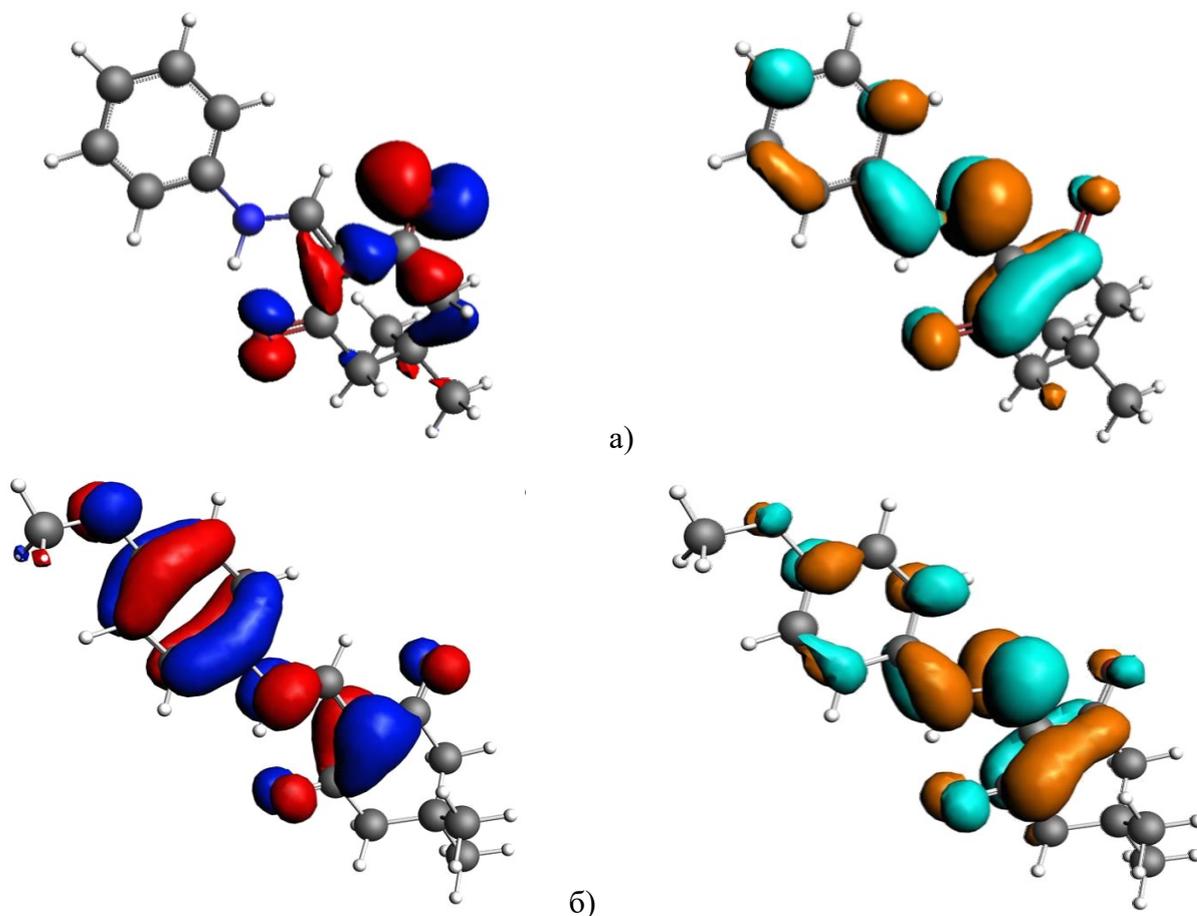
Комплекс	$\tau_{\text{изл}}$, мс	$\tau_{\text{набл}}$, мс	φ_{Ln}^{Ln} , %	φ_L^{Ln} , %	η , %
1	2,7	1,47	53	15	28,0
6	1,9	0,13	6,8	0,34	5,0
11	3,1	1,54	49	4,5	9,2
16	1,0	0,23	23	1,0	4,4
21	2,4	1,20	51	7,6	14,9
26	2,3	1,17	50	21,9	43,5

Механизм люминесценции соединений редкоземельных элементов происходит в основном по «антенному» механизму:

1) органический лиганд, поглощая свет, переходит из основного состояния в возбужденное, после чего происходит интеркомбинационная конверсия (переход $S_1 \rightarrow T_1$);

2) далее осуществляется перенос энергии с триплетного уровня лиганда на лантанид ион с последующим характерным для Ln(III) излучением.

Используя квантово-химические расчеты, установлено, что электронная плотность на высшей занятой молекулярной орбитали лиганда (ВЗМО) L^1 сосредоточена в основном на атомах кислорода циклогександиона, а на низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) происходит перераспределение на фрагмент бензола и енаминона (рис. 67а). В лиганде L^2 электронная плотность (ЭП) практически равномерно распределена по всей молекуле на ВЗМО, а на НВМО большая часть ЭП сосредоточена на двойной связи и енаминоновом фрагменте (рис. 67б). Для лиганда с метокси-группой в *мета*-положении бензольного кольца ЭП на ВЗМО сконцентрирована в большей степени на атомах кислорода циклогександиона, а на НВМО перераспределяется практически по всей молекуле, при этом метокси-группа задействована минимально в отличие от лиганда L^2 (рис. 67в). Локализация ЭП на ВЗМО в лигандах L^4 и L^5 похожа на распределение ЭП на ВЗМО в L^2 , в случае L^6 – аналогично распределению в L^1 . При этом локализация ЭП на НВМО в этих лигандах схожа с НВМО для лиганда L^1 (рис. 67 г-е).



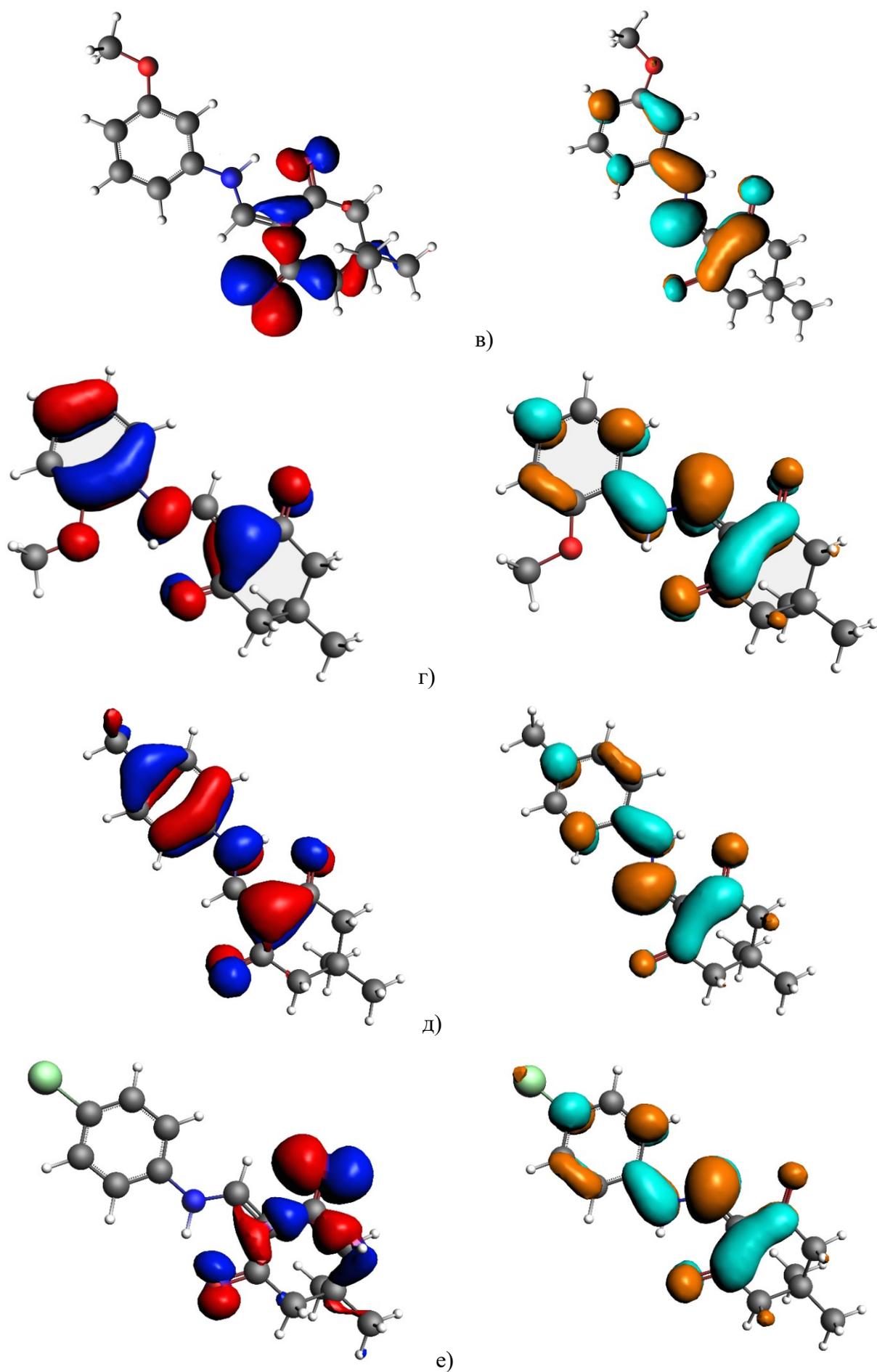


Рисунок 67. ВЗМО и НВМО для лигандов L^1 – L^6 (а-е).

Как уже отмечалось ранее, люминесценция координационных соединений РЗЭ возникает вследствие «антенного» механизма. Оценка значений энергии триплетного уровня лигандов также проводилась с помощью квантово-химических расчетов. Из данных таблицы 10 видно, что наибольшая энергия триплетного уровня наблюдается для лиганда L^1 ($\sim 21000 \text{ см}^{-1}$), вследствие чего узкие полосы, соответствующие переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=6-2$), проявляются в спектре эмиссии комплекса тербия(III) **3a**. Для лигандов $L^2 - L^6$ значение триплетного уровня находится в диапазоне $17930-18600 \text{ см}^{-1}$, что приводит к переносу энергии только на ионы европия(III) и самария(III). Интенсивные полосы в спектре люминесценции для комплекса тербия(III) **23** проявляются за счет присутствия в спектре возбуждения люминесценции узких f -полос поглощения.

Таблица 10. Рассчитанные значения энергии синглетного (S_1) и триплетного (T_1) уровня лигандов.

Лиганд	$S_1, \text{ см}^{-1}$	$T_1, \text{ см}^{-1}$
L^1	21 890	21 030
L^2	20 540	17 930
L^3	21 440	18 600
L^4	20 810	18 470
L^5	21 470	18 425
L^6	20 880	18 230

При комплексообразовании значения энергии триплетного уровня могут меняться, поэтому регистрацию положения триплетного уровня проводят для координационных соединений гадолиния(III). 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 состояний лигандов рассчитывают по спектрам фосфоресценции комплексов $Gd(III)$, которые регистрируют при 77 К . Значение энергии триплетного уровня определяется по наиболее коротковолновой полосе в спектре фосфоресценции. Спектры фосфоресценции полученных комплексов гадолиния(III) представлены в виде широких полос (рис. П35-39), поэтому для установления значений максимума коротковолновой полосы необходимо использовать разложение спектра на гауссовы составляющие. Наибольшее значение энергии триплетного уровня наблюдается в комплексе **5** на основе лиганда L^1 , а наименьшее – для комплексов **20** и **25** с L^4 и L^5 (Табл. 11). Такая же тенденция прослеживается при сравнении рассчитанных и экспериментально полученных значений энергий триплетного уровня.

Таблица 11. Значения максимума коротковолновой полосы в спектре фосфоресценции комплексов гадолиния(III).

Комплекс Gd(III)	λ_1 , нм	λ_1 , см ⁻¹
5	490	20 410
10	—	—
15	496	20 160
20	523	19 120
25	519	19 270
30	492	20 325

Исходя из всех полученных данных по фотолюминесценции лигандов L¹-L⁶ и координационных соединений лантанидов(III) на их основе, показано, что наилучшая сенсбилизация люминесценции достигается в комплексах с лигандом L¹ (не содержит заместителей в бензольном кольце) и L⁶ (содержит хлор в *пара*-положении бензольного кольца).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках первой части диссертационной работы синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа новые координационные соединения редкоземельных элементов на основе 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L^1) и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных. Представлены различные способы синтеза, подобранные индивидуально для каждой из шести серий комплексов лантанидов(III), а также обобщенная и оптимизированная методика, которая приводит к образованию этих же соединений с хорошими выходами. В зависимости от температурных условий синтеза получены разные комплексные формы с лигандом L^1 , что подтверждено рентгенофазовым анализом. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные при медленной кристаллизации на холоде соединения с общей формулой $[Ln(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ являются мооядерными, координация лиганда к центральному атому осуществляется монодентатно атомом кислорода циклогександиона, а координационное окружение иона лантанида(III) состоит из девяти атомов кислорода. При этом поликристаллическая фаза, полученная при нагревании реакционной смеси, не содержит в своем составе молекул растворителя. В комплексных соединениях редкоземельных элементов с общей формулой $[LnL_2(NO_3)_3]_n$ на основе производных β -энамидиона, у которых в *para*- или *meta*-положении бензольного кольца находятся заместители – L^2 (*para*-метокси), L^3 (*meta*-метокси), L^5 (*para*-метил) и L^6 (*para*-хлор)производные, – лиганд демонстрирует бидентатно-мостиковый способ координации атомами кислорода циклогександиона, что приводит к формированию полимерных слоистых структур с координационным числом у иона лантанида(III) равным десяти. При этом координационный полиэдр для полимерных комплексов однозначно можно отнести к двухшапочной квадратной антипризме в случае *para*-замещенных производных или к сфенокороне в случае *meta*-метоксизамещенного производного β -энамидиона. Показано образование мооядерных координационных соединений $[Ln(L^4)_3(NO_3)_3]$ или $[Ln(L^4)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ с *ortho*-метоксизамещенным лигандом, состав которых меняется при варьировании условий синтеза. При этом присутствие π -стэкинга между фенильными группами соседних молекул или межмолекулярных водородных связей приводит к упаковке в виде слоистой структуры. При наличии двух заместителей в бензольном кольце лиганда L^7 (*ortho*-метил-*para*-хлорпроизводное β -энамидиона) наблюдается формирование мооядерного комплекса тербия(III) с формулой $[Tb(L^7)_3(NO_3)_3]$, подобного соединениям с L^4 , что подтверждено рентгеноструктурным анализом.

При выполнении второй части исследования проведен детальный анализ проявляемых фотолюминесцентных свойств лигандов и полученных координационных соединений

редкоземельных элементов для поликристаллических веществ. Показано, что большинство органических лигандов проявляют интенсивную флюоресценцию с наносекундными временами жизни возбужденного состояния и достаточно высокими квантовыми выходами. Вместе с тем продемонстрировано изменение цвета излучения этих соединений в зависимости от положения и типа заместителя в бензольном кольце. При комплексообразовании перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) наблюдается для всех комплексов европия(III) и большинства соединений самария(III). В случае комплексов тербия(III) интенсивные узкие полосы в спектре эмиссии, характерные для соединений РЗЭ, проявляются только для комплексов на основе незамещенного производного β -енаминдиона L¹ и метил-замещенного L⁵. Времена жизни возбужденного состояния при комплексообразовании увеличиваются до значений порядка миллисекунд, а наибольшая эффективность сенсбилизации достигается для соединений лантанидов(III) с L⁶, у которого в *para*-положении бензольного кольца присутствует хлор. Использование цветовой диаграммы CIE1931 показало чистоту цвета выше 90% для большинства комплексов европия(III) и свободного лиганда L³. По полученным спектрам фосфоресценции комплексов гадолия(III) установлено, что максимальное значение энергии триплетного уровня достигается для соединения на основе незамещенного производного β -енаминдиона L¹ (20 410 см⁻¹).

Таким образом, представленные в данной работе результаты исследования вносят существенный вклад в развитие фундаментальных знаний координационной химии редкоземельных элементов. Установленные закономерности влияния заместителей в лиганде на люминесцентные свойства могут быть впоследствии использованы для направленного получения новых соединений с заданными люминесцентными характеристиками.

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 *пара*- или *мета*-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 *пара*-замещенными производными или к сфенокороне – в случае *мета*-замещенного производного β -енаминдиона.

4. Большинство органических лигандов проявляют интенсивную флюоресценцию с наносекундными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами, наибольший квантовый выход достигается для *пара*-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 *пара*-хлорпроизводного и максимальным временем жизни возбужденного состояния для комплекса с *мета*-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, *пара*-метил- и *пара*-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 ~ 44 % среди всех изученных серий комплексов показана для комплексных соединений на основе *пара*-хлорзамещенного производного β -енаминдиона.

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. Плюснину за проведение термогравиметрического анализа. Автор признателен к.х.н. И.П. Позднякову (ИХКГ СО РАН) за неоценимую помощь в проведении исследований фотолюминесцентных 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 Санжениаковой (Ивановой), Юлии Андреевне Голубевой, Екатерине Андреевне Ермаковой и Любове Сергеевне Ключевой 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 Геннадию Ивановичу Смирнову и бабушке Раисе Ивановне Смирновой за воспитание и счастливое детство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibasaki M., Yoshikawa N. Lanthanide complexes in multifunctional asymmetric catalysis // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. № 6. P. 2187–2209.
2. Bünzli J.C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 293–294. P. 19–47.
3. Aspinall H.C. Chiral Lanthanide Complexes: Coordination Chemistry and Applications // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. № 6. P. 1807–1850.
4. Faulkner S., Pope S.J.A., Burton-Pye B.P. Lanthanide Complexes for Luminescence Imaging Applications // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005. Vol. 40. № 1. P. 1–31.
5. Hasegawa Y., Kitagawa Y., Nakanishi T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes // *NPG Asia Mater.* 2018. Vol. 10. № 4. P. 52–70.
6. Bao G., Wen S., Lin G., Yuan J., Lin J., Wong K.L., Bünzli J.C.G., Jin D. Learning from lanthanide complexes: The development of dye-lanthanide nanoparticles and their biomedical applications // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 429. P. 213642.
7. Wei C., Ma L., Wei H.B., Liu Z.W., Bian Z.Q., Huang C.H. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications // *Sci. China Technol. Sci.* 2018. Vol. 61. № 9. P. 1265–1285.
8. Leif R.C., Vallarino L.M., Becker M.C., Yang S. Increasing the luminescence of lanthanide complexes // *Cytom. Part A.* 2006. Vol. 69A. № 8. P. 767–778.
9. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. № 5–6. P. 487–505.
10. Ly B.C.K., Dyer E.B., Feig J.L., Chien A.L., Del Bino S. Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement // *J. Invest. Dermatol.* 2020. Vol. 140. № 1. P. 3-12.e1.
11. Rao V.S., Sauve G. Vinyl- and Arylnitrogen Compounds // *Comprehensive Organic Functional Group Transformations.* 1995. Vol. 2. P. 737–817.
12. Chiara J.L. Vinyl- and Arylnitrogen Compounds // *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II.* 2005. P. 709–852.
13. Lue P., Greenhill J. V. Enaminones in Heterocyclic Synthesis // *Advances in Heterocyclic Chemistry.* Academic Press, 1996. Vol. 67. № C. P. 207–343.
14. Aly A.A., Hassan A.A. Heterocycles from Donor–Acceptor Interactions // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2014. Vol. 112. P. 145–181.

15. Ebenezer W.J., Wight P. Ketones: α,β -Unsaturated Ketones // *ChemInform*. 1996. P. 205–276.
16. Liu T., Wan J.P., Liu Y. Metal-free enaminone C–N bond cyanation for the stereoselective synthesis of (E)- and (Z)- β -cyanoenones // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57. № 72. P. 9112–9115.
17. Yu T., Ji F., Huang D., Gao Y., Shi Z., Sha X., Xu J., You S., Zhang M., Sha Q. Facile synthesis of penta-substituted pyrroles and pyrrole-fused piperidin-4-ones via four component reactions of 2,3-diketoesters, anilines and enaminones // *Org. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. № 20. P. 5716–5721.
18. Wan J.P., Cao S., Liu Y. Base-Promoted Synthesis of N-Substituted 1,2,3-Triazoles via Enaminone-Azide Cycloaddition Involving Regitz Diazo Transfer // *Org. Lett.* 2016. Vol. 18. № 23. P. 6034–6037.
19. Stanovnik B. Enaminone, Enaminoesters, and Related Compounds in the Metal-Free Synthesis of Pyridines and Fused Pyridines // *European J. Org. Chem.* 2019. Vol. 2019. № 31–32. P. 5120–5132.
20. Gao Y., Liu Y., Wan J.P. Visible Light-Induced Thiocyanation of Enaminone C-H Bond to Access Polyfunctionalized Alkenes and Thiocyano Chromones // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84. № 4. P. 2243–2251.
21. Li H., Shu H., Wang X., Wu X., Tian H., Tong H., Wang L. Solid-State Fluorescence Enhancement of Bromine-Substituted Trans-Enaminone Derivatives // *Org. Mater.* 2020. Vol. 02. № 01. P. 033–040.
22. Li H., Shu H., Liu Y., Wu X., Tian H., Tong H., Wang L., Li H., Shu H.Y., Liu Y., Wu X.F., Tian H.K., Tong H., Wang L.X. Aggregation-Induced Emission of Highly Planar Enaminone Derivatives: Unexpected Fluorescence Enhancement by Bromine Substitution // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7. № 8. 1801719.
23. Edafiogho I.O., Kombian S.B., Ananthalakshmi K.V.V., Salama N.N., Eddington N.D., Wilson T.L., Alexander M.S., Jackson P.L., Hanson C.D., Scott K.R. Enaminones: Exploring Additional Therapeutic Activities // *J. Pharm. Sci.* 2007. Vol. 96. № 10. P. 2509–2531.
24. Bimoussa A., Oubella A., Hachim M.E., Fawzi M., Itto M.Y.A., Mentre O., Ketatni E.M., Bahsis L., Morjani H., Auhmani A. New enaminone sesquiterpenic: TiCl_4 -catalyzed synthesis, spectral characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, DFT studies and cytotoxic activity // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1241. 130622.
25. Masaret G.S. A New Approach for the Synthesis and Biological Activities of Novel Thiazolyl-Pyrazole Derivatives // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. № 5. P. 974–982.
26. Eddington N.D., Cox D.S., Khurana M., Salama N.N., Stables J.P., Harrison S.J., Negussie A., Taylor R.S., Tran U.Q., Moore J.A., Barrow J.C., Scott K.R. Synthesis and anticonvulsant

- activity of enaminoxones: Part 7. Synthesis and anticonvulsant evaluation of ethyl 4-[(substituted phenyl)amino]-6-methyl-2-oxocyclohex-3-ene-1-carboxylates and their corresponding 5-methylcyclohex-2-enone derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 2003. Vol. 38. № 1. P. 49–64.
27. Anderson A.J., Nicholson J.M., Bakare O., Butcher R.J., Wilson T.L., Scott K.R. Enaminones 9. Further studies on the anticonvulsant activity and potential type IV phosphodiesterase inhibitory activity of substituted vinylic benzamides // *Bioorg. Med. Chem.* 2006. Vol. 14. № 4. P. 997–1006.
 28. Amaye I.J., Harper T., L Jackson-Ayotunde P. Design and development of trifluoromethylated enaminoxone derivatives as potential anticonvulsants // *J. Fluor. Chem.* 2021. Vol. 251. 109886.
 29. Richardson M.F., Corfield P.W.R., Sands D.E., Sievers R.E. The Crystal and Molecular Structure of the Acetylacetonimine Adduct of Ytterbium Acetylacetonate, $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)$ // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. № 7. P. 1632–1638.
 30. John A. Belot, Anchuan Wang, Richard J. McNeely, Louise Liable-Sands, Arnold L. Rheingold, Tobin J. Marks. Highly Volatile, Low Melting, Fluorine-Free Precursors for Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Lanthanide Oxide-Containing Thin Films // *Chem. Vapor. Depos.* 1999. Vol. 5. № 2. P. 65–69.
 31. Liu X., Hu D. Bis[3-dimethyl-amino-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-one- $\kappa^2\text{-N}^1$,O]tris-(nitrate- $\kappa^2\text{O}$,O)gadolinium(III) ethanol disolvate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2011. Vol. 67. № 12. P. m1876–m1876.
 32. Hu D.H. Bis[3-dimethyl-amino-1-(2-pyrid-yl)prop-2-en-1-one $\kappa^2\text{N}^{2'}$,O]tris-(nitrate- $\kappa^2\text{O}$,O') praseodymium(III) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2010. Vol. 66. № 6. P. m709–m709.
 33. Lugo A.F., Richards A.F. Ketiminato and ketimine Co, Eu, Cu and Fe complexes // *Inorganica Chim. Acta.* 2010. Vol. 363. № 10. P. 2104–2112.
 34. Dong H., Feng X., Liu X., Zheng B., Bi J., Xue Y., Gou S., Wang Y. Supramolecular structures constructed from three novel rare earth metal complexes // *J. Chem. Sci.* 2015. Vol. 127. № 5. P. 857–863.
 35. Li S., Wang M., Liu B., Li L., Cheng J., Wu C., Liu D., Liu J., Cui D. Lutetium-Methanediide-Alkyl Complexes: Synthesis and Chemistry // *Chem. – A Eur. J.* 2014. Vol. 20. № 47. P. 15493–15498.
 36. Yan F., Li S., Li L., Zhang W., Cui D., Wang M., Dou Y. Lutetium-Methanediide-Alkyl Complexes: Unique Reactivity toward Carbodiimide and Pyridine // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019. № 17. P. 2277–2283.
 37. Schuetz S.A., Day V.W., Sommer R.D., Rheingold A.L., Belot J.A. Anhydrous lanthanide Schiff base complexes and their preparation using lanthanide triflate derived amides // *Inorg.*

- Chem. 2001. Vol. 40. № 20. P. 5292–5295.
38. Yao M.X., Cai L.Z., Deng X.W., Zhang W., Liu S.J., Cai X.M. Self-assembly of rare octanuclear quad(double-stranded) cluster helicates showing slow magnetic relaxation and the magnetocaloric effect // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42. № 21. P. 17652–17658.
 39. Yang L.W., Liu S., Rettig S.J., Orvig C. Complexation of the Potentially Heptadentate Ligand H₃dha₃tren with Lanthanides: Architecture of a [Nd(NO₃)₃(H₃dha₃tren)]_n Polymer with Profuse Modes of Nitrate Coordination // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34. № 19. P. 4921–4925.
 40. Cotton S.A., Harrowfield J.M. Lanthanides: Coordination Chemistry // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 2012. P. 1–9.
 41. Миронова О.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А. Исследование возможности применения реакций ионного обмена для синтеза β-дикетиминат-халькогенидных комплексов неодима и самария. Неожиданное восстановление Sm(III) до Sm(II) // *Координационная химия.* 2020. Vol. 46. № 4. P. 221–231.
 42. Moeller T., Martin D.F., Thompson L.C., Ferrus R., Feistel G.R., Randall W.J. The Coordination Chemistry of Yttrium and the Rare Earth Metal Ions // *Chem. Rev.* 1965. Vol. 65. № 1. P. 1–50.
 43. Koppikar D.K., Sivapullaiah P. V., Ramakrishnan L., Soundararajan S. Complexes of the lanthanides with neutral oxygen donor ligands // *Nov. Asp.* 1978. Vol. 34. P. 135–213.
 44. Jørgensen C.K., Reisfeld R. Chemistry and spectroscopy of rare earths // *New Trends Chem.* 1982. Vol. 100. P. 127–167.
 45. Thompson L.C. Chapter 25 Complexes // *Handb. Phys. Chem. Rare Earths.* 1979. Vol. 3. P. 209–297.
 46. Bünzli J.-C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // *J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 67. № 23–24. P. 3706–3733.
 47. Huang C.-H. Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications. 2010. 1–571 p.
 48. Helmholz L. The Crystal Structure of Neodymium Bromate Enneahydrate, Nd(BrO₃)₃·9H₂O // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol. 61. № 6. P. 1544–1550.
 49. Hoard J.L., Lee B., Lind M.D. On the Structure-Dependent Behavior of Ethylenediaminetetraacetato Complexes of the Rare Earth Ln³⁺ Ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87. № 7. P. 1612–1613.
 50. Lind M.D., Lee B., Hoard J.L. Structure and Bonding in a Ten-Coordinate Lanthanum(III) Chelate of Ethylenediaminetetraacetic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87. № 7. P. 1611–1612.
 51. Martin L.L., Jacobson R.A. The Crystal and Molecular Structure of Nitrilotriacetatodiaquopraseodymium(III) Monohydrate // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. № 11. P.

- 2785–2789.
52. Martin L.L., Jacobson R.A. The Crystal and Molecular Structure of Nitrilotriacetatodiaquodysprosium(III) Dihydrate // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. № 11. P. 2789–2795.
 53. Aslanov L.A., Soleva L.I., Porai-Koshits M.A., Goukhberg S.S. X-ray structure determination of the neodymium nitrate-dimethyl sulfoxide complex // *J. Struct. Chem.* 1973 134. 1972. Vol. 13. № 4. P. 610–613.
 54. Aslanov L.A., Soleva L.I., Porai-Koshits M.A. Structure of tris(nitrato)tris(dimethylsulfoxide) complexes in $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OSMe}_2)_3$ crystals // *J. Struct. Chem.* 1974. Vol. 14. № 6. P. 998–1000.
 55. Matsumoto F., Matsumura N., Ouchi A. Syntheses, and Crystal and Molecular Structures of Tetramethylammonium[Aquamethanolhexakis(isothiocyanato)lanthanoidates(III)], $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{M}(\text{NCS})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er), and Tetramethylammonium [Heptakis(isothiocyanato) lanthanoidates(III)], $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{M}(\text{NCS})_7]$ (M=Dy, Er, Yb) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989. Vol. 62. № 6. P. 1809–1816.
 56. Meyer G., Masselmann S. The Alkali-Poor Part of the Pseudoternary Triangle AX/BX₂/MX₃: Crystal Structures, Properties, and Potentials of (Alkali)/Alkaline-Earth/Rare-Earth Chloride Materials // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10. № 10. P. 2994–3004.
 57. Amani V., Rafizadeh M. Two-dimensional lanthanide(III) cyclic coordination polymers complexes containing dimethyl phosphate ligand: Synthesis, spectroscopic characterization, thermal analysis, and crystal structures // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1229. 129834.
 58. Freeman G.E., Raymond K.N. Synthetic and Structural Chemistry of Gadolinium and Holmium Catecholates // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24. № 9. P. 1410–1417.
 59. Ouchi A. The Crystal and Molecular Structures of Tetraethylammonium [Tetraaquatetrakis(isothiocyanato)neodymate(III) and europate(III)], $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{M}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, (M=Nd, Eu) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989. Vol. 62. № 7. P. 2431–2433.
 60. Pinkerton A.A., Schwarzenbach D., Spiliadis S. The preparation and crystal structures of $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PET}_2)_4][\text{Ph}_4\text{As}]$ (Ln = La, Er) // *Inorganica Chim. Acta.* 1987. Vol. 128. № 2. P. 283–287.
 61. Spiliadis S., Pinkerton A.A., Schwarzenbach D. Dithiophosphate complexes of the lanthanides. Preparation of the complexes $[\text{Ln}\{\text{S}_2\text{PR}_2\}_4][\text{AsPh}_4]$, R = OMe, OPrⁱ. Determination of the crystal structural for Ln = Ce, Er (R = OMe) and Ln = Nd, Ho (R = OPrⁱ) // *Inorganica Chim. Acta.* 1983. Vol. 75. P. 115–123.
 62. Pinkerton A.A. Anionic dithiophosphate complexes of trivalent lanthanides // *Inorg. Nucl. Chem. Lett. Pergamon*, 1974. Vol. 10. № 6. P. 495–496.

63. McHarrowfield J.B., Kepert D.L., Patrick J.M., White A.H. Structure and stereochemistry in 'f-block' complexes of high coordination number. VIII. The $[M(\text{unidentate})_9]$ system. Crystal structures of $[M(\text{OH}_2)_9][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$, $M = \text{La, Gd, Lu, Y}$ // *Aust. J. Chem.* 1983. Vol. 36. № 3. P. 483–492.
64. Gerkin R.E., Reppart W.J. The structures of the lanthanide ethyl sulfate enneahydrates, $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [$M = \text{La–Lu}$ (except Pm)], at 171 K // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1984. Vol. 40. № 5. P. 781–786.
65. Albertsson J., Elding I. The geometry of the nona-aqualanthanoid(3+) complex in the solid bromates and ethyl sulphates // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Eng. Mater.* 1977. Vol. 33. № 5. P. 1460–1469.
66. Sikka S.K. The use of neutron resonance scattering in the structure determination of $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* 1969. Vol. 25. № 5. P. 621–626.
67. Ferreira da Rosa P.P., Kitagawa Y., Hasegawa Y. Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 406. 213153.
68. Kepert D.L., Semenova L.I., Sobolev A.N., White A.H. Structural Systematics of Rare Earth Complexes. IX. Tris(nitrato-O,O')(bidentate-N,N')lutetium(III), N,N'-Bidentate Equals 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline // *Aust. J. Chem.* 1996. Vol. 49. № 9. P. 1005–1008.
69. Bower J.F., Cotton S.A., Fawcett J., Hughes R.S., Russell D.R. Praseodymium complexes of 2,2'-bipyridine; the crystal and molecular structures of $\text{Pr}(\text{bipy})_3(\text{NCS})_3$, $\text{Pr}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{bipy})_2\text{Cl}_3(\text{OH}_2) \cdot \text{EtOH}$ and $\text{Pr}(\text{bipy})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ // *Polyhedron.* 2003. Vol. 22. № 2. P. 347–354.
70. Cotton S.A., Noy O.E., Liesener F., Raithby P.R. Unequivocal characterisation of a $[\text{Ln}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ complex.: The synthesis and structure of $[\text{M}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ ($M = \text{Eu, Tb}$); a comparison with the structure of $[\text{Eu}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3]$ and with other europium nitrate complexes {terpy=2,2':6',2''-terpyrid // *Inorganica Chim. Acta.* 2003. Vol. 344. P. 37–42.
71. Bower J.F., Cotton S.A., Fawcett J., Russell D.R. Bis(2,2'-bipyridyl-N,N')tris(nitrato-O,O')neodymium // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2000. Vol. 56. № 1. P. e8–e9.
72. Boudalis A.K., Nastopoulos V., Perlepes S.P., Raptopoulou C.P., Terzis A. Reactions of 2,2'-bipyridine (bpy) and 1,10-phenanthroline (phen) with yttrium(III) nitrate: preparation, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of the bis-bpy and bis-phen complexes // *Transit. Met. Chem.* 2001. Vol. 26. № 3. P. 276–281.
73. Zheng Y.-Q., Zhou L.-X., Lin Ningbo J.-L., China P.R., Zhang Hangzhou S.-W. Syntheses and Crystal Structures of $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ with $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Dy}$, and phen = 1,10-

- phenanthroline // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2001. Vol. 627. № 7. P. 1643–1646.
74. Fréchette M., Bensimon C. X-ray and Multinuclear Magnetic Resonance Study of the Complexes of Lanthanum(III) with 2,2':6',2''-Terpyridine // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34. № 13. P. 3520–3527.
75. Boudalis A.K., Nastopoulos V., Terzis A., Raptopoulou C.P., Perlepes S.P. Reaction between yttrium nitrate and 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) in MeCN: Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of $[Y(NO_3)_3(terpy)(H_2O)]$ and $[Y(NO_3)_3(terpy)(H_2O)] \cdot terpy \cdot 3MeCN$ // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 2001. Vol. 56. № 2. P. 122–128.
76. Cotton S.A., Raithby P.R. The synthesis and structure of $[Er(terpy)(NO_3)_3(C_2H_5OH)]$; an example of preference for monodentate over bidentate coordination for the nitrate group // *Inorg. Chem. Commun.* 1999. Vol. 2. № 3. P. 86–88.
77. Ahrens B., Cotton S.A., Feeder N., Noy O.E., Raithby P.R., Teat S.J. Structural variety in nitrate complexes of the heavy lanthanides with 2,2':6',2''-terpyridine, and stereoselective replacement of nitrate // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2002. № 9. P. 2027–2030.
78. Semenova L.I., White A.H. Structural Systematics of Rare Earth Complexes. XIV Hydrated 1:1 Adducts of Lanthanoid(III) Nitrates with 2,2':6',2''-Terpyridine // *Aust. J. Chem.* 1999. Vol. 52. № 6. P. 507–518.
79. Grigoriev M.S., Den Auwer C., Madic C. Pyridinium tetrakis(nitrato- κ^2O,O')(2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N)cerate(III) pyridine solvate and bis(methanol- κO)tris(nitrato- κ^2O,O')(2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N)cerium(III) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2001. Vol. 57. № 10. P. 1141–1143.
80. Jones C., Junk P.C., Smith M.K., Thomas R.C. Identification of the Structural Boundary between $[Ln(18\text{-crown-}6)(NO_3)_3]$ and $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]'$ 18-crown-6 Motifs in the Lanthanide Series // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2000. Vol. 626. № 12. P. 2491–2497.
81. Poe T.N., Molinari S., Justiniano S., McLeod G.M., Albrecht-Schönzart T.E. Structural and Spectroscopic Analysis of Ln(II) 18-crown-6 and Benzo-18-crown-6 Complexes (Ln = Sm, Eu, Yb) // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22. № 1. P. 842–852.
82. Bombieri G., de Paoli G., Benetollo F., Cassol A. Crown ether complexes of lanthanoid and actinoid elements. Crystal and molecular structure of $Nd(NO_3)_3$ (18-crown-6) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980. Vol. 42. № 10. P. 1417–1422.
83. Mao J., Jin Z., Ni J., Yu L. Crystal structures of $Ln(NO_3)_3$ (Ln = Eu, Lu) complexes with a crown ether (16-crown-5) // *Polyhedron.* 1994. Vol. 13. № 2. P. 313–317.
84. Lu T., Ji L., Tan M., Liu Y., Yu K. A structural change between the complexes of praseodymium and neodymium nitrates with (Z)-2,3-diphenyl-1,4,7,10, 13-pentaoxacyclo-

- pentadec-2-ene(stilbeno-15-crown-5): synthesis and structures of $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{stilbeno-15-crown-5})]$ and $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{EO}_5)]$ (EO_5 -tetraethyleneglycol) // *Polyhedron*. 1997. Vol. 16. № 7. P. 1149–1156.
85. Rogers R.D., Kurihara L.K. f-Element/crown ether complexes 2. The synthesis and crystal structure of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3(12\text{-crown-4})$ // *J. Incl. Phenom.* 1986. Vol. 4. № 4. P. 351–358.
 86. Meyer G., Gieseke-Vollmer D. Das wasserfreie Lanthanacetat, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, und sein Precursor, $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: Synthese, Strukturen, thermisches Verhalten // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1993. Vol. 619. № 9. P. 1603–1608.
 87. Lossin A., Meyer G. Wasserfreie Selten-Erd-Acetate, $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($\text{M} = \text{Sm-Lu, Y}$) mit Kettenstruktur. Kristallstrukturen von $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1993. Vol. 619. № 9. P. 1609–1615.
 88. Lossin A., Meyer G. $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, ein wasserfreies Selten-Erd-Acetat mit Netzwerkstruktur // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1994. Vol. 620. № 3. P. 438–443.
 89. Fuchs R., Strähle J. Die Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, ein Metall(III)acetat mit Kettenstruktur // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 1984. Vol. 39. № 12. P. 1662–1663.
 90. Torres S.G., Pantenburg I., Meyer G. Direct Oxidation of Europium Metal with Acetic Acid: Anhydrous Europium(III) Acetate, $\text{Eu}(\text{OAc})_3$, its Sesqui-hydrate, $\text{Eu}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, and the “Hydrogendiacetate”, $[\text{Eu}(\text{H}(\text{OAc})_2)_3](\text{H}_2\text{O})$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2006. Vol. 632. № 12–13. P. 1989–1994.
 91. Rogers R.D., Rollins A.N. Primary to secondary sphere coordination of 18-crown-6 to lanthanide (III) nitrates: Structural analysis of $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(18\text{-crown-6})]$ and $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_3] \cdot 18\text{-crown-6}$ ($\text{M} = \text{Y, Eu, Tb-Lu}$) // *J. Chem. Crystallogr.* 1994. Vol. 24. № 5. P. 321–329.
 92. Boucher C., Drew M.G.B., Giddings P., Harwood L.M., Hudson M.J., Iveson P.B., Madic C. 12-coordinate complexes formed by the early lanthanide metals with 2,6-bis(-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. Vol. 5. № 8. P. 596–599.
 93. Drew M.G.B., Hudson M.J., Iveson P.B., Madic C., Russell M.L. A study of lanthanide complexes formed with the terdentate nitrogen ligand 4-amino-bis(2,6-(2-pyridyl))-1,3,5-triazine. Relevance to the separation of actinides and lanthanides by solvent extraction // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2000. Vol. 0. № 16. P. 2711–2720.
 94. Drew M.G.B., Hudson M.J., Iveson P.B., Madic C., Russell M.L. Experimental and theoretical studies of a triazole ligand and complexes formed with the lanthanides // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1999. № 15. P. 2433–2440.
 95. Drew M.G.B., Iveson P.B., Hudson M.J., Liljenzin J.O., Spjuth L., Cordier P.Y., Enarsson Å.,

- Hill C., Madie C. Separation of americium(III) from europium(III) with tridentate heterocyclic nitrogen ligands and crystallographic studies of complexes formed by 2,2':6',2''-terpyridine with the lanthanides // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2000. № 5. P. 821–830.
96. Bradley D.C., Ghotra J.S., Hart F.A. Low co-ordination numbers in lanthanide and actinide compounds. Part I. The preparation and characterization of tris{bis(trimethylsilyl)-amido}lanthanides // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1973. № 10. P. 1021–1023.
97. Ghotra J.S., Hursthouse M.B., Welch A.J. Three-co-ordinate scandium(III) and europium(III); crystal and molecular structures of their tris-hexamethyldisilylamides // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973. № 18. P. 669–670.
98. Brady E.D., Clark D.L., Gordon J.C., Hay P.J., Keogh D.W., Poli R., Scott B.L., Watkin J.G. Tris(bis(trimethylsilyl)amido)samarium: X-ray Structure and DFT Study // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42. № 21. P. 6682–6690.
99. Andersen R.A., Templeton D.H., Zalkin A. Structure of Tris(bis(trimethylsilyl)amido)neodymium(III), $\text{Nd}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3]_3$ // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17. № 8. P. 2317–2319.
100. Bradley D.C., Ghotra J.S., Hart F.A., Hursthouse M.B., Raithby P.R. Low co-ordination numbers in lanthanoid and actinoid compounds. Part 2. Syntheses, properties, and crystal and molecular structures of triphenylphosphine oxide and peroxo-derivatives of [bis(trimethylsilyl)-amido]lanthanoids // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1977. № 12. P. 1166–1172.
101. Jank S., Hanss J., Reddmann H., Amberger H.-D., Edelstein N.M. Electronic Structures of Highly Symmetrical Compounds of f Elements. 34 [1] Synthesis and Spectroscopic Characterization of Biscyclohexylisocyanide Adducts derived from the Tris(bis(trimethylsilyl)amido)lanthanide(III) Moiety as well as Crystal, Molecular // *J. Inorg. Gen. Chem.* 2002. Vol. 628. № 6. P. 1355–1365.
102. Cotton S.A., Hart F.A., Hursthouse M.B., Welch A.J. Preparation and molecular structure of a σ -bonded lanthanide phenyl // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972. № 22. P. 1225–1226.
103. Nehra K., Dalal A., Hooda A., Bhagwan S., Saini R.K., Mari B., Kumar S., Singh D. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review // *J. Mol. Struct.* 2022. Vol. 1249. 131531.
104. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. № 9. P. 4283–4374.
105. Vovna V.I., Korochentsev V. V., Cherednichenko A.I., Shurygin A. V. Photoelectron spectroscopy and electronic structures of β -diketonate complexes of rare-earth elements // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 64. № 8. P. 1701–1712.
106. Swavey S., Swavey R. Dinuclear and polynuclear lanthanide coordination complexes containing

- polyazine ligands: Synthesis and luminescent properties // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. № 21–22. P. 2627–2638.
107. Li P., Li H. Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 441. 213988.
108. Skopenko V. V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Y., Vasil'chenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskij A.D. Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues // *Russ. Chem. Rev.* 2004. Vol. 73. № 8. P. 737–752.
109. Pope G.W., Steinbach J.F., Wagner W.F. Characteristics of the solvates of the rare-earth acetylacetonates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. Vol. 20. № 3–4. P. 304–313.
110. Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris J.C. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. № 23. P. 5117–5125.
111. de Villiers J.P.R., Boeyens J.C.A. Crystal structure of tris-(2,2,6,6-tetramethylheptane-2,5-dionato)erbium(III) // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1971. Vol. 27. № 12. P. 2335–2340.
112. Ilmi R., Hasan N., Liu J., Mara D., Van Deun R., Iftikhar K. Effect of 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine on visible and NIR luminescence of lanthanide tris(trifluoroacetylacetonates) // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2017. Vol. 347. P. 116–129.
113. Babel L., Guénée L., Besnard C., Eliseeva S. V., Petoud S., Piguet C. Cooperative loading of multisite receptors with lanthanide containers: an approach for organized luminescent metallopolymers // *Chem. Sci.* 2018. Vol. 9. № 2. P. 325–335.
114. Pereira C.C.L., Dias S., Coutinho I., Leal J.P., Branco L.C., Laia C.A.T. Europium(III) tetrakis(β -diketonate) complex as an ionic liquid: A calorimetric and spectroscopic study // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. № 7. P. 3755–3764.
115. Ilmi R., Zhang D., Tensi L., Al-Sharji H., Al Rasbi N.K., Macchioni A., Zhou L., Wong W.Y., Raithby P.R., Khan M.S. Salts of Lanthanide(III) Hexafluoroacetylacetonates [Ln = Sm(III), Eu(III) and Tb(III)] with Dipyritylammonium cations: Synthesis, characterization, photophysical properties and OLED fabrication // *Dye. Pigment.* 2022. Vol. 203. 110300.
116. Chilton N.F., Langley S.K., Moubaraki B., Soncini A., Batten S.R., Murray K.S. Single molecule magnetism in a family of mononuclear β -diketonate lanthanide(III) complexes: rationalization of magnetic anisotropy in complexes of low symmetry // *Chem. Sci.* 2013. Vol. 4. № 4. P. 1719–1730.
117. Andreiadis E.S., Gauthier N., Imbert D., Demadrille R., Pécaut J., Mazzanti M. Lanthanide complexes based on β -diketonates and a tetradentate chromophore highly luminescent as powders and in polymers // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. № 24. P. 14382–14390.
118. Van Staveren D.R., Van Albada G.A., Haasnoot J.G., Kooijman H., Maria Manotti Lanfredi A., Nieuwenhuizen P.J., Spek A.L., Ugozzoli F., Weyhermüller T., Reedijk J. Increase in

- coordination number of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline by using β -diketonates with electron-withdrawing groups // *Inorganica Chim. Acta*. 2001. Vol. 315. № 2. P. 163–171.
119. Martins J.P., Martín-Ramos P., Coya C., Silva M.R., Eusebio M.E.S., De Andrés A., Álvarez Á.L., Martín-Gil J. Highly luminescent pure-red-emitting fluorinated β -diketonate europium(III) complex for full solution-processed OLEDs // *J. Lumin.* 2015. Vol. 159. P. 17–25.
 120. Galyametdinov Y.G., Malykhina L. V., Haase W., Driesen K., Binnemans K. Luminescent lanthanide complexes with liquid crystalline properties // *Liq. Cryst.* 2010. Vol. 29. № 12. P. 1581–1584.
 121. Ilmi R., Iftikhar K. Structure elucidation by sparkle/RM1, effect of lanthanide contraction and photophysical properties of lanthanide(III) trifluoroacetylacetonate complexes with 1,10-phenanthroline // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2016. Vol. 325. P. 68–82.
 122. Mautner F.A., Bierbaumer F., Fischer R.C., Vicente R., Tubau À., Ferran A., Massoud S.S. Structural Characterization, Magnetic and Luminescent Properties of Praseodymium(III)-4,4,4-Trifluoro-1-(2-Naphthyl)Butane-1,3-Dionato(1-) Complexes // *Crystals*. 2021. Vol. 11. № 2. P. 179.
 123. Xu H., Tan Y., Hou Z., Fu C., Lin L.R. Insights into the Effect of Trans-to-Cis Photoisomerization of a Co-coordinated Stilbene Derivative on the Luminescence of Di- β -diketonate Lanthanide Complexes // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. № 1. P. 947–958.
 124. Pereira Da Silva P.S., Martín-Ramos P., Silva M.R., Lavín V., Chamorro-Posada P., Martín-Gil J. X-ray analysis, molecular modeling and NIR-luminescence of erbium(III) 2,4-octanedionate complexes with N,N-donors // *Polyhedron*. 2014. Vol. 81. P. 485–492.
 125. Metlin M.T., Goryachii D.O., Aminev D.F., Datskevich N.P., Korshunov V.M., Metlina D.A., Pavlov A.A., Mikhilchenko L. V., Kiskin M.A., Garaeva V. V., Taydakov I. V. Bright Yb³⁺ complexes for efficient pure near-infrared OLEDs // *Dye. Pigment*. 2021. Vol. 195. 109701.
 126. Taydakov I. V., Korshunov V.M., Belousov Y.A., Nelyubina Y. V., Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. Synthesis, crystal structure and photophysical properties of mixed-ligand lanthanide complexes with 1,3-diketonates bearing pyrazole moieties and 1,10-phenanthroline // *Inorganica Chim. Acta*. 2020. Vol. 513. 119922.
 127. Liu Y., Liu J., Liu Q., He W., Kityk I. V. Photophysical Spectral Features of fluorescent complexes on the basis of the novel ligand β -thujaplicin // *J. Lumin.* 2020. Vol. 218. 116852.
 128. Lima P.P., Nolasco M.M., Paz F.A.A., Ferreira R.A.S., Longo R.L., Malta O.L., Carlos L.D. Photo-click chemistry to design highly efficient lanthanide β -diketonate complexes stable under UV irradiation // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. № 4. P. 586–598.
 129. Davies G.M., Aarons R.J., Motson G.R., Jeffery J.C., Adams H., Faulkner S., Ward M.D.

- Structural and near-IR photophysical studies on ternary lanthanide complexes containing poly(pyrazolyl)borate and 1,3-diketonate ligands // *Dalt. Trans.* 2004. № 8. P. 1136–1144.
130. Shi J., Hou Y., Chu W., Shi X., Gu H., Wang B., Sun Z. Crystal structure and highly luminescent properties studies of bis- β -diketonate lanthanide complexes // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. № 9. P. 5013–5022.
131. Baxter I., Drake S.R., Hursthouse M.B., Abdul Malik K.M., McAleese J., Otway D.J., Plakatouras J.C. Effect of Polyether Ligands on Stabilities and Mass Transport Properties of a Series of Gadolinium(III) β -Diketonate Complexes // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34. № 6. P. 1384–1394.
132. Pereira V.M., Costa A.L., Feldl J., Maria T.M.R., Seixas de Melo J.S., Martín-Ramos P., Martín-Gil J., Ramos Silva M. Synthesis, structure and physical properties of luminescent Pr(III) β -diketonate complexes // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. Vol. 172. P. 25–33.
133. Erasmus C.S., Boeyens J.C.A. Crystal structure of the praseodymium β -diketonate of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, Pr₂(thd)₆ // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1970. Vol. 26. № 11. P. 1843–1854.
134. Baker M.H., Dorweiler J.D., Ley A.N., Pike R.D., Berry S.M. Structure and emission spectra of dinuclear lanthanide(III) β -diketonate complexes with a bridging 2,2'-bipyrimidine ligand // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28. № 1. P. 188–194.
135. Sun O., Chen P., Li H.F., Gao T., Sun W. Bin, Li G.M., Yan P.F. A series of dinuclear lanthanide(III) complexes constructed from Schiff base and β -diketonate ligands: Synthesis, structure, luminescence and SMM behavior // *CrystEngComm.* 2016. Vol. 18. № 24. P. 4627–4635.
136. D’Cunha D., Collins D., Richards G., Vincent G.S., Swavey S. Dinuclear lanthanide(III) complexes containing β -diketonate terminal ligands bridged by 2,2'-bipyrimidine // *Inorg. Chem. Commun.* 2006. Vol. 9. № 10. P. 979–981.
137. Fernandes J.A., Sá Ferreira R.A., Pillinger M., Carlos L.D., Jepsen J., Hazell A., Ribeiro-Claro P., Gonçalves I.S. Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines // *J. Lumin.* 2005. Vol. 113. № 1–2. P. 50–63.
138. Bekiari V., Thiakou K.A., Raptopoulou C.P., Perlepes S.P., Lianos P. Structure and photophysical behavior of 2,2'-bipyrimidine/lanthanide ion complexes in various environments // *J. Lumin.* 2008. Vol. 128. № 3. P. 481–488.
139. Shavaleev N.M., Pope S.J.A., Bell Z.R., Faulkner S., Ward M.D. Visible-light sensitisation of near-infrared luminescence from Yb(III), Nd(III) and Er(III) complexes of 3,6-bis(2-

- pyridyl)tetrazine // *Dalt. Trans.* 2003. № 5. P. 808–814.
140. Martins J.P., Martín-Ramos P., Coya C., Álvarez A.L., Pereira L.C., Díaz R., Martín-Gil J., Ramos Silva M. Lanthanide tetrakis- β -diketonate dimers for solution-processed OLEDs // *Mater. Chem. Phys.* 2014. Vol. 147. № 3. P. 1157–1164.
141. Xu G., Wang Z.M., He Z., Lu Z., Liao C.S., Yan C.H. Synthesis and structural characterization of nonanuclear lanthanide complexes // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41. № 25. P. 6802–6807.
142. Fratini A., Swavey S. Luminescent and structural properties of a Eu(III) complex: Formation of a one-dimensional array bridged by 2,2'-bipyrimidine // *Inorg. Chem. Commun.* 2007. Vol. 10. № 6. P. 636–638.
143. Remya P.N., Biju S., Reddy M.L.P., Cowley A.H., Findlater M. 1D molecular ladder of the ionic complex of terbium-4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolonate) and sodium dibenzo-18-crown-6: Synthesis, crystal structure, and photophysical properties // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. № 16. P. 7396–7404.
144. Fratini A., Richards G., Larder E., Swavey S. Neodymium, gadolinium, and terbium complexes containing hexafluoroacetylacetonate and 2,2'-bipyrimidine: Structural and spectroscopic characterization // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. № 3. P. 1030–1036.
145. Kitagawa Y., Naito A., Fushimi K., Hasegawa Y. First Tribo-Excited Chemical Reaction of a Stacked Lanthanide Coordination Polymer with an in Situ Reaction Monitor // *Chem. – A Eur. J.* 2021. Vol. 27. № 7. P. 2279–2283.
146. Li H., Shu H., Liu Y., Wu X., Tian H., Tong H., Wang L., Li H., Shu H.Y., Liu Y., Wu X.F., Tian H.K., Tong H., Wang L.X. Aggregation-Induced Emission of Highly Planar Enaminone Derivatives: Unexpected Fluorescence Enhancement by Bromine Substitution // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7. № 8. 1801719.
147. Novoa N., Dorcet V., Sinbandhit S., Manzur C., Carrillo D., Hamon J.R. Synthesis and crystal structure of an unexpected anionic trinuclear cobalt(III) complex with ferrocenyl-containing tridentate ONO donor Schiff base ligands // *J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 67. № 23–24. P. 4101–4113.
148. Novoa N., Roisnel T., Hamon P., Kahlal S., Manzur C., Ngo H.M., Ledoux-Rak I., Saillard J.Y., Carrillo D., Hamon J.R. Four-coordinate nickel(II) and copper(II) complex based ONO tridentate Schiff base ligands: synthesis, molecular structure, electrochemical, linear and nonlinear properties, and computational study // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44. № 41. P. 18019–18037.
149. Jeragh B., Elassar A.-Z.A. Enaminone Complexes: Synthesis, Characterization and Bioactivity // *Chem. Sci. Trans.* 2015. Vol. 4. № 1. P. 113–120.
150. Shi Y.C., Yang H.M., Song H. Bin, Yan C.G., Hu X.Y. Syntheses and crystal structures of the

- potential tridentate ligand formed from condensation of ferrocenoylacetone and S-benzylthiocarbamate and its bivalent metal complexes // *Polyhedron*. 2004. Vol. 23. № 4. P. 567–573.
151. Al-Wahaib D., El-Dissouky A., Abrar N.M., Khalil T.E. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity investigations of ruthenium (II)–bipyridine complexes of ciprofloxacin derivatives // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 35. № 11. e6407.
152. Fu L., Cao X., Wan J.P., Liu Y. Synthesis of Enaminone-Pd(II) Complexes and Their Application in Catalysing Aqueous Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction // *Chinese J. Chem.* 2020. Vol. 38. № 3. P. 254–258.
153. Eremina Y.A., Ermakova E.A., Sukhikh T.S., Klyushova L.S., El'tsov I. V., Samsonenko D.G., Dotsenko V. V., Zubenko A.A., Fetisov L.N., Kononenko K.N., Lider E. V. Synthesis, structure, and study of the biological activity of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes with an enaminedione derivative // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. № 2. P. 309–320.
154. Eremina J.A., Lider E. V., Sukhikh T.S., El'tsov I. V., Kuratieva N. V., Zakharov B.A., Sheludyakova L.A., Klyushova L.S., Ermakova E.A., Dotsenko V. V. Synthesis, crystal structures, spectroscopic, and cytotoxicity study of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pd(II) complexes with 2-anilinomethylidene-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione // *Polyhedron*. 2020. Vol. 178. 114325.
155. Qi-long Zhang, Xian-jiong Yang CCDC 773427: Experimental Crystal Structure Determination, 2011, DOI: 10.5517/cctyt8t.
156. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. Москва, 1972. P. 1–512.
157. Yang D., Liu P., Bai T., Kong J. N, N-Dimethyl-Substituted Boron Ketoiminates for Multicolor Fluorescent Initiators and Polymers // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53. № 9. P. 3339–3348.
158. Lugovik K.I., Eltyshev A.K., Suntsova P.O., Smoluk L.T., Belousova A. V., Ulitko M. V., Minin A.S., Slepukhin P.A., Benassi E., Belskaya N.P. Fluorescent boron complexes based on new N,O -chelates as promising candidates for flow cytometry // *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16. № 28. P. 5150–5162.
159. Salla C.A.M., Teixeira dos Santos J., Farias G., Bortoluzi A.J., Curcio S.F., Cazati T., Izsák R., Neese F., de Souza B., Bechtold I.H. New Boron(III) Blue Emitters for All-Solution Processed OLEDs: Molecular Design Assisted by Theoretical Modeling // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019. № 17. P. 2247–2257.
160. Kumbhar H.S., Gadilohar B.L., Shankarling G.S. Synthesis and spectroscopic study of highly fluorescent β -enaminone based boron complexes // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. Vol. 146. P. 80–87.
161. Runowski M., Stopikowska N., Lis S. UV-Vis-NIR absorption spectra of lanthanide oxides and

- fluorides // *Dalt. Trans.* 2020. Vol. 49. № 7. P. 2129–2137.
162. Uha H., Petoud S. Novel antennae for the sensitization of near infrared luminescent lanthanide cations // *Comptes Rendus Chim.* 2010. Vol. 13. № 6–7. P. 668–680.
163. Gomez G.E. Luminescent metal-organic frameworks (LMOFS) as multifunctional materials for applications in solid-state lighting and sensing // *An. Asoc. Quim. Argent.* 2019. Vol. 106. № 2. P. 97–114.
164. Bünzli J.C.G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 2016. Vol. 50. P. 141–176.
165. Jørgensen C.K., Judd B.R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides // *Mol. Phys.* 1964. Vol. 8. № 3. P. 281–290.
166. Nieuwpoort W.C., Blasse G. Linear crystal-field terms and the 5D_0 - 7F_0 transition of the Eu^{3+} ion // *Solid State Commun.* 1966. Vol. 4. № 5. P. 227–229.
167. Binnemans K., Van Herck K., Görlner-Walrand C. Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium(III) in solution // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 266. № 3–4. P. 297–302.
168. 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.
169. Kirby A.F., Richardson F.S. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of Eu^{3+} in the trigonal (C_3) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87. № 14. P. 2544–2556.
170. Görlner-Walrand C., Binnemans K. Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1998. Vol. 25. P. 101–264.
171. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 295. P. 1–45.
172. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry // *Lanthanide and Actinide Chemistry.* 2006. P. 1–263.
173. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. № 12. P. 2493–2499.
174. Mara D., Artizzu F., Laforce B., Vincze L., Van Hecke K., Van Deun R., Kaczmarek A.M. Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing // *J. Lumin.* 2019. Vol. 213. P. 343–355.
175. George T.M., Sajan M.J., Gopakumar N., Reddy M.L.P. Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu^{3+} -

- triphenylphosphine based β -diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2016. Vol. 317. P. 88–99.
176. Singh D., Bhagwan S., Dalal A., Nehra K., Saini R.K., Singh K., Simantilleke A.P., Kumar S., Singh I. Oxide ancillary ligand-based europium β -diketonate complexes and their enhanced luminosity // *Rare Met.* 2021. Vol. 40. № 10. P. 2873–2881.
177. Eliseeva S. V., Pleshkov D.N., Lyssenko K.A., Lepnev L.S., Bünzli J.C.G., Kuzmina N.P. Highly luminescent and triboluminescent coordination polymers assembled from lanthanide β -diketonates and aromatic bidentate O-donor ligands // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. № 20. P. 9300–9311.
178. Abbas Z., Dasari S., Beltrán-Leiva M.J., Cantero-López P., Páez-Hernández D., Arratia-Pérez R., Butcher R.J., Patra A.K. Luminescent europium(III) and terbium(III) complexes of β -diketonate and substituted terpyridine ligands: synthesis, crystal structures and elucidation of energy transfer pathways // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43. № 38. P. 15139–15152.
179. Borges A.S., Fulgêncio F., Da Silva J.G., Ribeiro-Santos T.A., Diniz R., Windmüller D., Magalhães W.F., Araujo M.H. Luminescence and positron spectroscopies studies of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) europium(III) and terbium(III) complexes containing 2-pyrrolidone as coligand // *J. Lumin.* 2019. Vol. 205. P. 72–81.
180. Dalal A., Nehra K., Hooda A., Singh S., Singh D., Kumar S., Malik R.S., Kumar P. Preparation, spectroscopic and thermal investigation of fluorinated Sm(III) β -diketonates with bidentate N donor ligands // *Chem. Phys. Lett.* 2022. Vol. 800. 139672.
181. Dalal A., Nehra K., Hooda A., Singh D., Dhankhar J., Kumar S. Fluorinated β -diketone-based Sm(III) complexes: spectroscopic and optoelectronic characteristics // *Luminescence.* 2022. Vol. 37. № 8. P. 1328–1334.
182. Hooda A., Nehra K., Dalal A., Singh S., Kumar Saini R., Kumar S., Singh D. Terbium complexes of an asymmetric β -diketone: Preparation, photophysical and thermal investigation // *Inorganica Chim. Acta.* 2022. Vol. 536. 120881.
183. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. Influence of Lewis Bases on the Mesogenic and Luminescent Properties of Homogeneous Films of Europium(III) Tris(β -diketonate) Adducts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017. № 3. P. 639–645.
184. Divya V., Biju S., Varma R.L., Reddy M.L.P. Highly efficient visible light sensitized red emission from europium tris[1-(4-biphenoyl)-3-(2-fluoroyl)propanedione](1,10-phenanthroline) complex grafted on silica nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. № 25. P. 5220–5227.
185. Biju S., Ambili Raj D.B., Reddy M.L.P., Kariuki B.M. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of novel Eu 3+ heterocyclic β -diketonate complexes with bidentate

- nitrogen donors // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. № 26. P. 10651–10660.
186. Gangan T.V.U., Sreenadh S., Reddy M.L.P. Visible-light excitable highly luminescent molecular plastic materials derived from Eu^{3+} -biphenyl based β -diketonate ternary complex and poly(methylmethacrylate) // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2016. Vol. 328. P. 171–181.
187. Varaksina E.A., Vitukhnovsky A.G., Datskevich N.P., Taidakov I. V., Ambrozevich S.A. Experimental Determination of Energy Transfer in Eu(III) Complexes Based on Pyrazole-Substituted 1,3-Diketones // *J. Russ. Laser Res.* 2015. Vol. 36. № 6. P. 602–607.
188. Varaksina E.A., Taydakov I. V., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S., Lyssenko K.A., Jesus L.T., Freire R.O. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu^{3+} β -diketonate complexes // *J. Lumin.* 2018. Vol. 196. P. 161–168.
189. Zhu T., Chen P., Li H., Sun W., Gao T., Yan P. Structural effects on the photophysical properties of mono- β -diketonate and bis- β -diketonate EuIII complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. № 24. P. 16136–16144.
190. Yang C., Xu J., Ma J., Zhu D., Zhang Y., Liang L., Lu M. The effect of two additional Eu^{3+} lumophors in two novel trinuclear europium complexes on their photoluminescent properties // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013. Vol. 12. № 2. P. 330–338.
191. Schanda J. CIE Chromaticity Diagrams, CIE Purity, CIE Dominant Wavelength // *Encycl. Color Sci. Technol.* 2015. P. 1–6.
192. Hunt R.W.G., Pointer M.R. *Measuring Colour: Fourth Edition* // *Measuring Colour: Fourth Edition.* 2011. 493 p.
193. Pridmore R.W. Chromatic luminance, colorimetric purity, and optimal aperture-color stimuli // *Color Res. Appl.* 2007. Vol. 32. № 6. P. 469–476.
194. Bala M., Kumar S., Taxak V.B., Boora P., Khatkar S.P. Synthesis, photoluminescent features and intramolecular energy transfer mechanism of europium (III) complexes with fluorinate β -diketone ligand and auxiliary ligands // *J. Fluor. Chem.* 2015. Vol. 178. P. 6–13.
195. Nehra K., Dalal A., Hooda A., Saini R.K., Singh D., Kumar S. Synthesis and photoluminescence characterization of the complexes of samarium dibenzoylmethanates with 1,10-phenanthroline derivatives // *Polyhedron.* 2022. Vol. 217. 115730.
196. Werts M.H.V. *Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-infrared Luminescence.* 2000. P. 1–147.
197. Andres J., Chauvin A.-S. *Lanthanides: Luminescence* // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 2012. P. 1–23.
198. Klink S.I., Hebbink G.A., Grave L., Oude 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.
199. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. 2010. Vol. 7. P. 1–45.
200. Galán L.A., Reid B.L., Stagni S., Sobolev A.N., Skelton B.W., Cocchi M., Malicka J.M., Zysman-Colman E., Moore E.G., Ogden M.I., Massi M. Visible and Near-Infrared Emission from Lanthanoid β -Triketonate Assemblies Incorporating Cesium Cations // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. № 15. P. 8975–8985.
201. Nie D., Chen Z., Bian Z., Zhou J., Liu Z., Chen F., Zhao Y., Huang C. Energy transfer pathways in the carbazole functionalized β -diketonate europium complexes // *New J. Chem.* 2007. Vol. 31. № 9. P. 1639–1646.
202. Ilmi R., Iftikhar K. Optical emission studies of new europium and terbium dinuclear complexes with trifluoroacetylacetone and bridging bipyrimidine. Fast radiation and high emission quantum yield // *Polyhedron.* 2015. Vol. 102. P. 16–26.
203. Divya V., Sankar V., Raghu K.G., Reddy M.L.P. A mitochondria-specific visible-light sensitized europium β -diketonate complex with red emission // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42. № 34. P. 12317–12323.
204. Raj D.B.A., Francis B., Reddy M.L.P., Butorac R.R., Lynch V.M., Cowley A.H. Highly luminescent poly(methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide Co-ligand // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. № 19. P. 9055–9063.
205. Ambili Raj D.B., Biju S., Reddy M.L.P. One-, two-, and three-dimensional arrays of Eu^{3+} -4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dione complexes: Synthesis, crystal structure and photophysical properties // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. № 18. P. 8091–8100.
206. De Sá G.F., Malta O.L., De Mello Donegá C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Da Silva E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 196. № 1. P. 165–195.
207. De Mello Donegá C., Alves S., De Sá G.F. Synthesis, luminescence and quantum yields of $\text{Eu}(\text{III})$ mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 250. № 1–2. P. 422–426.
208. Soares-Santos P.C.R., Nogueira H.I.S., Félix V., Drew M.G.B., Sá Ferreira R.A., Carlos L.D., Trindade T. Novel lanthanide luminescent materials based on complexes of 3-hydroxypicolinic acid and silica nanoparticles // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. № 1. P. 100–108.
209. Hazenkamp M.F., Blasse G. Rare-Earth Ions Adsorbed onto Porous Glass: Luminescence as a Characterizing Tool // *Chem. Mater.* 1990. Vol. 2. № 2. P. 105–110.
210. Ilmi R., Iftikhar K. Photophysical properties of Lanthanide(III) 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione complexes with 2,2'-Bipyridyl: An experimental and theoretical investigation // *J. Photochem.*

- Photobiol. A Chem. 2017. Vol. 333. P. 142–155.
211. Al-Busaidi I.J., Ilmi R., Zhang D., Dutra J.D.L., Oliveira W.F., Al Rasbi N.K., Zhou L., Wong W.Y., Raithby P.R., Khan M.S. Synthesis and photophysical properties of ternary β -diketonate europium(III) complexes incorporating bipyridine and its derivatives // *Dye. Pigment.* 2022. Vol. 197. 109879.
212. Wang D., Zheng C., Fan L., Zheng J., Wei X. Preparation and fluorescent properties of europium (III) complexes with β -diketone ligand and 2,2-dipyridine or 1,10-phenanthroline // *Synth. Met.* 2012. Vol. 162. № 23. P. 2063–2068.
213. Bruker AXS Inc. (2000-2012). APEX2 (Version 2.0), SAINT (Version 8.18c) and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, WI, USA.
214. CrysAlisPro 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction: The Woodlands, TX, USA, 2015.
215. Sheldrick G.M. Foundations and Advances SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst.* 2015. Vol. A71. P. 3–8.
216. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8.
217. Dolomanov O. V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. № 2. P. 339–341.
218. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* 2001. Vol. 22. № 9. P. 931–967.
219. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. Vol. 38. № 6. P. 3098-3100.
220. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37. № 2. P. 785-789.
221. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118 // *J. Comput. Chem.* 2003. Vol. 24. № 9. P. 1142–1156.
222. 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 enamino ligand // *Inorganica Chim. Acta.* 2022. Vol. 542. 121107.
223. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Eltsov I. V., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Dotsenko V. V., Lider E. V. Polymeric REE coordination compounds based on novel enamino derivative // *Polyhedron.* 2022. Vol. 227. 116122.
224. Wolfbeis O.S., Erich Ziegler E.Z. The Reactivity of C=N-Double Bond Systems, X Synthesis of Condensed Heterocycles // *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 1976. Vol. 31. №

11. P. 1519–1525.
225. SHAPE 2.1 program for the stereochemical analysis of molecular fragments using continuous shape measures.
226. Pinsky M., Avnir D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. № 21. P. 5575–5582.
227. 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-dimethylcyclohexane-1,3-dione as an antenna // *Inorganica Chim. Acta.* 2021. Vol. 525. 120490.
228. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. 2010. Vol. 7. P. 1–45.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	1a	2a	3a	4
Брутто-формула	$C_{30}H_{36}N_5O_{14}Eu$	$C_{32}H_{40}N_5O_{14}Sm$	$C_{30}H_{36}N_5O_{14}Tb$	$C_{30}H_{36}N_5O_{14}Dy$
M, г/моль	842,60	869,04	849,56	853,14
Сингония	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклиная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Триклинная</i>
Пр. группа	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a, Å	9,0036(2)	30,2944(9)	9,0234(2)	9,0244(2)
b, Å	12,5909(3)	9,9530(3)	12,5717(3)	12,5526(2)
c, Å	16,0210(4)	25,6714(8)	15,9722(3)	15,9411(3)
α , °	84,3450(10)	90	84,436(2)	84,4580(10)
β , °	80,7470(10)	111,5880(10)	80,895(2)	80,9620(10)
γ , °	70,1420(10)	90	70,088(2)	70,0210(10)
V, Å ³	1684,09(7)	7197,5(4)	1680,28(7)	1674,26(6)
Z	2	8	2	2
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,669	1,604	1,682	1,692
μ , мм ⁻¹	1,939	1,706	2,181	2,308
Размер кристалла, мм ³	0,45×0,15×0,08	0,31×0,21×0,10	0,23×0,11×0,06	0,30×0,20×0,12
Диапазон сканирования по 2 θ , °	4,16 – 52,80	4,34 – 52,89	4,21 – 58,11	4,93 – 57,51
Диапазон индексов hkl	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	-31 ≤ h ≤ 37, -8 ≤ k ≤ 12, -32 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 21
Число отражений измеренных / независимых	15293 / 6814	18222 / 7248	14403 / 7339	19579 / 8498
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0235, R _{sigma} = 0,0316	R _{int} = 0,0380, R _{sigma} = 0,0499	R _{int} = 0,0207, R _{sigma} = 0,0344	R _{int} = 0,0318, R _{sigma} = 0,0438
Количество ограничений / параметров	50 / 470	3 / 483	6 / 478	342 / 605
Добротность по F ²	1,025	1,016	1,045	1,028
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0332, wR ₂ = 0,1133	R ₁ = 0,0331, wR ₂ = 0,0650	R ₁ = 0,0269, wR ₂ = 0,0559	R ₁ = 0,0266, wR ₂ = 0,0561
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0342, wR ₂ = 0,1155	R ₁ = 0,0464, wR ₂ = 0,0702	R ₁ = 0,0305, wR ₂ = 0,0575	R ₁ = 0,0306, wR ₂ = 0,0577
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	3,38 / -1,50	1,23 / -0,78	0,90 / -0,66	0,74 / -0,64
CCDC номер	–	1991912	–	1991913

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	5	6	7	8
Брутто-формула	$C_{30}H_{36}N_5O_{14}Gd$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Eu$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Sm$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Tb$
М, г/моль	847,89	884,63	883,02	891,59
Сингония	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр. группа	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a, Å	9,1330(3)	14,7662(9)	14,7877(6)	14,7103(3)
b, Å	12,6132(4)	11,3042(6)	11,3412(4)	11,2696(2)
c, Å	16,1147(5)	21,5972(9)	21,5534(9)	21,6292(4)
α , °	84,641(2)	90	90	90
β , °	81,112(2)	93,850(2)	93,8000(10)	93,7980(10)
γ , °	70,320(3)	90	90	90
V, Å ³	1725,23(10)	3596,9(3)	3606,8(2)	3577,80(12)
Z	2	4	4	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,632	1,634	1,626	1,655
μ , мм ⁻¹	1,996	1,821	1,705	2,055
Размер кристалла, мм ³	0,12×0,06×0,04	0,15×0,1×0,1	0,12×0,11×0,08	0,17×0,10×0,04
Диапазон сканирования по 2 θ , °	4,19 – 56,34	5,53 – 56,55	3,79 – 61,04	4,56 – 57,42
Диапазон индексов hkl	-9 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 20	-19 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 28	-21 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 30	-19 ≤ h ≤ 19, -15 ≤ k ≤ 15, -29 ≤ l ≤ 29
Число отражений измеренных / независимых	11920 / 7334	4721 / 4721	29350 / 5516	31511 / 4636
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0249, R _{sigma} = 0,0773	R _{int} = 0,0617, R _{sigma} = 0,0460	R _{int} = 0,0502, R _{sigma} = 0,0393	R _{int} = 0,0325, R _{sigma} = 0,0199
Количество ограничений / параметров	1 / 461	0 / 245	0 / 244	0 / 244
Добротность по F ²	1,032	1,147	1,110	1,074
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0349, wR ₂ = 0,0773	R ₁ = 0,0384, wR ₂ = 0,087	R ₁ = 0,0363, wR ₂ = 0,0740	R ₁ = 0,0174, wR ₂ = 0,0417
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0391, wR ₂ = 0,0797	R ₁ = 0,0430, wR ₂ = 0,0951	R ₁ = 0,0397, wR ₂ = 0,0756	R ₁ = 0,0185, wR ₂ = 0,0422
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1,38 / -1,51	0,97 / -0,95	1,31 / -1,45	0,57 / -0,30
CCDC номер	–	2130613	2130614	2130616

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	9	11	12	13
Брутто-формула	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Du$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Eu$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Sm$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Tb$
M, г/моль	895,17	884,63	883,02	891,59
Сингония	<i>Моноклинная</i>	<i>Ромбическая</i>	<i>Ромбическая</i>	<i>Ромбическая</i>
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>
a, Å	14,6833(8)	14,9763(4)	14,9878(5)	14,9316(4)
b, Å	11,2504(6)	10,7624(3)	10,7899(4)	10,6863(3)
c, Å	21,6541(12)	22,6341(7)	22,5562(9)	22,7555(7)
α , °	90	90	90	90
β , °	93,894(2)	90	90	90
γ , °	90	90	90	90
V, Å ³	3568,8(3)	3648,19(18)	3647,7(2)	3630,95(18)
Z	4	4	4	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,666	1,611	1,608	1,631
μ , мм ⁻¹	2,172	1,796	1,686	2,025
Размер кристалла, мм ³	0,15×0,12×0,1	0,15×0,1×0,08	0,08×0,08×0,03	0,25×0,25×0,08
Диапазон сканирования по 2 θ , °	3,77 – 59,16	4,51 – 61,04	4,52 – 55,78	5,02 – 55,84
Диапазон индексов hkl	-20 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -30 ≤ l ≤ 30	-20 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -32 ≤ l ≤ 32	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 24
Число отражений измеренных / независимых	5012 / 5012	55682 / 5581	62073 / 4361	32350 / 4298
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0687, R _{sigma} = 0,0323	R _{int} = 0,0567, R _{sigma} = 0,0289	R _{int} = 0,0337, R _{sigma} = 0,0132	R _{int} = 0,0679, R _{sigma} = 0,0499
Количество ограничений / параметров	0 / 244	0 / 244	0 / 244	6 / 244
Добротность по F ²	1,022	1,025	1,047	1,190
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0296, wR ₂ = 0,0728	R ₁ = 0,0235, wR ₂ = 0,0513	R ₁ = 0,0196, wR ₂ = 0,0435	R ₁ = 0,0563, wR ₂ = 0,0734
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0318, wR ₂ = 0,0741	R ₁ = 0,0318, wR ₂ = 0,0562	R ₁ = 0,0263, wR ₂ = 0,0467	R ₁ = 0,0791, wR ₂ = 0,0790
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1,91 / -0,81	0,42 / -0,42	0,43 / -0,25	0,87 / -1,37
CCDC номер	2130615	2165297	2165300	2165302

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	14	15	17	17a
Брутто-формула	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Du$	$C_{32}H_{38}N_5O_{15}Gd$	$C_{45,9}H_{54,4}N_{5,7}O_{17,2}Sm$	$C_{32}H_{40}N_5O_{16}Sm$
M, г/моль	895,17	889,92	1104,57	901,04
Сингония	<i>Ромбическая</i>	<i>Ромбическая</i>	<i>Тригональная</i>	<i>Ромбическая</i>
Пр. группа	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P-3</i>	<i>Pbca</i>
a, Å	14,8957(5)	14,9019(3)	20,1482(9)	10,540(2)
b, Å	10,6586(4)	10,7111(2)	20,1482(9)	22,562(5)
c, Å	22,7922(9)	22,6445(5)	9,5186(4)	32,377(7)
α , °	90	90	90	90
β , °	90	90	90	90
γ , °	90	90	120	90
V, Å ³	3618,7(2)	3614,42(13)	3346,4(3)	7699(3)
Z	4	4	2,09	8
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,643	1,635	1,148	1,555
μ , мм ⁻¹	2,142	1,912	0,938	1,601
Размер кристалла, мм ³	0,072×0,062×0,02	0,28×0,2×0,15	0,26×0,125×0,065	0,24×0,06×0,04
Диапазон сканирования по 2 θ , °	4,50 – 55,82	3,60 – 56,31	4,28 – 58,39	4,45 – 51,33
Диапазон индексов hkl	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 14, -26 ≤ l ≤ 30	-13 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 13, -29 ≤ l ≤ 29	-20 ≤ h ≤ 24, -27 ≤ k ≤ 17, -13 ≤ l ≤ 9	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 39
Число отражений измеренных / независимых	38022 / 4326	23151 / 4223	9594 / 4891	18125 / 7283
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0633, R _{sigma} = 0,0342	R _{int} = 0,0242, R _{sigma} = 0,0171	R _{int} = 0,0514, R _{sigma} = 0,0624	R _{int} = 0,0760, R _{sigma} = 0,0539
Количество ограничений / параметров	0 / 244	0 / 244	0 / 227	1 / 496
Добротность по F ²	1,024	1,049	1,017	0,990
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0260, wR ₂ = 0,0574	R ₁ = 0,0189, wR ₂ = 0,0409	R ₁ = 0,0363, wR ₂ = 0,0838	R ₁ = 0,0373, wR ₂ = 0,0694
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0463, wR ₂ = 0,0656	R ₁ = 0,0260, wR ₂ = 0,0440	R ₁ = 0,0453, wR ₂ = 0,0893	R ₁ = 0,0721, wR ₂ = 0,0781
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,65 / -0,74	0,39/-0,46	0,58 / -0,62	0,48 / -0,34
CCDC номер	2165298	2165301	–	–

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	18a	20a	21	22
Брутто-формула	C ₃₂ H ₄₀ N ₅ O ₁₆ Tb	C ₃₈ H ₅₆ N ₅ O ₁₈ Gd	C ₃₂ H ₃₈ N ₅ O ₁₃ Eu	C ₃₂ H ₃₈ N ₅ O ₁₃ Sm
М, г/моль	909,61	1028,12	852,63	851,02
Сингония	<i>Ромбическая</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
а, Å	10,5143(3)	20,7716(5)	14,5613(5)	14,6306(4)
б, Å	22,5658(7)	10,2427(3)	11,6777(6)	11,6855(3)
с, Å	32,1987(10)	22,4476(6)	20,3665(8)	20,3367(5)
α, °	90	90	90	90
β, °	90	106,9990(10)	93,018(2)	93,0550(10)
γ, °	90	90	90	90
V, Å ³	7639,6(4)	4567,2(2)	3458,4(3)	3471,94(16)
Z	8	4	4	4
ρ _{вычис.} , г/см ³	1,582	1,495	1,638	1,628
μ, мм ⁻¹	1,928	1,529	1,887	1,764
Размер кристалла, мм ³	0,15×0,10×0,09	0,14×0,11×0,08	0,16×0,14×0,05	0,2×0,1×0,08
Диапазон сканирования по 2θ, °	4,46 – 59,15	4,41 – 59,34	4,01 – 54,24	4,46 – 66,30
Диапазон индексов hkl	-14 ≤ h ≤ 13, -29 ≤ k ≤ 30, -43 ≤ l ≤ 44	-28 ≤ h ≤ 28, -14 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 31	-18 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 26	-22 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -31 ≤ l ≤ 30
Число отражений измеренных / независимых	116720 / 10666	71256 / 12813	26306 / 3801	23929 / 6619
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0511, R _{sigma} = 0,0238	R _{int} = 0,0472, R _{sigma} = 0,0376	R _{int} = 0,0666, R _{sigma} = 0,0417	R _{int} = 0,0291, R _{sigma} = 0,0284
Количество ограничений / параметров	1 / 496	0 / 574	0 / 235	0 / 235
Добротность по F ²	1,041	1,018	1,041	1,041
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0225, wR ₂ = 0,0516	R ₁ = 0,0287, wR ₂ = 0,0573	R ₁ = 0,0275, wR ₂ = 0,0522	R ₁ = 0,0204, wR ₂ = 0,0466
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0322, wR ₂ = 0,0570	R ₁ = 0,0426, wR ₂ = 0,0617	R ₁ = 0,0321, wR ₂ = 0,0547	R ₁ = 0,0228, wR ₂ = 0,0474
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,28 / -0,42	0,85/-0,87	0,51 / -0,47	0,62 / -0,82
CCDC номер	–	–	–	–

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	23	24	25	28
Брутто-формула	$C_{32}H_{38}N_5O_{13}Tb$	$C_{32}H_{38}N_5O_{13}Dy$	$C_{32}H_{38}N_5O_{13}Gd$	$C_{30}H_{32}N_5O_{13}Cl_2Tb$
M, г/моль	859,59	863,17	587,92	900,42
Сингония	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a, Å	14,5270(3)	14,4892(6)	14,5319(5)	14,3756(6)
b, Å	11,6368(2)	11,6159(4)	11,6177(5)	11,6235(4)
c, Å	20,4175(3)	20,4562(8)	20,4408(7)	20,8054(8)
α , °	90	90	90	90
β , °	93,1040(10)	93,116(2)	93,279(3)	92,691(2)
γ , °	90	90	90	90
V, Å ³	3446,47(11)	3437,8(2)	3445,3(2)	3472,6(2)
Z	4	4	4	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,657	1,668	1,654	1,722
μ , мм ⁻¹	2,125	2,247	1,998	2,262
Размер кристалла, мм ³	0,09×0,04×0,02	0,14×0,09×0,02	0,15×0,11×0,08	0,06×0,05×0,03
Диапазон сканирования по 2θ , °	4,00 – 66,31	4,50 – 63,02	4,49 – 57,70	4,86 – 55,01
Диапазон индексов hkl	-18 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 17, -31 ≤ l ≤ 29	-21 ≤ h ≤ 21, -17 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 30	-18 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26
Число отражений измеренных / независимых	22222 / 6564	23349 / 5731	7383 / 3995	18112 / 3969
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0402, R _{sigma} = 0,0435	R _{int} = 0,0467, R _{sigma} = 0,0448	R _{int} = 0,0178, R _{sigma} = 0,0296	R _{int} = 0,0712, R _{sigma} = 0,0623
Количество ограничений / параметров	0 / 235	0 / 235	0 / 235	0 / 234
Добротность по F ²	1,044	1,044	1,089	1,057
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0273, wR ₂ = 0,0567	R ₁ = 0,0276, wR ₂ = 0,0525	R ₁ = 0,0251, wR ₂ = 0,0545	R ₁ = 0,0384, wR ₂ = 0,0791
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0318, wR ₂ = 0,0588	R ₁ = 0,0330, wR ₂ = 0,0540	R ₁ = 0,0271, wR ₂ = 0,0552	R ₁ = 0,0484, wR ₂ = 0,0826
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,64 / -0,54	0,76 / -0,82	1,34 / -0,61	1,63 / -0,74
CCDC номер	–	–	–	–

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	31	L²	L³	L⁵
Брутто-формула	C _{47,3} H _{53,2} N _{5,9} O _{14,8} Cl _{2,9} Tb	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	C ₁₆ H ₁₉ NO ₂
M, г/моль	1201,47	273,32	273,32	257,32
Сингония	<i>Тригональная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр. группа	<i>P-3</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a, Å	20,3904(6)	5,6672(2)	10,6870(3)	11,8139(10)
b, Å	20,3904(6)	11,4125(4)	11,9831(3)	5,8067(4)
c, Å	9,1829 (3)	12,1572(4)	12,1655(3)	20,3464(13)
α, °	90	115,3420(10)	91,002(2)	90
β, °	90	95,078(2)	100,897(2)	100,245(4)
γ, °	120	91,2370(10)	113,607(3)	90
V, Å ³	3306,4(2)	706,29(4)	1394,29(7)	1373,51(17)
Z	2,03	2	4	4
ρ _{вычис.} , г/см ³	1,226	1,285	1,302	1,244
μ, мм ⁻¹	1.248	0,089	0,090	0,082
Размер кристалла, мм ³	0,12×0,08×0,04	0,15×0,12×0,11	0,8×0,6×0,02	0,13×0,05×0,04
Диапазон сканирования по 2θ, °	4,44 – 57,88	7,15 – 54,17	4,26 – 58,67	4,07 – 63,05
Диапазон индексов hkl	-9 ≤ h ≤ 25, -21 ≤ k ≤ 26, -12 ≤ l ≤ 9	-6 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	-17 ≤ h ≤ 17, -8 ≤ k ≤ 8, -29 ≤ l ≤ 29
Число отражений измеренных / независимых	9155 / 4865	13697 / 3048	11169 / 6393	36346 / 4583
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0269, R _{sigma} = 0,0383	R _{int} = 0,0455, R _{sigma} = 0,0316	R _{int} = 0,0137, R _{sigma} = 0,0253	R _{int} = 0,0778, R _{sigma} = 0,0432
Количество ограничений / параметров	0 / 223	0 / 184	0 / 367	0 / 175
Добротность по F ²	1,022	1,072	1,030	1,058
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0279, wR ₂ = 0,0626	R ₁ = 0,0439, wR ₂ = 0,1154	R ₁ = 0,0404, wR ₂ = 0,1008	R ₁ = 0,0580, wR ₂ = 0,1356
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0334, wR ₂ = 0,0650	R ₁ = 0,0527, wR ₂ = 0,1225	R ₁ = 0,0500, wR ₂ = 0,1075	R ₁ = 0,0950, wR ₂ = 0,1604
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,39 / -0,42	0,24 / -0,16	0,39 / -0,21	0,24 / -0,26
CCDC номер	–	2130612	2165299	–

Таблица П1 (продолжение)

Соединение	L ⁶	L ⁷	L ⁷
Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₆ NO ₃ Cl	C ₁₆ H ₁₈ NO ₂ Cl	C ₁₆ H ₁₈ NO ₂ Cl
M, г/моль	277,74	291,76	291,76
Сингония	<i>Триклинная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр. группа	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a, Å	5,7334(3)	5,7306(2)	13,2711(6)
b, Å	11,0450(7)	10,5064(4)	16,3402(7)
c, Å	11,3201(6)	25,2263(9)	6,7923(3)
α, °	103,111(5)	78,5850(10)	90
β, °	98,752(4)	88,1790(10)	95,707(2)
γ, °	97,149(5)	77,6760(10)	90
V, Å ³	680,56(7)	1454,39(9)	1465,63(11)
Z	2	4	4
ρ _{вычис.} , г/см ³	1,355	1,332	1,322
μ, мм ⁻¹	0,278	0,263	0,261
Размер кристалла, мм ³	0,12×0,06×0,05	0,21×0,05×0,03	0,26×0,13×0,06
Диапазон сканирования по 2θ, °	3,76 – 57,91	4,05 – 63,14	3,97 – 61,05
Диапазон индексов hkl	-7 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -37 ≤ l ≤ 37	-18 ≤ h ≤ 18, -23 ≤ k ≤ 18, -9 ≤ l ≤ 9
Число отражений измеренных / независимых	5582 / 2961	70172 / 9737	19078 / 4463
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0211, R _{sigma} = 0,0397	R _{int} = 0,0344, R _{sigma} = 0,0214	R _{int} = 0,0385, R _{sigma} = 0,0357
Количество ограничений / параметров	0 / 174	0 / 367	0 / 184
Добротность по F ²	1,068	1,068	1,058
R-факторы [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0,0454, wR ₂ = 0,0986	R ₁ = 0,0381, wR ₂ = 0,1002	R ₁ = 0,0428, wR ₂ = 0,1033
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0712, wR ₂ = 0,1199	R ₁ = 0,0502, wR ₂ = 0,1095	R ₁ = 0,0629, wR ₂ = 0,1210
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,17 / -0,23	0,35 / -0,35	0,36 / -0,41
CCDC номер	–	–	–

Таблица П2. Параметры внутримолекулярной водородной связи и торсионные углы лиганда

Лиганд	Фторсионный, °	N-H...O, Å	N...O, Å
L ¹	1,81	1,990	2,662
L ²	1,53	1,947	2,641
L ³	37,03	2,060	2,694
	27,78	2,062	2,705
L ⁵	2,20	1,989	2,668
L ⁶	3,92	1,961	2,638
L ⁷	0,28 (<i>P2₁/c</i>)	1,921	2,619
	4,07 (<i>P-1</i>)	1,921	2,623
	4,97 (<i>P-1</i>)	1,972	2,656

Таблица П3. Длины связей Ln–O (Å) в комплексах на основе L¹

	1a		2a		3a		4		5
Eu1–	2,353	Sm1–	2,457	Tb1–	2,3136(Dy1–	2,3055(Gd1–	2,350
O11	(3)	O11	(2)	O11	16)	O11	14)	O11	(3)
Eu1–	2,480	Sm1–	2,453	Tb1–	2,426	Dy1–	2,4570(Gd1–	2,468
O41	(2)	O12	(2)	O41	(2)	O41	16)	O41	(3)
Eu1–	2,467	Sm1–	2,387	Tb1–	2,453	Dy1–	2,4504(Gd1–	2,448
O42	(2)	O21	(2)	O42	(2)	O42	17)	O42	(3)
Eu1–	2,459	Sm1–	2,521	Tb1–	2,468	Dy1–	2,4123(Gd1–	2,444
O51	(3)	O31	(2)	O51	(2)	O51	17)	O51	(4)
Eu1–	2,473	Sm1–	2,580	Tb1–	2,463	Dy1–	2,4416(Gd1–	2,465
O52	(3)	O32	(2)	O52	(2)	O52	18)	O52	(3)
Eu1–	2,492	Sm1–	2,491	Tb1–	2,456	Dy1–	2,4439(Gd1–	2,486
O61	(2)	O41	(2)	O61	(2)	O61	18)	O61	(4)
Eu1–	2,482	Sm1–	2,602	Tb1–	2,437	Dy1–	2,4264(Gd1–	2,476
O62	(2)	O42	(3)	O62	(2)	O62	18)	O62	(4)
Eu1–	2,437	Sm1–	2,552	Tb1–	2,407	Dy1–	2,3931(Gd1–	2,436
O71	(2)	O51	(3)	O71	(2)	O71	18)	O71	(2)
Eu1–	2,339	Sm1–	2,580	Tb1–	2,331	Dy1–	2,287	Gd1–	2,336
O21	(2)	O52	(3)	O21	(2)	O21*	(7)	O21	(2)
		Sm1–	2,410			Dy1–	2,374		
		O61	(2)			O31*	(7)		

* Наблюдается разупорядочение для атома кислорода в соотношении 1:1

Таблица П4. Длины связей Ln–O (Å) в комплексах на основе L², параметры внутримолекулярной водородной связи и торсионные углы лиганда

Комплекс	Ln–O (L ²), Å	Ln–O (NO ₃ ⁻), Å	φ _{торсионный} , °	N–H···O, Å	N···O, Å
6	2,374(3)	2,480(3)	28,39	2,163	2,772
	2,467(3)	2,595(3)			
		2,528(3)			
7	2,385(2)	2,4973(19)	28,11	2,181	2,789
	2,471(2)	2,5919(19)			
		2,5419(19)			
8	2,3459(12)	2,4507(11)	27,40	2,164	2,775
	2,449(2)	2,5870(13)			
		2,5040(12)			
9	2,3365(19)	2,4335(18)	27,68	2,157	2,772
	2,442(3)	2,584(2)			
		2,4909(19)			

Таблица П5. Длины связей Ln–O (Å) в комплексах на основе L³ и L⁴, параметры внутримолекулярной водородной связи и торсионные углы лиганда

Комплекс	Ln–O (L), Å	Ln–O (NO ₃ ⁻), Å	φ _{торсионный} , °	N–H···O, Å	N···O, Å
11	2,3486(13)	2,5574(14)	41,5	2,116	2,739
	2,4534(13)	2,5450(15)			
		2,5153(14)			
12	2,3572(12)	2,5601(14)	41,4	2,114	2,737
	2,4615(13)	2,5577(15)			
		2,5256(13)			
13	2,321(3)	2,550(3)	42,2	2,137	2,746
	2,426(3)	2,512(4)			
		2,487(3)			
14	2,3070(18)	2,548(2)	41,5	2,127	2,747
	2,4178(19)	2,495(2)			
		2,476(2)			
15	2,3289(12)	2,5454(13)	41,3	2,114	2,735
	2,4354(12)	2,5260(14)			
		2,4969(13)			

Таблица П6. Длины связей Ln–O (Å) в комплексах на основе L⁴, параметры внутримолекулярной водородной связи и торсионные углы лиганда

Комплекс	Ln–O (L), Å	Ln–O (NO ₃ ⁻), Å	Ln–O (H ₂ O), Å	φ _{торс.} , °	N–H···O, Å	N···O, Å
17	2,3494(16)	2,5190(18) 2,5346(17)	–	1,1	2,017	2,653
17a	2,347(4) 2,342(4)	2,524(4) 2,513(4) 2,511(5) 2,491(4) 2,514(5) 2,488(5)	2,350(4)	21,70 1,07	1,976 2,010	2,633 2,670
18a	2,3157(12) 2,3058(14)	2,4849(15) 2,4616(15) 2,4872(15) 2,4505(16) 2,4821(16) 2,4456(16)	2,3126(13)	21,23 2,13	1,968 1,999	2,634 2,662
20a	2,3259(14) 2,3346(13)	2,4550(16) 2,5269(15) 2,4979(16) 2,4557(16) 2,4788(16) 2,4456(17)	2,3488(15)	0,69 4,91	1,955 1,924	2,644 2,622

Таблица П7. Длины связей Ln–O (Å) в комплексах на основе L⁵ и L⁶, параметры внутримолекулярной водородной связи и торсионные углы лиганда

Комплекс	Ln–O (L), Å	Ln–O (NO ₃ ⁻), Å	φ _{торсионный} , °	N–H···O, Å	N···O, Å
21	2,3785(18) 2,4782(17)	2,4782(17) 2,5590(18) 2,5208(19)	31,72	2,119	2,748
22	2,3917(10) 2,4968(9)	2,4980(10) 2,5647(10) 2,5300(10)	32,41	2,112	2,741
23	2,3558(12) 2,4692(12)	2,4533(14) 2,5513(13) 2,4950(13)	32,12	2,116	2,744
24	2,4611(14) 2,3425(14)	2,4398(15) 2,5481(15) 2,4853(15)	32,66	2,110	2,742
25	2,3725(19) 2,4603(17)	2,4718(17) 2,5572(17) 2,5109(18)	32,57	2,131	2,761
28	2,344(3) 2,439(3)	2,462(3) 2,583(3) 2,483(3)	33,07	2,146	2,777
31	2,3089(13)	2,4665(15) 2,4799(14)	7,91	1,966	2,634

Таблица П8. Экспериментально полученные значения квантового выхода (ϕ) и времени жизни возбужденных состояний ($\tau_{\text{набл.}}$) для лигандов и комплексов.

Лиганд	$\Phi_{\text{набл.}}$, %	$\tau_{\text{набл.}}$, нс
L¹	12; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	0,40 (65%) $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм 1,0 (35%) $\lambda_{\text{em}}=450$ нм
L²	41; $\lambda_{\text{ex}}=420$ нм	2,7; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм; $\lambda_{\text{em}}=480$ нм
L³	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	0,04; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм; $\lambda_{\text{em}}=460$ нм
L⁴	49; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм	0,3 (49%) $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм 1,2 (51%) $\lambda_{\text{em}}=460$ нм
L⁵	74; $\lambda_{\text{ex}}=350$ нм	1,1 (20%) $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм 3,2 (80%) $\lambda_{\text{em}}=470$ нм
L⁶	22; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм	0,6 (52%) $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм 1,7 (48%) $\lambda_{\text{em}}=470$ нм

Комплекс	$\Phi_{\text{набл.}}$, %	$\tau_{\text{набл.}}$, мс
1	15; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	1,47; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм; $\lambda_{\text{em}}=616$ нм
1a	13; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм	
2	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	0,044; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм; $\lambda_{\text{em}}=600$ нм
3	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=280$ нм	–
3a	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=280$ нм	0,37; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм; $\lambda_{\text{em}}=545$ нм
6	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=420$ нм	0,13; $\lambda_{\text{ex}}=420$ нм; $\lambda_{\text{em}}=615$ нм
11	4,5; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	1,54; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм; $\lambda_{\text{em}}=615$ нм
12	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	–
16	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм	0,23; $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм; $\lambda_{\text{em}}=615$ нм
17	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм	–
21	7,6; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	1,20; $\lambda_{\text{ex}}=350$ нм; $\lambda_{\text{em}}=613$ нм
22	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	–
23	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	0,52; $\lambda_{\text{ex}}=280$ нм; $\lambda_{\text{em}}=545$ нм
26	21,9; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	1,17; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм; $\lambda_{\text{em}}=615$ нм
27	< 1; $\lambda_{\text{ex}}=375$ нм	0,034; $\lambda_{\text{ex}}=370$ нм; $\lambda_{\text{em}}=595$ нм

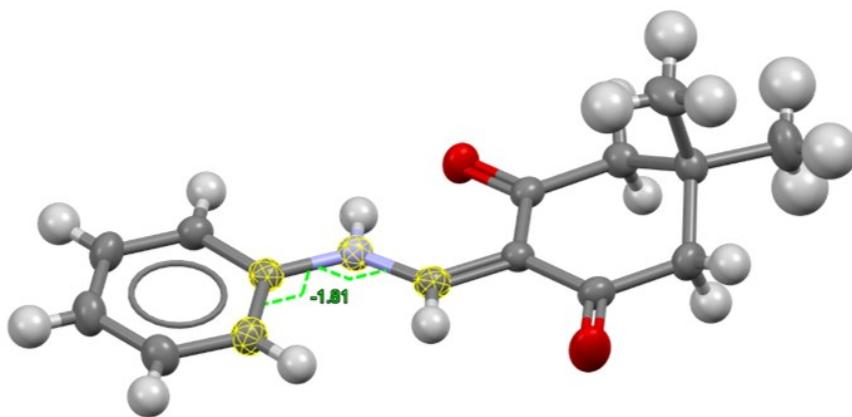


Рисунок П4. Торсионный угол C(H)–C–N–C(H) (φ_T) в лиганде L^1 .

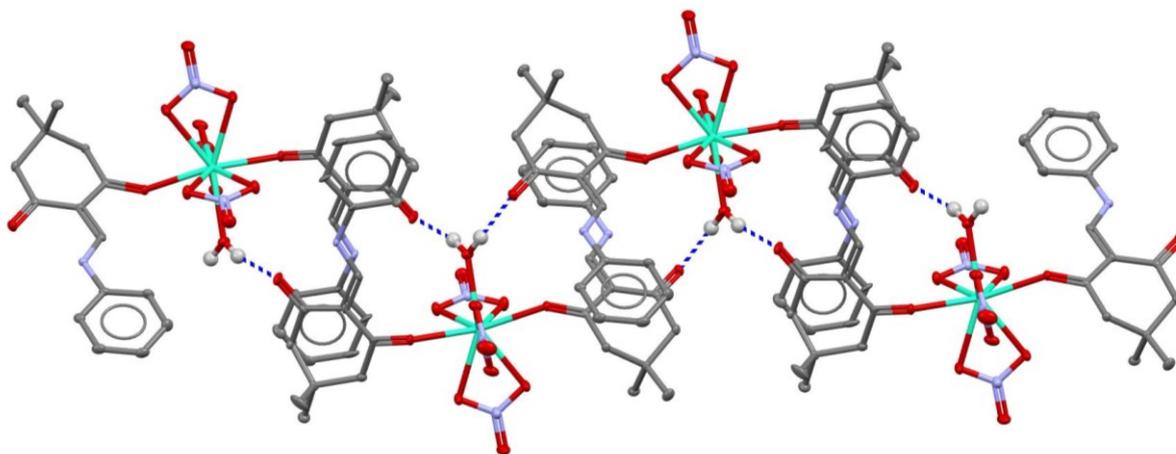


Рисунок П5. Фрагмент структуры комплекса **4** с водородными связями, обозначенными синими штриховыми линиями. Атомы водорода, кроме участвующих в водородных связях, не показаны.

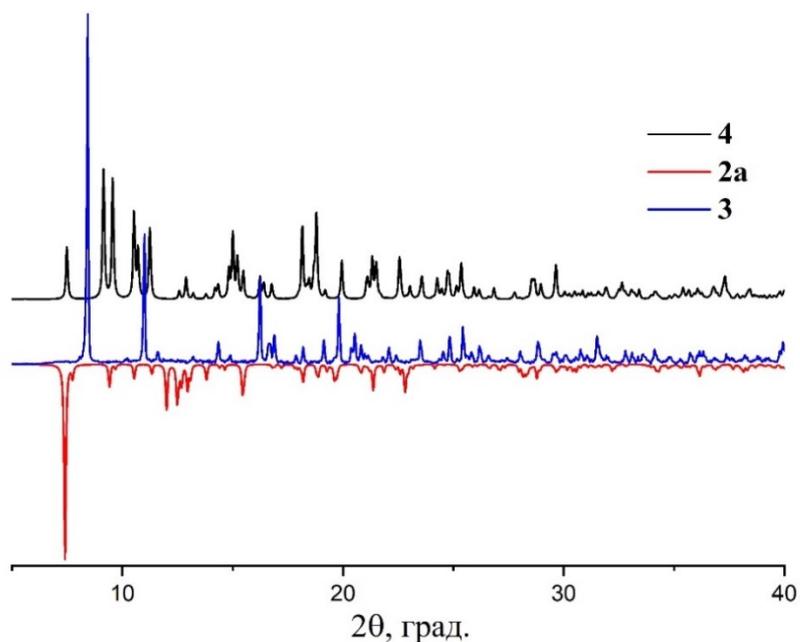


Рисунок П6. Рассчитанные по структурам монокристаллов (черная для **4** и красная для **2a**) и экспериментальная (для комплекса **3**) порошковые дифрактограммы.

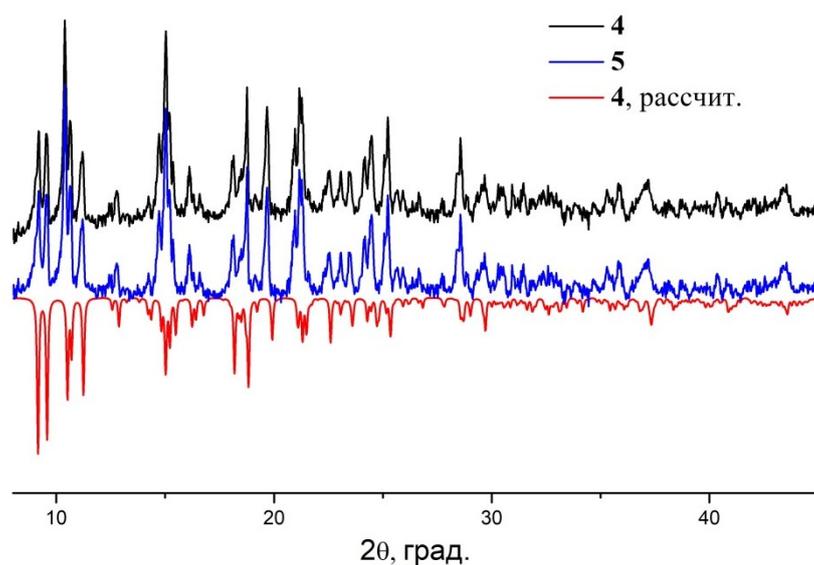


Рисунок П7. Рассчитанная по структуре монокристалла (красная линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы для комплексов **4** и **5**.

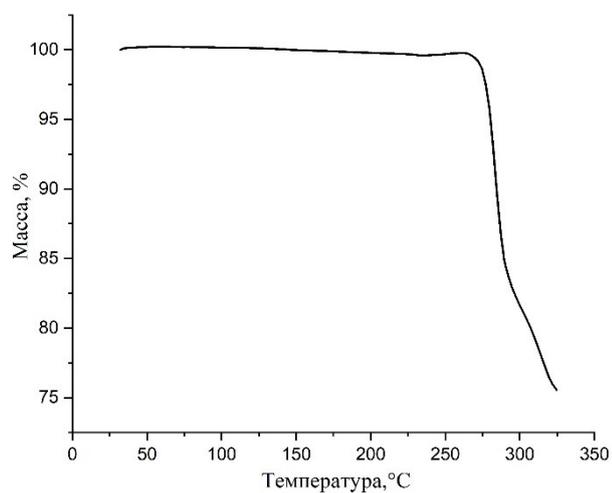


Рисунок П8. Термогравиметрическая кривая комплекса **6**.

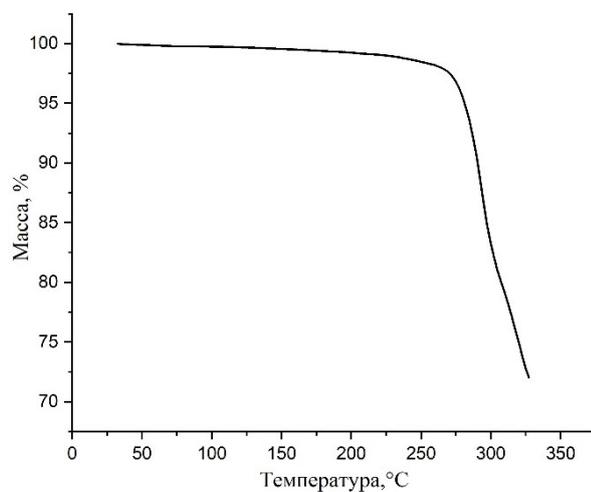


Рисунок П9. Термогравиметрическая кривая комплекса **7**.

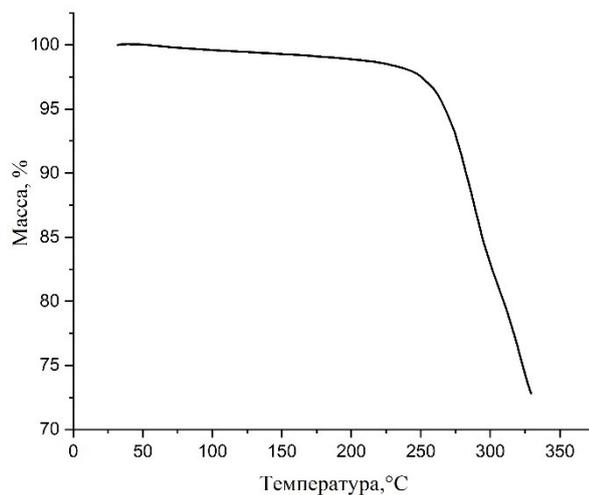


Рисунок П10. Термогравиметрическая кривая комплекса 8.

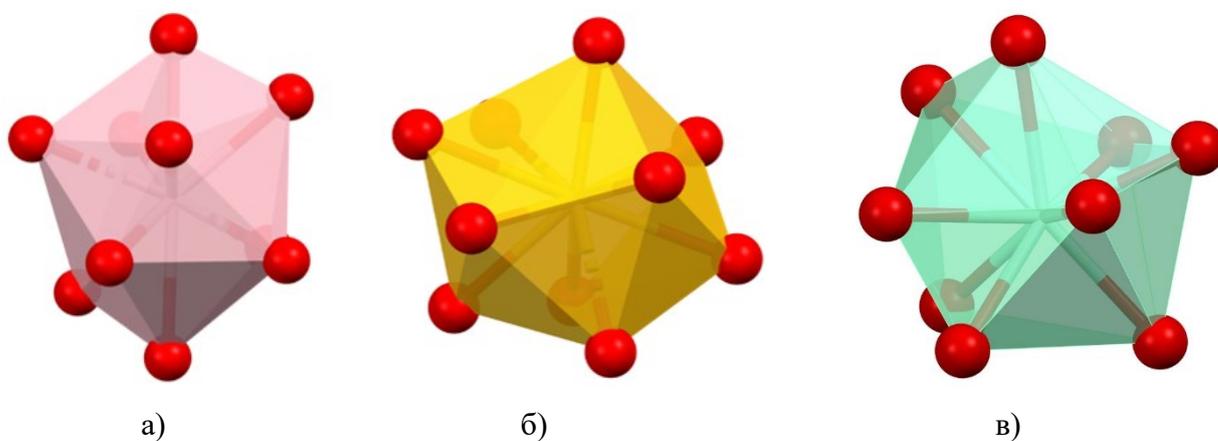


Рисунок П11. Координационный полиэдр комплексов 6-9 в виде двушпичной квадратной антипризмы (а), соединений 11-15 в виде сфенокороны (б) и комплекса 17 (в).

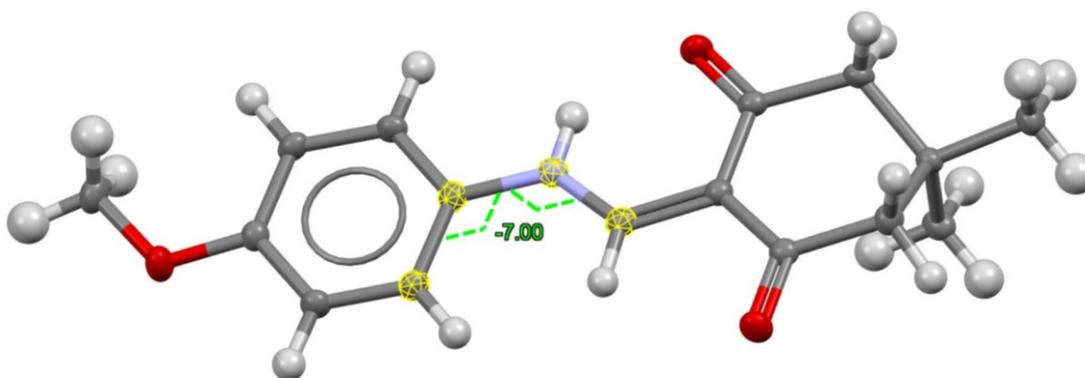
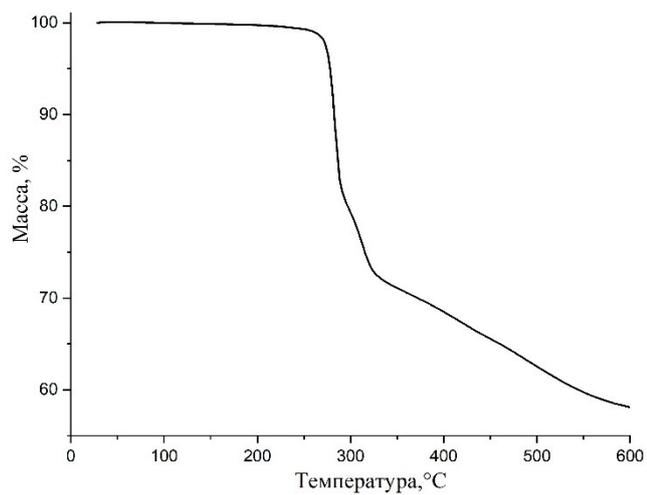
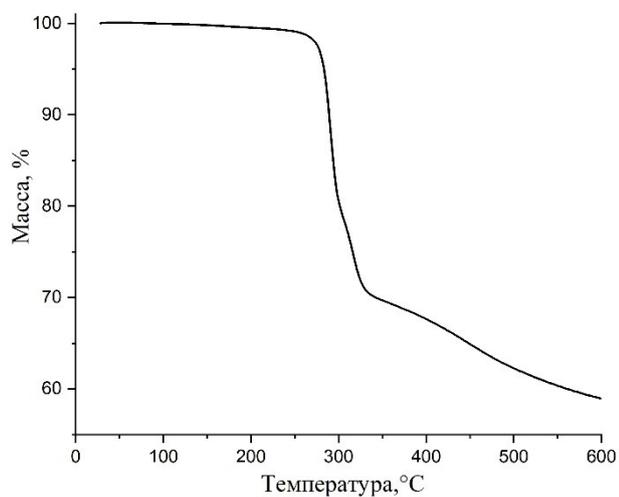
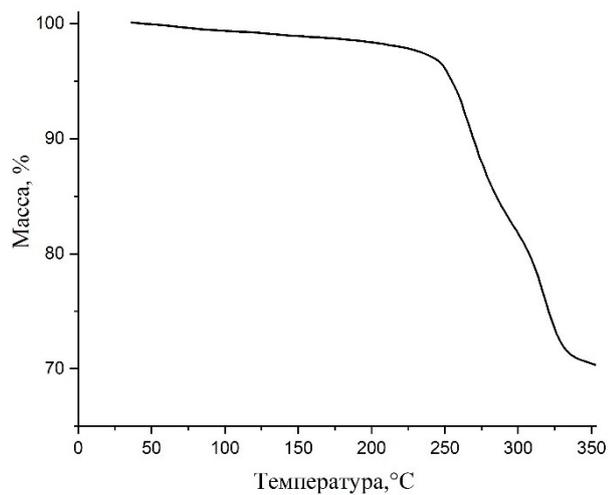


Рисунок П12. Торсионный угол $C(H)-C-N-C(H)$ (φ_T) в лиганде L^2 .

Рисунок П13. Термогравиметрическая кривая комплекса **11**.Рисунок П14. Термогравиметрическая кривая комплекса **12**.Рисунок П15. Термогравиметрическая кривая комплекса **13**.

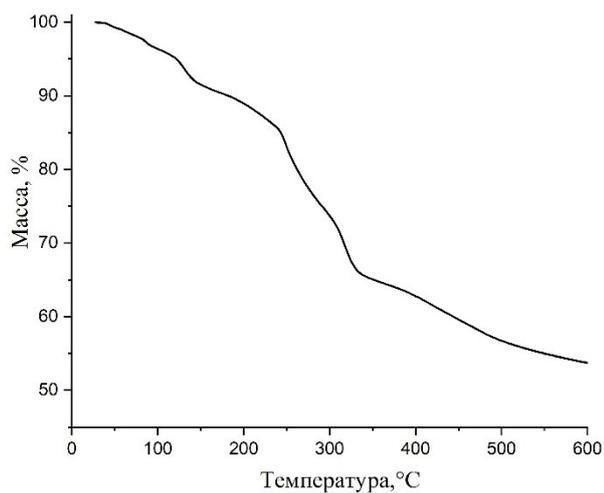


Рисунок П16. Термогравиметрическая кривая комплекса **14**.

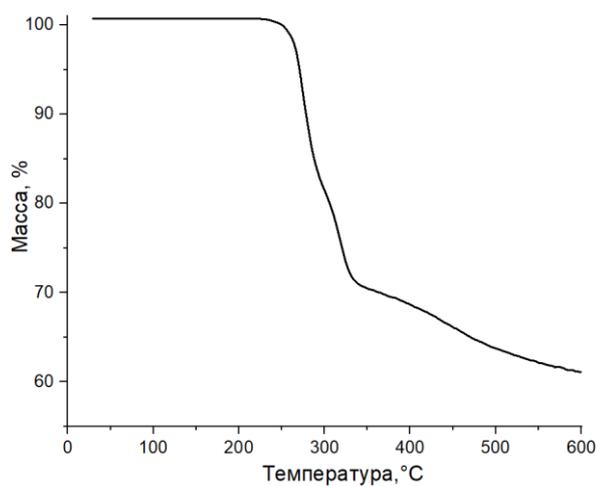


Рисунок П17. Термогравиметрическая кривая комплекса **15**.

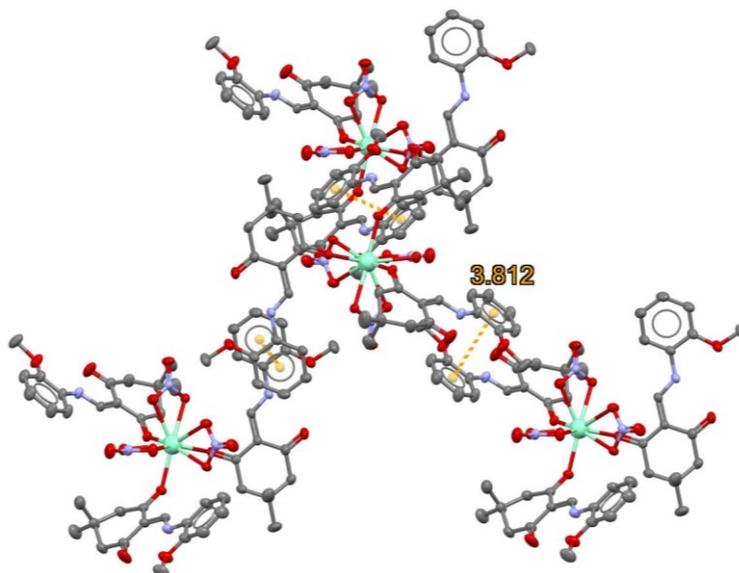


Рисунок П18. Фрагмент структуры комплекса **17** с π - π межмолекулярными взаимодействиями, обозначенными оранжевыми штриховыми линиями. Атомы водорода не показаны.

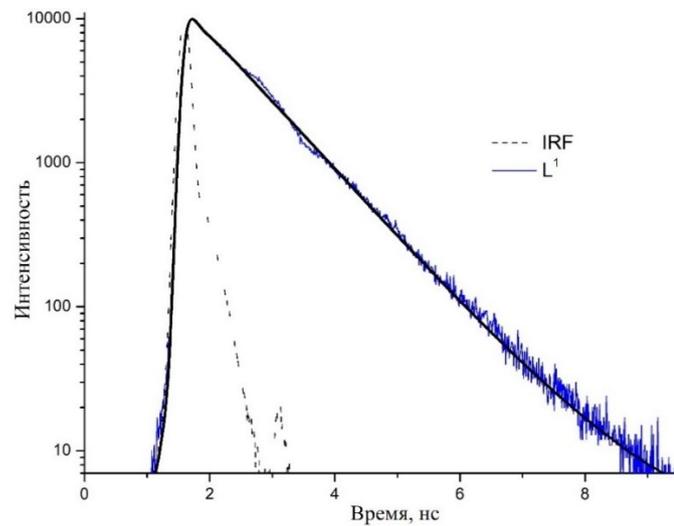


Рисунок П19. Кинетическая кривая люминесценции лиганда L^1 . Пунктирная кривая – функция отклика прибора (IRF). Длина волны возбуждения 375 нм, длина волны регистрации 450 нм. Черная линия – аппроксимация биэкспоненциальной функцией с временами 400 и 1000 пс вместе со сверткой с IRF.

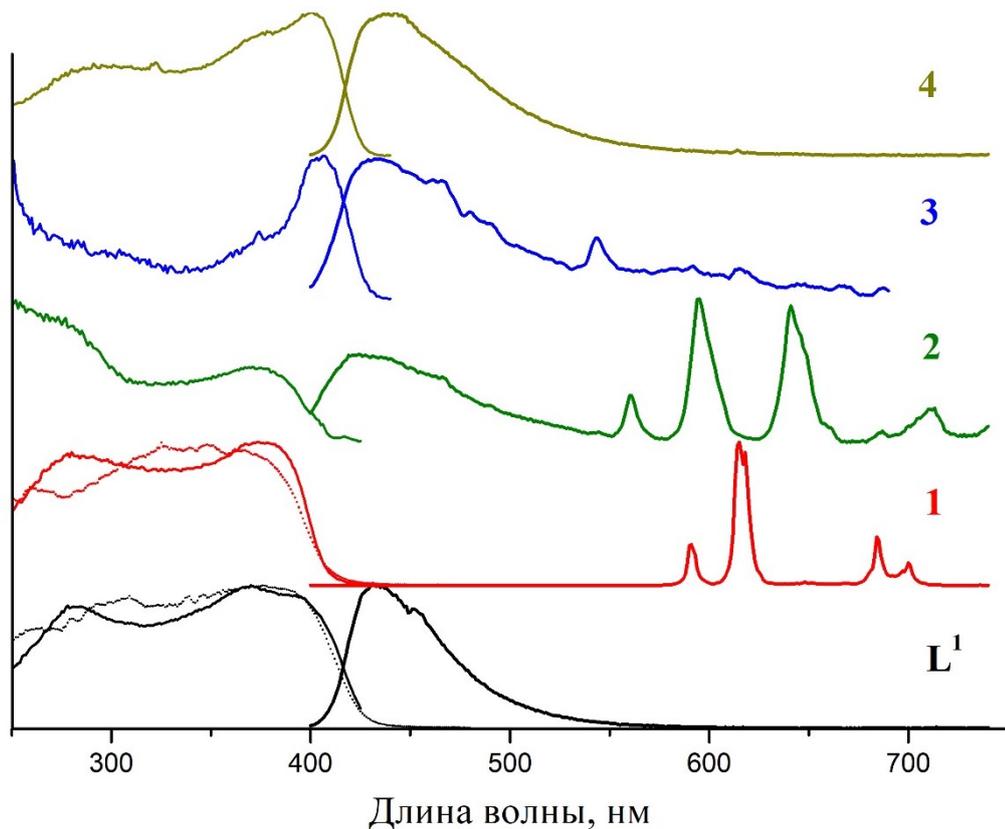


Рисунок П20. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда L^1 и комплексов **1-4**, $\lambda_{ex}=280$ нм для **3** и 375 нм для остальных соединений, $\lambda_{em}=480, 615, 600, 544, 470$ нм для L^1 и **1-4** соответственно.

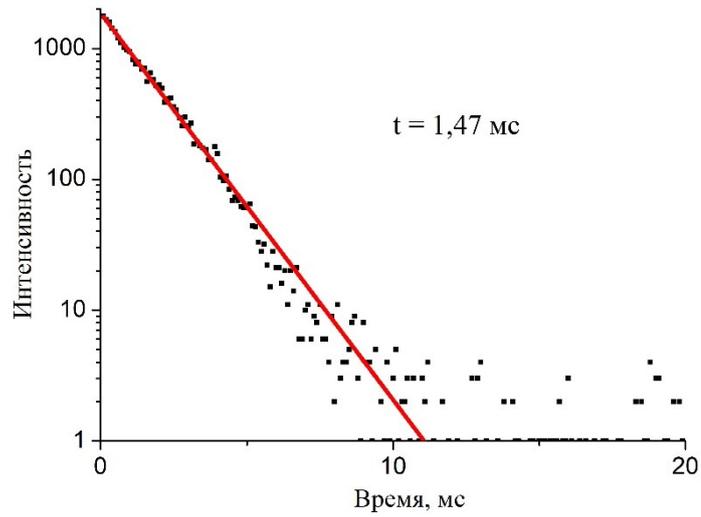


Рисунок П21. Кинетическая кривая люминесценции комплекса европия(III) **1**. Длина волны возбуждения 375 нм, длина волны регистрации 616 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 1,47 мс.

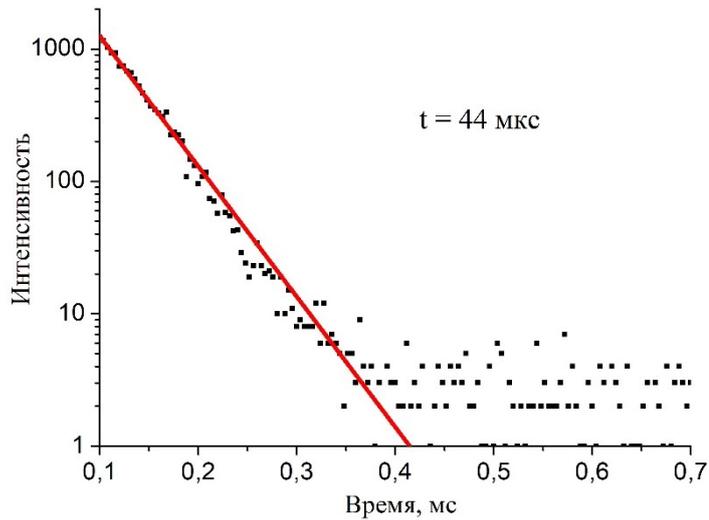


Рисунок П22. Кинетическая кривая люминесценции комплекса самария(III) **2**. Длина волны возбуждения 375 нм, длина волны регистрации 600 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 44 мкс.

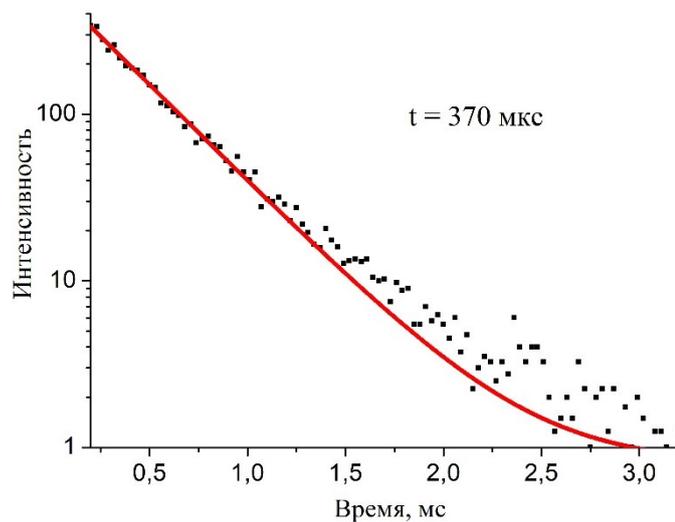


Рисунок П23. Кинетическая кривая люминесценции комплекса тербия(III) **3а**. Длина волны возбуждения 375 нм, длина волны регистрации 545 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 370 мкс.

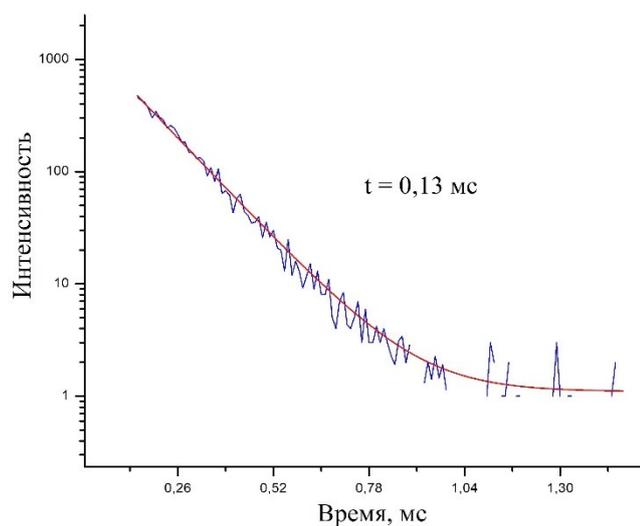


Рисунок П24. Кинетическая кривая люминесценции комплекса европия(III) **6**. Длина волны возбуждения 420 нм, длина волны регистрации 615 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 0,13 мс.

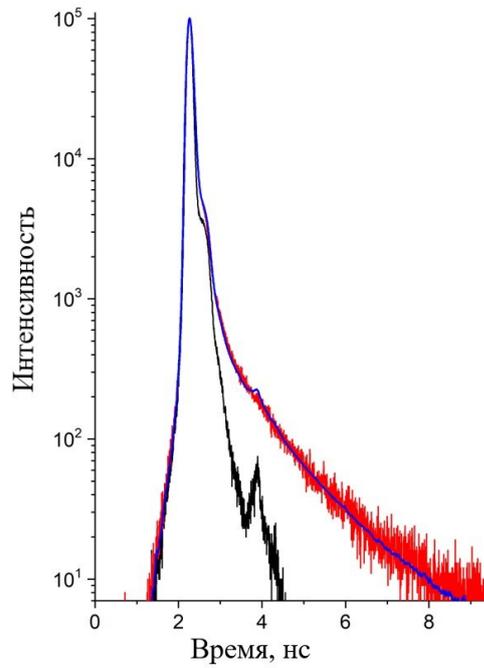


Рисунок П25. Кинетика фотолуминесценции L^3 (красная кривая) и биэкспоненциальная аппроксимация (синяя кривая) с временами жизни 40 пс (99,9%) и 1,3 нс (0,1%). Последнее время скорее всего принадлежит возможной примеси в исходном соединении. Черная кривая — функция отклика прибора. Длина волны возбуждения 375 нм, а регистрации – 460 нм.

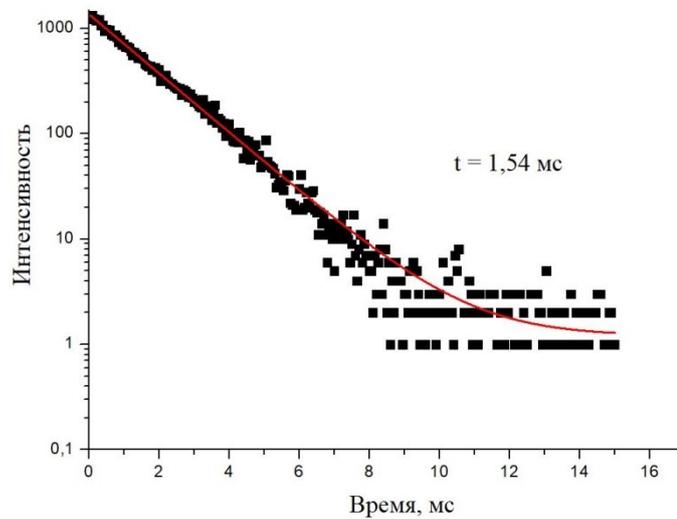


Рисунок П26. Кинетическая кривая люминесценции комплекса европия(III) **11**. Длина волны возбуждения 375 нм, длина волны регистрации 615 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 1,54 мс.

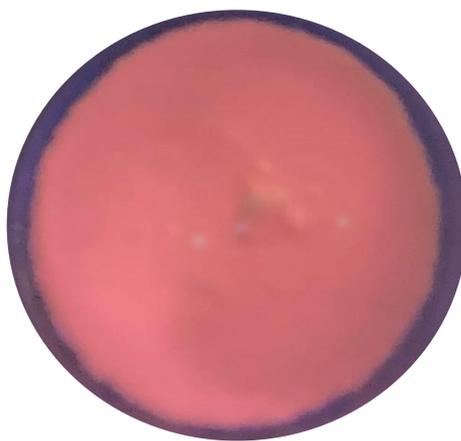


Рисунок П27. Фотолюминесценция комплекса самария(III) **17** при облучении УФ-лампой.

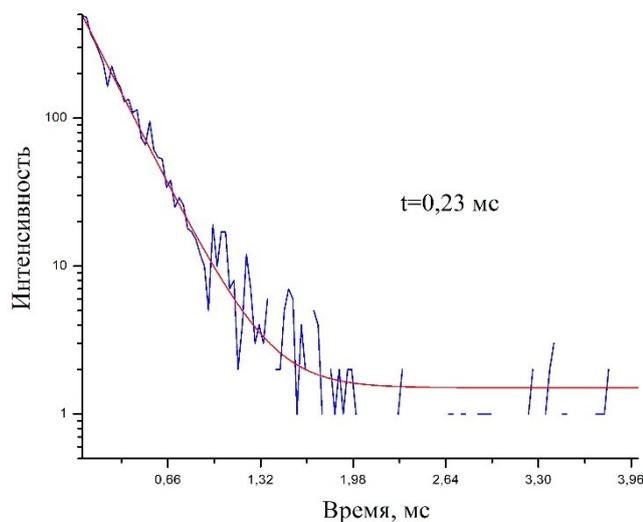


Рисунок П28. Кинетическая кривая люминесценции комплекса европия(III) **16**. Длина волны возбуждения 395 нм, длина волны регистрации 615 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 0,23 мс.

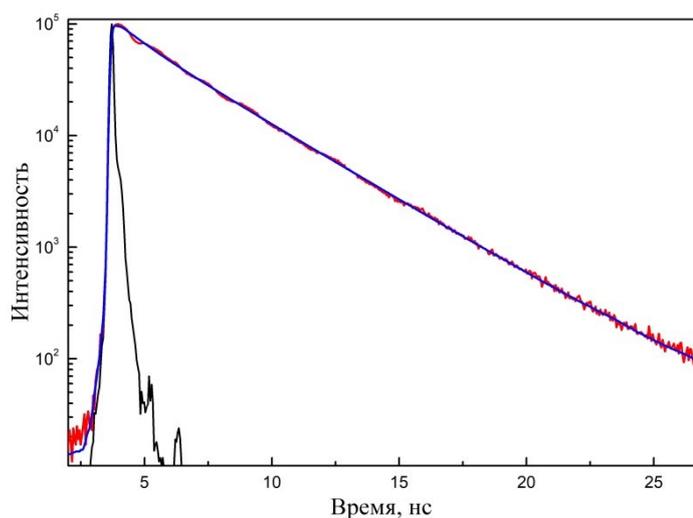


Рисунок П29. Кинетика фотолюминесценции L^5 (красная кривая) и биэкспоненциальная аппроксимация (синяя кривая) с временами жизни 3,2 нс (80%) и 1,1 нс (20%). Черная кривая — функция отклика прибора. Длина волны возбуждения 375 нм, а регистрации – 470 нм.

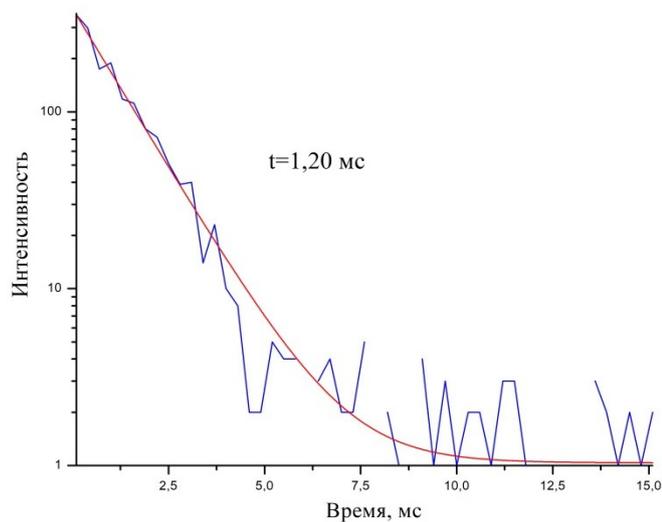


Рисунок П30. Кинетическая кривая люминесценции комплекса европия(III) **21**. Длина волны возбуждения 350 нм, длина волны регистрации 613 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 1,20 мс.

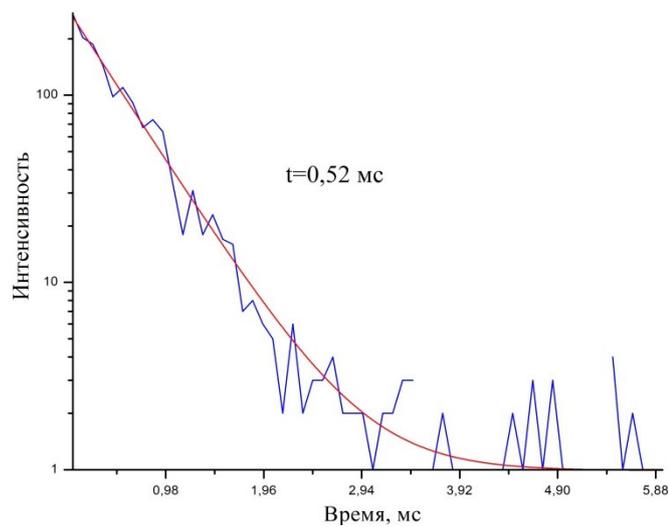


Рисунок П31. Кинетическая кривая люминесценции комплекса тербия(III) **23**. Длина волны возбуждения 280 нм, длина волны регистрации 545 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 0,52 мс.

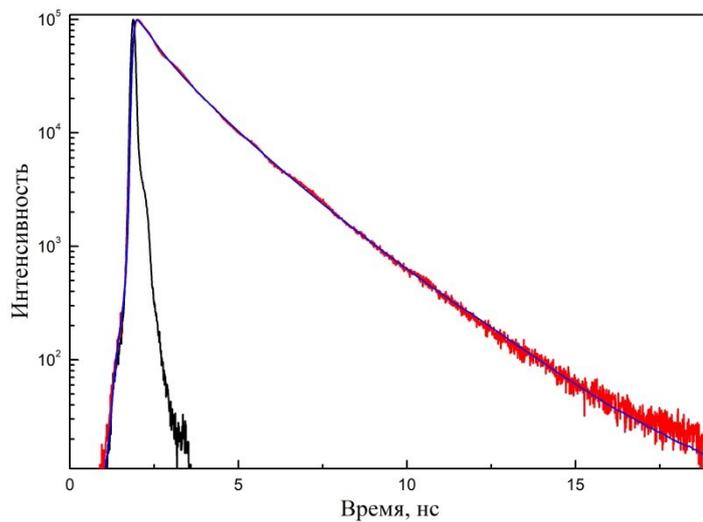


Рисунок П32. Кинетика фотолуминесценции L^6 (красная кривая) и биэкспоненциальная аппроксимация (синяя кривая) с временами жизни 0,6 нс (52%) и 1,7 нс (48%). Черная кривая — функция отклика прибора. Длина волны возбуждения 375 нм, а регистрации – 470 нм.

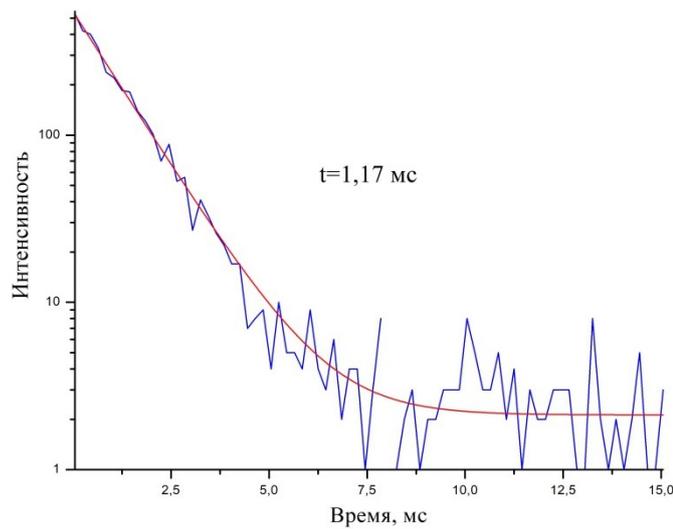


Рисунок П33. Кинетическая кривая люминесценции комплекса европия(III) **26**. Длина волны возбуждения 370 нм, длина волны регистрации 615 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 1,17 мс.

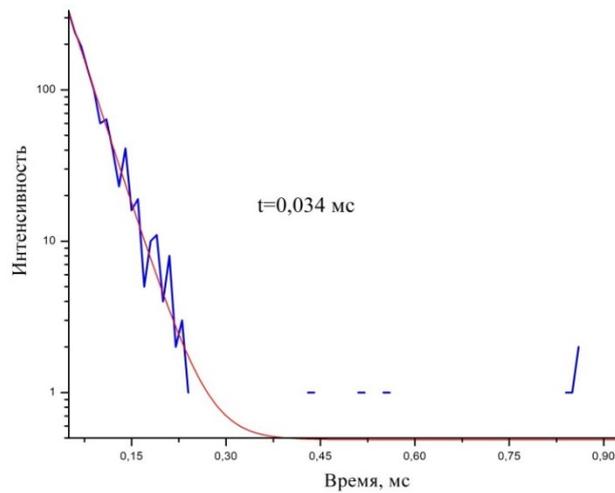


Рисунок П34. Кинетическая кривая люминесценции комплекса самария(III) **27**. Длина волны возбуждения 370 нм, длина волны регистрации 595 нм. Красная линия – аппроксимация по экспоненциальной зависимости с характерным временем 0,034 мс.

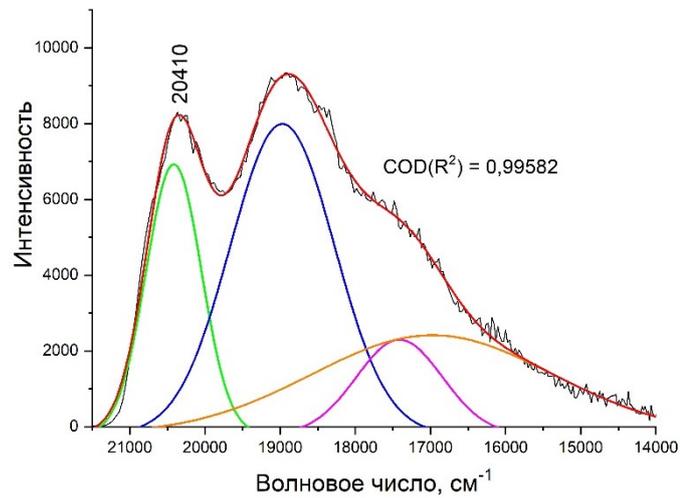


Рисунок П35. Спектр флуоресценции комплекса **5** 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.

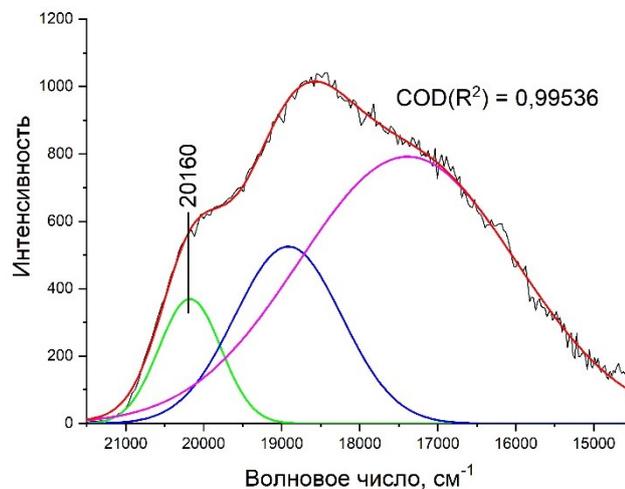


Рисунок П36. Спектр флуоресценции комплекса **15** 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.

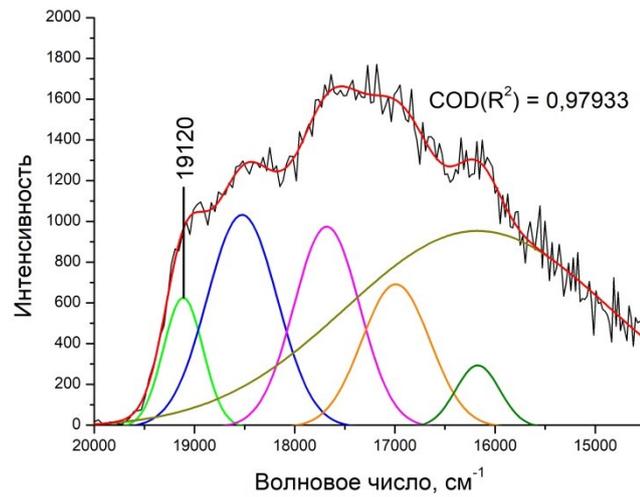


Рисунок ПЗ7. Спектр фосфоресценции комплекса **20** 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.

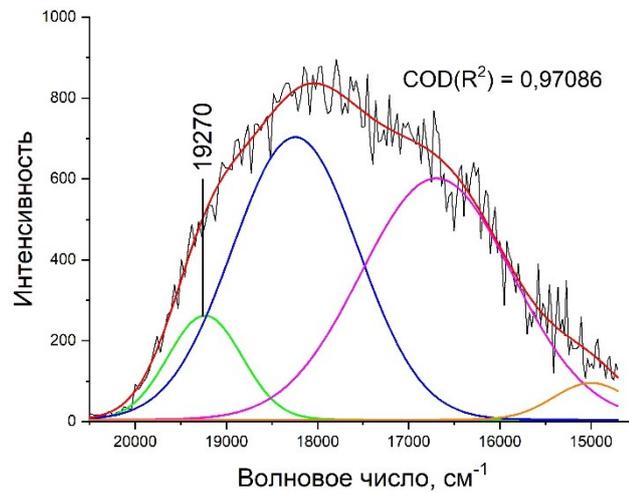


Рисунок ПЗ8. Спектр фосфоресценции комплекса **25** 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.

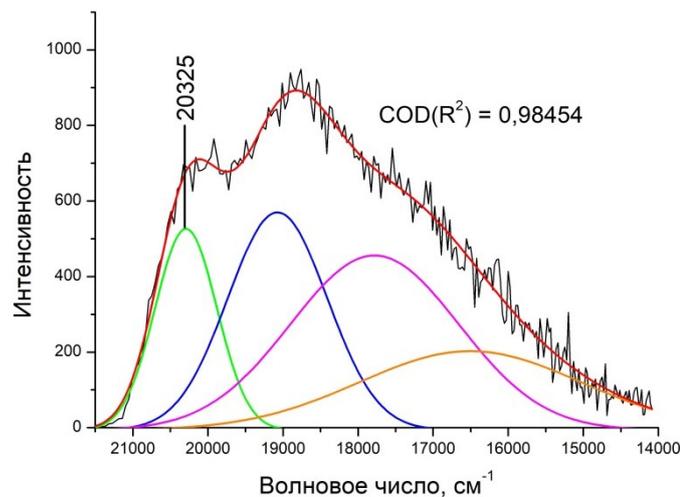


Рисунок ПЗ9. Спектр фосфоресценции комплекса **30** при 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.